



Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava



Slovenský hydrometeorologický ústav Bratislava



Slovenský vodohospodársky podnik, š.p.



Ústav hydrológie SAV Bratislava



Výskumný ústav vodného hospodárstva Bratislava

Návrh stanovenia pozad'ových koncentrácií vybraných kovov vo vodných útvaroch Slovenskej republiky

Správa

Bratislava, jún 2008

Návrh stanovenia požad'ových koncentrácií vybraných kovov vo vodných útvaroch Slovenskej republiky

Hlavní riešitelia (abecedné poradie):

RNDr. Dušan Bodiš, CSc. (ŠGÚDŠ BA)

RNDr. Jozef Kordík, PhD. (ŠGÚDŠ BA)

RNDr. Igor Slaninka, PhD. (ŠGÚDŠ BA)

Spoluriešitelia (abecedné poradie):

Mgr. Ivan Bartík (SHMÚ BA)

Ing. Mária Kobelová (SVP, š.p. OZ BA)

RNDr. Katarína Kučárová (SHMÚ BA)

RNDr. Pavla Pekárová, CSc. (ÚH SAV BA)

Ing. Adriana Shearman (VÚVH BA)

Mgr. Magdaléna Valúchová (SVP, š.p. OZ BA)

Spolupracovali (abecedné poradie):

SHMÚ BA, odbor Kvalita povrchových vôd

SVP, š.p. OZ PN, odbor vodohospodárskych laboratórií a ekológie vôd

PaeDdr. Daniel Matulík

SVP, š.p. OZ BB, odbor vodohospodárskych laboratórií a ekológie vôd

Ing. Elena Pašerbová

SVP, š.p. OZ KE, odbor vodohospodárskych laboratórií a ekológie vôd

Ing. Natália Rozdobud'ková

Gestor

MŽP SR, sekcia vôd a energetických zdrojov

Ing. Zdenka Kelnarová

Bratislava, jún 2008

Obsah

1.	ÚVOD	2
1.1.	POPIS PROJEKTU, CIEĽ A ZABEZPEČENIE RIEŠENIA ÚLOHY	2
1.2.	KRITÉRIÁ VÝBERU UKAZOVATEĽOV A ČASOVÉ OBDOBIE SPRACOVANIA VSTUPNÝCH DÁT	4
1.3.	VLASTNOSTI VYBRANÝCH KOVOV	9
2.	NÁVRH METODIKY PRE STANOVENIE POZAĎOVÝCH KONCENTRÁCIÍ	11
2.1.	SÚČASNÝ STAV POZNATKOV O STANOVENÍ POZAĎOVÝCH KONCENTRÁCIÍ PRVKOV V PRÍRODNÝCH MÉDIÁCH	11
2.2.	KONCEPČNÝ MODEL	16
2.2.1	Obsah vybraných stopových prvkov v snehovej pokrývke (zrážkach)	17
2.2.2	Pozad'ové obsahy prvkov v pôdach Slovenska	19
2.2.3	Obsahy prvkov v horninovom prostredí	20
2.2.4	Podzemná voda	43
2.3.	PRINCÍPY STANOVENIA POZAĎOVÝCH KONCENTRÁCIÍ	50
3.	STANOVENIE POZAĎOVÝCH KONCENTRÁCIÍ VYBRANÝCH KOVOV PRE VODNÉ ÚTVARY NA SLOVENSKU	59
3.1.	PRÁVA A ZJEDNOTENIE ZDROJOVÝCH ÚDAJOV	59
3.1.1	Národná databáza a databáza SVP, š.p.	59
3.1.2	Databáza ŠGÚDŠ	67
3.2.	CHEMICKÉ ANALÝZY	69
3.3.	ANALÝZA VÝSLEDKOV ŠTATISTICKÉHO SPRACOVANIA VYBRANÝCH KOVOV	82
3.4.	POZAĎOVÉ KONCENTRÁCIE VYBRANÝCH KOVOV VO VODNÝCH ÚTVAROK SR	84
3.4.1	Hliník	84
3.4.2	Arzén	86
3.4.3	Kadmium	87
3.4.4	Chróom	90
3.4.5	Meď	92
3.4.6	Ortuť	94
3.4.7	Nikel	94
3.4.8	Olovo	96
3.4.9	Zinok	98
4.	ZÁVER, NEISTOTY A ODPORÚČANIA	101
5.	LITERATÚRA	106

Zoznam príloh:

Príloha 1: Výsledky štatistického spracovania povrchových vôd z údajov národného monitoringu a z databázy ŠGÚDŠ – údaje štruktúrované podľa geologickej stavby Slovenska a častkových a hlavných povodí na území Slovenska

Príloha 2: Návrh pozad'ových koncentrácií vybraných kovov pre vodné útvary Slovenska – tabuľková príloha

Príloha 3: Návrh pozad'ových koncentrácií vybraných kovov pre vodné útvary Slovenska – mapová príloha

Zoznam tabuliek

Tab. 1.1 Zoznam prioritných látok a ďalších znečisťujúcich látok	5
Tab. 1.2 Parciálny zoznam 26 nebezpečných látok relevantných pre SR, ktoré dopĺňajú zoznam ostatných 33 prioritných látok.....	7
Tab. 1.3 Navrhované environmentálne normy kvality pre ťažké kovy zo zoznamu prioritných látok a nebezpečných látok relevantných pre SR.....	7
Tab. 2.1 Základné štatistické parametre obsahu ťažkých kovov v snehovej pokrývke Slovenska (údaje sú uvedené v mg.l^{-1} , mínusové hodnoty reprezentujú medzu stanovenia).....	18
Tab. 2.2 Pozad'ové koncentrácie obsahov prvkov v hlavných pôdnych jednotkách Slovenska – pôdny horizont C (Čurlík – Šefčík, 1999).....	19
Tab. 2.3 Priemerné hodnoty obsahov magmatických a vulkanických hornín (spracované na základe údajov Marsina et al., 1999).....	23
Tab. 2.4 Priemerné hodnoty obsahov sedimentárnych a metamorfovaných hornín (spracované na základe údajov Marsina et al., 1999)	26
Tab. 2.5 Priemerné hodnoty obsahov vybraných prvkov pre detailné litogeochemické členenie (spracované na základe údajov Marsina et al., 1999)	29
Tab. 2.6 Charakteristika chemického zloženia podzemných vôd hydrogeologických masívov Slovenska	48
Tab. 2.7 Vstup z aplikácie v počtu požadovaných štatistických parametrov – príklad pre dve monitorovacie lokality (údaje sú uvedené v $\mu\text{g.l}^{-1}$)	55
Tab. 2.8 Prehľad podielu vodných útvarov s existujúcimi informáciami o distribúcii stopových prvkov v povrchových tokoch.....	57
Tab. 3.1 Zoznam regiónov spracovaných v rámci zostavovania súborov máp geofaktorov životného prostredia a uložených v archíve Geofondu ŠGÚDŠ.....	68
Tab. 3.2 Analytické metódy vhodné na stanovenie vybraných stopových prvkov vo vodách	70
Tab. 3.3 Základné štatistické parametre vybraných stopových prvkov z údajov národného monitoringu.....	83
Tab. 3.4 Základné štatistické parametre vybraných stopových prvkov z údajov databázy ŠGÚDŠ.....	84

Zoznam obrázkov

Obr. 2.1 Konceptný model	17
Obr. 2.2 Monitorovacia sieť zimných zrážok	18
Obr. 2.3 Obsah Al_2O_3 v horninovom prostredí Slovenska	34
Obr. 2.4 Obsah arzénu v horninovom prostredí a v skyt zrudnenia na Slovensku	35
Obr. 2.5 Obsah kadmia v horninovom prostredí a v skyt zrudnenia na Slovensku	36
Obr. 2.6 Obsah chrómu v horninovom prostredí Slovenska	37
Obr. 2.7 Obsah medi v horninovom prostredí a v skyt zrudnenia na Slovensku	38
Obr. 2.8 Obsah ortuti v horninovom prostredí a v skyt zrudnenia na Slovensku	39
Obr. 2.9 Obsah niklu v horninovom prostredí a v skyt zrudnenia na Slovensku	40
Obr. 2.10 Obsah olova v horninovom prostredí a v skyt zrudnenia na Slovensku	41
Obr. 2.11 Obsah zinku v horninovom prostredí a v skyt zrudnenia na Slovensku	42
Obr. 2.12 Vlastný prístup a metodika stanovenia požadovaných koncentrácií	51
Obr. 2.13 Príklad pracovného okna generovania čiastkového povodia k vodnému útvaru	56
Obr. 2.14 Príklad tematickej mapy požadovaných koncentrácií vypočítaných pomocou pravidla medián + 2MAD pre jednotlivé vodné útvary	56
Obr. 3.1 Ukážka dátového vstupu z OAV databázy – povodie Moravy	60
Obr. 3.2 Ukážka pretransformovaného súboru .txt do .xls – povodie Dunaja	61
Obr. 3.3 Ukážka zo zoznamu vodných útvarov (Matok, máj 2007)	62
Obr. 3.4 Prepojenie vodných útvarov a odberových miest – povodie Dunaja	63
Obr. 3.5 Súradnice odberových miest - zoznam – Povodie Dunaja a Moravy	64
Obr. 3.6 Príklad databázového okna v prostredí programu MS Access pre povodie Dunaj	66
Obr. 3.7 Štruktúra databázy v prostredí programu MS Access pre povodie Dunaj	67
Obr. 3.8 Situácia odberových miest povrchových vôd v rámci zostavovania máp geologických faktorov životného prostredia	69
Obr. 3.9 Zhodnotenie vplyvu filtrácie na množstvo hliníka a jeho zlúčenín v povrchových vodách (údaje pre Dunaj a jeho ľavostranné prítoky na území Slovenskej republiky za obdobie január 2003 až december 2006)	77
Obr. 3.10 Zhodnotenie vplyvu filtrácie na množstvo arzénu a jeho zlúčenín v povrchových vodách (údaje pre Dunaj a jeho ľavostranné prítoky na území Slovenskej republiky za obdobie január 2003 až december 2006) – hodnoty 0% na osi y zodpovedajú hodnotám pod medzou stanovenia, vo v počtoch boli hodnoty pod medzou stanovenia nahradené polovičnou hodnotou medze stanovenia	77
Obr. 3.11 Zhodnotenie vplyvu filtrácie na množstvo kadmia a jeho zlúčenín v povrchových vodách (údaje pre Dunaj a jeho ľavostranné prítoky na území Slovenskej republiky za obdobie január 2003 až december 2006) – hodnoty 0% na osi y zodpovedajú hodnotám pod medzou stanovenia, vo v počtoch boli hodnoty pod medzou stanovenia nahradené polovičnou hodnotou medze stanovenia	78
Obr. 3.12 Zhodnotenie vplyvu filtrácie na množstvo chrómu a jeho zlúčenín v povrchových vodách (údaje pre Dunaj a jeho ľavostranné prítoky na území Slovenskej republiky za obdobie január	

2003 až december 2006) – hodnoty 0% na osi y zodpovedajú hodnotám pod medzou stanovenia, vo v počtoch boli hodnoty pod medzou stanovenia nahradené polovičnou hodnotou medze stanovenia	78
Obr. 3.13 Zhodnotenie vplyvu filtrácie na množstvo medi a jej zlúčenín v povrchov ch vodách (údaje pre Dunaj a jeho ľavostranné prítoky na území Slovenskej republiky za obdobie január 2003 až december 2006) – hodnoty 0% na osi y zodpovedajú hodnotám pod medzou stanovenia, vo v počtoch boli hodnoty pod medzou stanovenia nahradené polovičnou hodnotou medze stanovenia	79
Obr. 3.14 Zhodnotenie vplyvu filtrácie na množstvo niklu a jeho zlúčenín v povrchov ch vodách (údaje pre Dunaj a jeho ľavostranné prítoky na území Slovenskej republiky za obdobie január 2003 až december 2006) – hodnoty 0% na osi y zodpovedajú hodnotám pod medzou stanovenia, vo v počtoch boli hodnoty pod medzou stanovenia nahradené polovičnou hodnotou medze stanovenia	79
Obr. 3.15 Zhodnotenie vplyvu filtrácie na množstvo olova a jeho zlúčenín v povrchov ch vodách (údaje pre Dunaj a jeho ľavostranné prítoky na území Slovenskej republiky za obdobie január 2003 až december 2006) – hodnoty 0% na osi y zodpovedajú hodnotám pod medzou stanovenia, vo v počtoch boli hodnoty pod medzou stanovenia nahradené polovičnou hodnotou medze stanovenia	80
Obr. 3.16 Zhodnotenie vplyvu filtrácie na množstvo zinku a jeho zlúčenín v povrchov ch vodách (údaje pre Dunaj a jeho ľavostranné prítoky na území Slovenskej republiky za obdobie január 2003 až december 2006) – hodnoty 0% na osi y zodpovedajú hodnotám pod medzou stanovenia, vo v počtoch boli hodnoty pod medzou stanovenia nahradené polovičnou hodnotou medze stanovenia	80
Obr. 3.17 Zhodnotenie vplyvu filtrácie na množstvo ortuti a jej zlúčenín v povrchov ch vodách (údaje pre Dunaj a jeho ľavostranné prítoky na území Slovenskej republiky za obdobie január 2003 až december 2006) – hodnoty 0% na osi y zodpovedajú hodnotám pod medzou stanovenia, vo v počtoch boli hodnoty pod medzou stanovenia nahradené polovičnou hodnotou medze stanovenia	81
Obr. 3.18 Štatistické spracovanie údajov pre ortuť a jej zlúčeniny v povrchov ch vodách pred a po filtrácii (údaje pre Dunaj a jeho ľavostranné prítoky na území Slovenskej republiky v roku 2008)	81
Obr. 3.19 Pozad'ové koncentrácie hliníka pre vodné útvary Slovenska	85
Obr. 3.20 Oblasť Jasenia s najv raznejšími anomálnymi prírodn mi obsahmi arzénu v povrchov ch tokoch Slovenska	86
Obr. 3.21 Pozad'ové koncentrácie arzénu pre vodné útvary Slovenska.....	88
Obr. 3.22 Pozad'ové koncentrácie kadmia pre vodné útvary Slovenska.....	89
Obr. 3.23 Pozad'ové koncentrácie chrómu pre vodné útvary Slovenska	91
Obr. 3.24 Pozad'ové koncentrácie medi pre vodné útvary Slovenska	93
Obr. 3.25 Pozad'ové koncentrácie ortuti pre vodné útvary Slovenska.....	95
Obr. 3.26 Pozad'ové koncentrácie niklu pre vodné útvary Slovenska	97
Obr. 3.27 Pozad'ové koncentrácie olova pre vodné útvary Slovenska	98
Obr. 3.28 Pozad'ové koncentrácie zinku pre vodné útvary Slovenska	100
Obr. 4.1 Schéma stanovenia pozad'ov ch koncentrácií	103
Obr. 4.2 Schematická mapa distribúcie kumulovan ch najvyšších pozad'ov ch koncentrácií	104

Zoznam použitých skratiek

AAS – atómová absorpčná spektrometria

AWB – umel vodn útvar (artificial water body)

CPE – extrakcia do bodu zákalu

CV-AFS – atómová fluorescenčná spektrometria -technika generovania studen ch pár

EC DG Environment - Generálne riaditeľstvo pre životné prostredie Európskej komisie

EQS (ENK) – environmentálna norma kvality

FAO – Organizácia pre potraviny a poľnohospodárstvo

GF-AAS – atómová absorpčná spektrometria s atomizáciou v grafitovej piecke

GIS – geografick informačn systém

HG-AAS – atómová absorpčná spektrometria-technika generovania hydridov

HMWB – v razne zmenen vodn útvar (heavily modified water body)

ICP-AES – atómová emisná spektroskopia s indukčne viazanou plazmou

ICP-MS – hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou

IUPAC – medzinárodná organizácia pre čistú a aplikovanú chémiu

LOD – medza dôkazu

LOQ – medza stanovenia (kvantifikácie)

MAD – absolútna odch lka mediánu

NEC – nové evidenčné číslo

RSV - Rámcová smernica o vode

SPE – extrakciou tuhous fázou

STN EN ISO – Slovenská technická norma (Európska norma, norma Medzinárodnej organizácie pre normalizáciu)

USEPA – Agentúra pre životné prostredie USA

ÚPV – útvar podzemnej vody

VN – vodná nádrž

VÚ – vodn útvar

WHO – Svetová zdravotnícka organizácia

1. Úvod

Stanovenie požadov ch koncentrácií vybran ch ťažk ch kovov pre vodné útvary (VÚ) Slovenska je nevyhnutn m podkladom pre ďalší postup implementácie Rámcovej smernici o vode (RSV) v špecifick ch podmienkach Slovenska. Od ich obsahu prakticky závisí hodnotenie ekologického a chemického stavu povrchovej vody. V neposlednom rade má stanovenie požadov ch hodnôt priamy vzťah aj k plánu manažmentu povodí a opatreniam na dosiahnutie dobrého stavu.

Na Slovensku nie je doposiaľ vypracovaná metodika pre stanovenie požadov ch hodnôt v podmienkach jednotliv ch vodn ch útvarov, a preto ju bolo v rámci projektu potrebné vypracovať. Metodicky sa jedná o veľmi náročné spracovanie množstva prístupov, ktoré sa vo svete používajú a transformovať ich pre podmienky SR. V prípade stopov ch prvkov je situácia ešte zložitejšia, pretože sa ich analyticky zistené obsahy v mnoh ch prípadoch pohybujú v hodnotách medzn ch limitov a bolo nutné zapracovať aj metodiku hodnotenia cenzorovan ch súborov dát.

1.1. Popis projektu, cieľ a zabezpečenie riešenia úlohy

Požiadavka na zaradenie úlohy „Stanovenie požadov ch koncentrácií vybran ch kovov vo vodn ch útvaroch Slovenskej republiky“ do plánu hlavn ch úloh MŽP SR, sekcia vôd a energetick ch zdrojov vyplynula z riešenia Metodiky pre odvodenie referenčn ch podmienok a klasifikačn ch schém pre hodnotenie ekologického stavu povrchov ch vôd, časť fyzikálno –chemické prvky kvality (SHMÚ, SAV, SAŽP, VÚVH: Metodika pre odvodenie referenčn ch podmienok a klasifikačn ch schém pre hodnotenie ekologického stavu povrchov ch vôd, júl 2007).

Úloha bola zaradená ako vedecko-v skumná do plánu hlavn ch úloh MŽP SR do druhého polroka 2007 a bola riešená v rámci úlohy SHMÚ pod číslom 3221-00 „Implementácia rámcovej smernice o vode - klasifikácia povrchov ch vôd a referenčné podmienky“.

Na rok 2008 bola úloha naplánovaná ako samostatná úloha a bola zaradená do plánu hlavn ch úloh MŽP SR, sekcia vôd a energetick ch zdrojov v rámci pracovnej skupiny 2.3 „Hodnotenie stavu vôd“. Hlavn m koordinátorom úlohy bol RNDr. Bodiš, CSc. (ŠGÚDŠ).

Po všetk ch administratívnych záležitostiach, kontaktovaní predpokladan ch riešiteľov, dohodnutí spolupráce sa odborná práca na úlohe rozbehla v septembri 2007.

Na úlohe participovali doleuvedené inštitúcie v abecednom poradí, ktoré sú zastúpené koordinátormi za jednotlivé inštitúcie:

Inštitúcia	Meno a priezvisko	Funkcia
SHMÚ	RNDr. Katarína Kučárová	Koordinátor za SHMÚ
SVP, š.p.	Mgr. Magdaléna Valúchová	Koordinátor za SVP, š.p.
ŠGÚDŠ	RNDr. Dušan Bodiš, CSc.	Koordinátor za ŠGÚDŠ, vedúci projektu
UH SAV	RNDr. Pavla Pekárová, CSc.	Koordinátor za UH SAV
VÚVH	Ing. Adriana Shearman, CSc.	Koordinátor za VÚVH

Gestor úlohy za MŽPSR, sekcia vôd a energetick ch zdrojov bola Ing. Zdenka Kelnarová.

Riešenie úlohy bolo naplánované na obdobie IX.2007-V.2008. V roku 2007 sa riešenie úlohy realizovalo na pilotnom povodí Dunaja a Moravy, v roku 2008 bolo rozšírené na ostatné povodia v Slovenskej republike.

Postup a realizácia prác boli navrhnuté v dvoch etapách. V rámci prvej etapy boli realizované predovšetk m nasledovné práce:

- rešerš informácií,
- anal za údajov o obsahoch vybran ch kovov v povrchov ch vodách a zvolenie prístupov k stanoveniu požadov ch koncentrácií,

- charakteristika základných typov geologického prostredia SR, ich chemické zloženie a možný vplyv na kvalitu vody povrchových tokov,
- popis procesov a chemických charakteristík ovplyvňujúcich potenciálny prestup jednotlivých zložiek z horninového prostredia do vôd,
- výber a popis niektorých ukazovateľov chemického zloženia vôd vyplývajúcich na uvoľňovanie niektorých prvkov z hornín do vôd,
- výber hodnotených prvkov a príklad štatistického prístupu stanovenia požadovaných koncentrácií,
- spracovanie dátových podkladov pre pilotné územie povodia Dunaja a Moravy,
- príprava zdrojových údajov,
- vodné útvary Slovenskej republiky,
- GIS vrstva vodných útvarov.

Druhá etapa bola zameraná na:

- prípravu a verifikáciu vstupných údajov – pokračovanie (zdroje údajov: monitoring kvality povrchových vôd, údaje z SVP a analýzy získané v rámci projektu spracovávaní súboru máp geofaktorov životného prostredia – ŠGÚDŠ),
- stanovenie požadovaných koncentrácií pre oficiálne určených 1742 vodných útvarov Slovenska,
- odborná recenzia a odôvodnenie stanovených požadovaných koncentrácií,
- konečné stanovenie požadovaných koncentrácií (stanovenie a odôvodnenie jednej požadovanej koncentrácie pre viac vodných útvarov s podobnými hodnotami a pod.).

Podmienky vstupných údajov boli nastavené tak, aby vychádzali zo súčasného stavu a boli interpretovateľné pre celé územie Slovenska.

Cieľom úlohy okrem samotného stanovenia požadovaných koncentrácií ťažkých kovov pre vodné útvary SR bolo sumarizovať všetky dostupné informácie súvisiace s obsahom prvkov v povrchovej vode so zameraním sa na potenciálne prírodné zdroje a s vylúčením potenciálnych antropogénnych zdrojov.

Ciele vyplývajú z definície požadovanej koncentrácie, ktorá pre účely tejto práce bola formulovaná nasledovne „Požadovaná koncentrácia je priestorovo a časovo charakteristický rozsah (interval) koncentrácie látky v povrchovej vode, ktorú nezahŕňa (resp. iba minimálne zahŕňa) pozitívne ani negatívne antropogénne vplyvy“. Pre účely hodnotenia povrchových vôd požadovaná koncentrácia predstavuje hodnotu maxima horného intervalu z hodnotenia vstupného súboru údajov. Ciele vyplývajú aj z úvahy, že výsledky komplexného spracovania by mali slúžiť ako základ pre ďalšie spracovania a interpretácie v budúcnosti, keďže práca obdobného charakteru na Slovensku doposiaľ riešená nebola. Prvotné vstupné údaje boli prehodnotené z hľadiska minimálneho antropogénneho vplyvu a naopak maximálneho vplyvu prírodných faktorov ako geologické prostredie, mineralizované a rudné zóny, chemické zloženie riečnych sedimentov, čím vznikla nová databáza údajov, ktoré slúžili na hodnotenie požadovaných koncentrácií vybraných prvkov v povrchovej vode.

Splnenie vyššie uvedeného cieľa, teda odvodenie koncentrácií ťažkých kovov pre vodné útvary povrchových vôd je súčasťou základných aktivít členských krajín vychádzajúcich z požiadaviek RSV, určiť pre každú vodnú útvár ekologický stav/potenciál a chemický stav a dosiahnuť, aby do určeného času (do roku 2015) bol dosiahnut dobrý stav vôd vo vodných útvaroch. Má sa teda dosiahnuť stav, keď ekologický a chemický stav vodných útvarov je dobrý. V rizikových vodných útvaroch, teda tam, kde je reálne ohrozenie dosiahnutia cieľa, ktorým je dobrý stav vôd v roku 2015 je pre dosiahnutie dobrého stavu nevyhnutné navrhnuť a zrealizovať súbor základných opatrení a ak tieto nebudú dostatočne účinné aj doplnkových opatrení.

Cieľom odvodu pozadov ch koncentrácií je teda reálne oddelenie zjavného antropogénneho prídavku znečistenia povrchov ch vôd vodn ch útvarov pochádzajúceho zo zdrojov znečistenia vôd od prírodn ch hodnôt, ktoré sa v t chto vodách prirodzene a dlhodobo vyskytujú a nie je možné a ani ekonomicky akceptovateľné či technicky realizovateľné ich zníženie. Pre prv „Plán manažmentu povodí“ bude definícia pozadovej koncentrácie akceptovať ako pozadové koncentrácie aj hodnoty s minimálnym zahrnutím pozitívnych alebo negatívnych antropogénnych vplyvov podľa vyššie uvedenej definície.

Aj tzv. zjavne neovplyvnená lokalita, určená napr. za referenčnú nie je neovplyvnená, pretože atmosférick spád či kyslé zrážky nepoznajú hranice lokalít a ovplyvňujú plošne všetky, teda tie „čisté“ i tie dotknuté ľudskou činnosťou. Aj podľa literatúry určit podiel obsahu ťažk ch kovov aj v tzv. nenarušen ch oblastiach pochádza zo spaľovania fosílnych palív a zo vzdušného prenosu emisií. Aj napr. banská činnosť (a jej vplyvy na životné prostredie), ktorá prebiehala stáročia (napr. oblasť Kremnice, B. Štiavnice, Spišsko-gemerského Rudohoria apod.), ktorá otvorila cestu obohacovania vôd niektor mi ťažk mi kovmi, a zároveň po stáročia umožňovala ukladanie t chto kovov v sedimentoch a predstavuje starú záťaž, sa za obdobie vyhradené pre realizáciu opatrení vypl vajúcich z prvého plánovacieho obdobia nedá riešiť (ak sa vôbec niekedy riešiť bude a ak sa vôbec riešiť bude dať). Teda takéto faktory sa musia premietnuť do odvodu pozadov ch koncentrácií ťažk ch kovov. Ťažko by sme hľadali do roku 2015 opatrenia, prostriedky a spôsoby, ako eliminovať vplyv tak chto a podobn ch „environmentálnych záťaží“. Preto budú musieť byť pozadové koncentrácie v lokalitách s banskou činnosťou iné a prirodzene vyššie, zohľadňujúce zrudnenie.

Je nevyhnutné zdôrazniť, že neuplatnenie pozadov ch koncentrácií ťažk ch kovov pri hodnotení ekologického a chemického stavu vôd by vo veľkom počte vodn ch útvarov viedlo pravdepodobne k nesplneniu hlavného cieľa podľa RSV – dosiahnuť dobr stav vôd aj tam, kde by sa reálne uskutočnili opatrenia na anulovanie zrejme antropogénneho vplyvu.

1.2. Kritériá výberu ukazovateľov a časové obdobie spracovania vstupných dát

Kritérium č.1

Rozhodnut m Európskeho parlamentu a Rady č.2455/2001/ES z 20. novembra 2001 bol ustanovený zoznam špecifických znečisťujúcich látok - prioritných látok v oblasti vodnej politiky (tab. 1.1). Vyhodnotenie obsahu prioritných látok vo vodách vodných útvarov povrchových vôd je súčasťou vyhodnotenia chemického stavu vôd. Zoznam prioritných látok doplnil smernicu 200/60/ES (RSV) ako pr loha X a ustanovil prvý zoznam 33 látok alebo skup n látok prioritného významu, pre ktoré sa prednostne musia prijať opatrenia na úrovni Spoločenstva. Medzi týmito prioritnými látkami boli niektoré látky určené ako prioritne nebezpečné látky, pre ktoré by členské štáty mali zaviesť opatrenia s cieľom zastaviť alebo postupne ukončiť emisie, vypúšťania a úniky. Pr loha V 1.2.1 RSV rozdeľuje špecifické znečisťujúce látky na syntetické a nesyntetické. Súčasťou zoznamu prioritných látok sú štyri nesyntetické látky - ťažké kovy. Sú to kadmium, ortuť, olovo, nikel a ich zlúčeniny.

Členské štáty majú monitorovan m stavu vody v súlade s článkom 8 smernice 2000/60/ES zabezpečiť analýzu dlhodobých trendov koncentrácií tých prioritných látok, ktoré majú tendenciu akumulovať sa v sedimente a/alebo v biote, pričom sa má venovať osobitná pozornosť okrem iných látkam č. 6 (Cd a jeho zlúčeniny), 20 (Pb a jeho zlúčeniny), 21 (Hg a jej zlúčeniny) s cieľom, aby sa ich koncentrácie v sedimente alebo biote nezvyšovali.

Tab. 1.1 Zoznam prioritných látok a ďalších znečisťujúcich látok

	CAS číslo ¹⁾	EU číslo ²⁾	Názov prioritnej látky	Prioritná látka identifikovaná ako nebezpečná
(1)	15972-60-8	240-110-8	2-chlór-2,6,-dietylfenyl-N-metoxymetyl-acetanilid (Alachlór)	
(2)	120-12-7	204-371-1	Antracén	X
(3)	1912-24-9	217-617-8	Atrazín	
(4)	71-43-2	200-753-7	Benzén	
(5)	nepoužíva sa	nepoužíva sa	Brómované difenylétery**	X***
(6)	7440-43-9	231-152-8	Kadmium a jeho zlúčeniny	X
(6a)		56-23-5	tetrachlórmetán	
(7)	85535-84-8	287-476-5	C10-13-chlóralkány**	X
(8)	470-90-6	207-432-0	Chlórvinylfos	
(9)	2921-88-2	220-864-4	Chlórpyrifos	
(9a)		309-00-2 60-57-1 72-20-8 465-73-6	Cyklodiénové pesticidy: Aldrin Dieldrin Endrin Izodrin	
(9b)		50-29-3	DDT spolu para-para-DDT	
(10)	107-06-2	203-458-1	1, 2-dichlórétán	
(11)	75-09-2	200-838-9	Dichlórmetán	
(12)	117-81-7	204-211-0	Di(2-etylhexyl)ftalát (DEHP)	
(13)	330-54-1	206-354-4	Diurón	
(14)	115-29-7	204-079-4	Endosulfán	X
	959-98-8	nepoužíva sa	(alfa-endosulfán)	
(15)	206-44-0	205-912-4	Fluorantén****	
(16)	118-74-1	204-273-9	Hexachlórbenzén	X
(17)	87-68-3	201-765-5	Hexachlór-1, 3-butadién	X
(18)	608-73-1	210-158-9	Hexachlórcyklohexán (lindán)	X
	58-89-9	200-401-2	1,2,3,4,5,6-hexachlórcyklohexán	
(19)	34123-59-6	251-835-4	3-(4-izopropylfenyl)-1,1-dimetylmočovina(izoproturon)	
(20)	7439-92-1	231-100-4	Olovo a jeho zlúčeniny	
(21)	7439-97-6	231-106-7	Ortuť a jej zlúčeniny	X
(22)	91-20-3	202-049-5	Naftalén	
(23)	7440-02-0	231-111-4	Nikel a jeho zlúčeniny	
(24)	25154-52-3	246-672-0	Nonylfenoly	X
	104-40-5	203-199-4	(4-nonylfenol)	
(25)	1806-26-4	217-302-5	Oktylfenoly	
	140-66-9	nepoužíva sa	(1, 1, 3, 3-tetrametylbutyl)fenol	
(26)	608-93-5	210-172-5	Pentachlórbenzén	X
(27)	87-86-5	201-778-6	Pentachlórfenol	
(28)	nepoužíva sa	nepoužíva sa	Polyaromatické uhľovodíky	X
	50-32-8	200-028-5	(Benzo(a)pyrén)	
	205-99-2	205-911-9	(Benzo(b)fluorantén)	
	191-24-2	205-883-8	(Benzo(g, h, i)perylen)	
	207-08-9	205-916-6	(Benzo(k)fluorantén)	
	193-39-5	205-893-2	(Indeno(1, 2, 3-cd)pyrén)	

Tab. 1.1 pokračovanie

	CAS č slo ¹⁾	EU č slo ²⁾	Názov prioritnej látky	Prioritná látka identifikovaná ako nebezpečná
(29)	122-34-9	204-535-2	Simaz n	
(29a)		127-18-4	Tetrachlóretén	
(29b)		79-01-6	Trichlóretén	
(30)	688-73-3	211-704-4	Tributylstanium-hydrid zlúčeniny	X
	36643-28-4	nepoužíva sa	(Tributyltin-katión)	
(31)	12002-48-1	234-413-4	Trichlórbenzény	
	120-82-1	204-428-0	(1, 2, 4-trichlórbenzén)	
(32)	67-66-3	200-663-8	Trichlórmétán(Chloroform)	
(33)	1582-09-8	216-428-8	Triflural n	

Vysvetlivky: ¹⁾CAS č slo: Chemical Abstract Services; ²⁾EU-č slo: Európsky zoznam existujúcich komerčných chemických látok [European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances (EINECS)] alebo Európsky zoznam notifikovaných chemických látok [European List of Notified Chemical Substances (ELINCS)]; * v pr pádoch vybraných skup n zlúčen n sa uvádzajú orientačné parametre pre jednotlivých typických zástupcov (v zátvorkách a bez č sla); ** do týchto skup n látok obvykle patr značný počet jednotlivých zlúčen n – v súčasnosti nemožno uviesť vhodné orientačné parametre; *** len pentabrombifenyléter (č slo CAS: 32534-81-9); **** fluorantén je na zozname ako indikátor iných, nebezpečnejš ch polyaromatických uhľovod kov.

Kritérium č.2

Druhým záväzným kritériom pre výber ťažkých kovov do zoznamu pre odvodenie požadovaných koncentráci bola pr tomnosť ťažkého kovu v zozname 59 nebezpečných látok relevantných pre SR, ktorý je súčasťou „Programu znižovania znečistenia vôd nebezpečnými látkami relevantnými pre Slovensko“ (tab. 1.2). Tieto látky sú súčasťou hodnotenia ekologického stavu vôd. Nasledujúci zoznam 26 látok dopĺňa zoznam 33 prioritných látok uvádzaných v „Programe“ ako zoznam relevantných látok pre SR. Z ťažkých kovov, teda nesyntetických látok je v zozname relevantných látok arzén, chróm, meď a zinok a ich zlúčeniny. Navrhované environmentálne normy kvality pre osem vybraných stopových prvkov uvádza tab. 1.3.

Kritérium č. 3

Okrem uvedených osem stopových prvkov bol zoznam pre odvodenie požadovaných koncentráci doplnený o hlin k, ktorý s ce nepatr ani medzi prioritné ani medzi relevantné látky, ale je veľmi často zisťovaný v povrchových vodách SR vo vyšš ch koncentráciách.

Kritérium č. 4

Podľa návrhu dcérskej smernice rady Európskej únie č, 2006/0129 (COD), ENV378, CODEC 757 pripravovanej k environmentálnym normám kvality v oblasti vodnej politiky, ENK stanovené pre kadmium, olovo, ortuť a nikel sa vzťahujú na rozpustnú fázu vzorky vody z skanú filtráciou cez 0,45 µm filter alebo akoukoľvek rovnocennou predúpravou a členské štáty môžu pri posudzovan výsledkov monitorovania vzhľadom na ENK zohľadniť:

- prirodzenú pôvodnú koncentráciu kovov a ich zlúčen n, ak bránia súladu s hodnotami ENK a
- tvrdosť vody, pH alebo iné parametre kvality vody, ktoré majú vplyv na biologickú dostupnosť kovov.

Tab. 1.2 Parciálny zoznam 26 nebezpečných látok relevantných pre SR, ktoré dopĺňajú zoznam ostatných 33 prioritných látok

Por.č.	Poradové číslo podľa Programu znečistenia	CAS (Chemical Abstract Services)	Názov chemickej látky
1	2	62-53-3	Anilín
2	4	7440-38-2	Arzén a jeho zlúčeniny
3	7	98-10-2	Benzénsulfonamid
4	12	95-16-9	Benzotiazol
5	13	92-52-4	Bifenyl (fenylbenzén)
6	14	80-05-7	Bisfenol A
7	16	1702-17-6	Clopyralid
8	18	13684-56-5	Desmedipham
9	19	84-74-2	Dibutylftalát
10	21	122-39-4	Difenylamín
11	22	26225-79-6	Ethofumesate
12	23	85-01-8	Fenantrolín
13	25	50-00-0	Formaldehyd
14	26	1071-83-6	Glyfosát
15	30	7440-47-3	Chrómové zlúčeniny
16	34	74-90-8	Kyanidy
17	36	7440-50-8	Meď a jej zlúčeniny
18	37	94-74-6	MCPA
19	38	128-37-0	4-metyl-2,6-di-terc butylfenol
20	47	1336-36-3	PCB a jeho kongenéry
21	48	40487-42-1	Pendimethalin
22	52	79-00-5	1,1,2-trichlóretán
23	56	108-88-3	Toluén
24	57	100-42-5	Vinylbenzén (styrene)
25	58	1330-20-7	Xylény (izoméry)
26	59	7440-66-6	Zinok a jeho zlúčeniny

Tab. 1.3 Navrhované environmentálne normy kvality pre ťažké kovy zo zoznamu prioritných látok a nebezpečných látok relevantných pre SR

P.Č.	Názov látky	Číslo CAS	AA- (EQS) ^I Vnútrozemské povrchové vody ^{II} [µg.l ⁻¹]	MAC- (EQS) ^{III} Vnútrozemské povrchové vody ^{II} [µg.l ⁻¹]
(6)	Kadmium a jeho zlúčeniny (v z. vislosti od tried tvrdosti vody) ^V	7440-43-9	≤ 0,08 (trieda 1) 0,08 (trieda 2) 0,09 (trieda 3) 0,15 (trieda 4) 0,25 (trieda 5)	≤ 0,45 (trieda 1) 0,45 (trieda 2) 0,6 (trieda 3) 0,9 (trieda 4) 1,5 (trieda 5)
(20)	Olovo a jeho zlúčeniny	7439-92-1	7,2	neuplatňuje sa
(21)	Ortuť a jej zlúčeniny	7439-97-6	0,05 ^{VIII}	0,07
(23)	Nikel a jeho zlúčeniny	7440-02-0	20	neuplatňuje sa
4 PZZ	Arzén a jeho zlúčeniny	7440-38-2	24	neuplatňuje sa

P.Č.	Názov látky	Číslo CAS	AA- (EQS) ^I Vnútrozemské povrchové vody ^{II} [µg.l ⁻¹]	MAC- (EQS) ^{III} Vnútrozemské povrchové vody ^{II} [µg.l ⁻¹]
30 PZZ	Chrom a jeho zlúčeniny	7440-47-3	9	neuplatňuje sa
36 PZZ	Meď a jej zlúčeniny	7440-50-8	1,6 (1.a 2 trieda) 5,3 (3.trieda) 9,3 (4.trieda)	neuplatňuje sa
59 PZZ	Zinok a jeho zlúčeniny	7440-66-6	9,6 (1.a 2 trieda) 21 (3.trieda) 29,6 (4.trieda)	41

Pozn.: PZZ – Program znižovania znečistenia

Obsah niektorých stopových prvkov a ich biologická dostupnosť významne závisí od ďalších vlastností vody a jej zloženia, ako sú napr. tvrdosť vody, obsah organických látok, pH, mineralizácia, teplota vody atď. Schopnosť ťažkých kovov tvoriť komplexy rôznej rozpustnosti, biopristupnosti a rôznej toxicity závisí od viacerých doplnkových ukazovateľov kvality vody, preto do databázy pre túto úlohu boli zahrnuté aj ukazovatele:

- teplota vody, obsah kyslíka,
- rozpustené látky (RL 105;C),
- Mineralizácia ako suma ($\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Na} + \text{K} + \text{HCO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{SiO}_2$),
- pH, tvrdosť vody,
- BSK₅, BSK_{5ATM}, CHSK_{Mn}, CHSK_{Cr},
- Hg, Cd, Zn, Cu, Ni, As, Pb, Cr, Sb, Al (filtrované, nefiltrované).

Obdobie spracovania vstupných údajov bolo stanovené na roky 1995-2007.

Postup spracovania údajov z národnej databázy SR (spravovanej SHMÚ) a databázy SVP, š.p. je bližšie diskutovaný v kapitole 3. SVP, š.p. listom číslo 6832/2007 z 19.11.2007 súhlasil s poskytovaním údajov pre túto úlohu zo svojho prevádzkového monitoringu z odberových miest, ktoré národná databáza SR neobsahuje.

Druhým zdrojom vstupných informácií boli údaje z databázy ŠGÚDŠ vytvorenej z výsledkov riešenia geologickej úlohy „Súbor máp geofaktorov životného prostredia“.

Vzhľadom na fakt, že v SR nie je databáza historických údajov z neznečistených lokalít a nie sú v súčasnosti monitoringom dostatočne pokryté antropogénne neovplyvnené lokality, pre odvodenie požadovaných koncentrácií vybraných kovov sa pre štatistické spracovanie dát hľadal dostatočne veľký súbor dát, pričom dáta by mali byť dostatočne spoľahlivé. Preto bolo vybrané obdobie monitoringu povrchových vôd od rokov 1995-2007, teda obdobie, kedy sa analýzy ťažkých kovov už stali štandardnou súčasťou analýz povrchových vôd. Databáza prebrala údaje zo všetkých monitorovaných lokalít z národného monitoringu i monitoringu správcu vodohospodársky významných vodných tokov. Keďže ciele monitoringu v minulom období nezahŕňali všetky účely monitoringu podľa RSV, dátové súbory sú poznačené účelovosťou a obsahujú aj antropogénne ovplyvnené lokality. Tento fakt bol zohľadňovaný pri analýze dát a štatistickom spracovaní ako aj pri definitívnom odbornom posúdení návrhu požadovaných koncentrácií.

1.3. Vlastnosti vybraných kovov

V podkapitole sú stručným spôsobom charakterizované vlastnosti vybraných kovov. Pri hodnotení ich obsahov v povrchovej vode je to dôležitá doplňujúca informácia, ktorá hovorí o ich migračných schopnostiach v závislosti na podmienkach prostredí, toxikologických vlastnostiach a pod. Vlastnosti prvkov sú prevzaté z práce Pitter (2002).

Kadmium sprevádza zinok v rudách a môže sa uvoľňovať pri ich spracovávaní. Hlavným zdrojom kadmia v prostredí sú atmosférické depozície, kde sa dostávajú zo spaľovania fosílnych palív, aplikácia fosforečnanových hnojív, čistiarenských kalov, priemyslové odpadové vody z galvanického pokovovania, z výroby farbív, kde sa používa ako stabilizátor farbív v PVC, batérie atď. Aj spaľovanie plastov uvoľňuje Cd do ovzdušia. Kadmim je vlastnosťami veľmi podobné zinku. Cd^{2+} i n spolu s formou CdCO_3 a $\text{Cd}(\text{OH})_2$ patrí medzi dominujúce formy výskytu Cd vo vodách. Rozpustnosť uhličitanu kadmia je menšia ako rozpustnosť hydroxidu. V kyslých vodách obsah kadmia rastie. Kadmium podobne ako zinok pôsobí toxicky na niektoré druhy vodných organizmov a hlavne rýb.

Ortuť je s časťou sulfidických r d. Jej zdrojom v životnom prostredí s atmosférické zrážky kontaminované spaľovaním fosílnych palív, priemyselné odpadové vody z elektrolýzy NaCl, vzniká ako odpad z organických syntéz, z rudných prav, je s časťou z pesticídov, fungicídov, konzervačných prípravkov priemyselných emulzií, pochádza tiež z morenia osiva atď. Vyskytuje sa ako elementárna a iónová forma, hydroxid alebo chlorokomplexy alebo viazaná na organické látky. Je silne lipofilná a tým vysoko bioakumulatívna. Má silnú adsorbčnú schopnosť. V alkalickom prostredí pri pH nad 9 a pri prebytku sulfitov sa rozpšťajú sírne zlčiny ortuti. V aeróbných podmienkach sa elementárna ortuť pomerne rýchlo oxiduje na podstatne rozpustnejší HgO. Toxické činky ortuti sa využívajú pri príprave rôznych baktericídov, fungicídov a pesticídov. Ortuť má jeden z najvyšších akumulčných koeficientov v živých organizmoch (napr. v rybách).

Olovo je s časťou mnohých r d, napr. galenitu, anglezitu, ceruzitu. Významným antropogénnym zdrojom olova s výfukové plyny motorových vozidiel, aj keď sa v posledných rokoch preferuje výroba bezolovnatých antidektonačných prísad do palív. Ďalším zdrojom s odpadové vody z metalurgie farebných kovov, sklárskeho priemyslu, spracovania r d, atď. Vo vodách sa vyskytuje hlavne v rozpustných formách vznikajúcich v závislosti na hodnote pH a koncentrácii oxidu uhličitého. Vyskytuje sa vo formách hydrokomplexov, dikarbonátových komplexov a pri veľkých koncentráciách chloridov alebo síranov aj ako chlorokomplexy a sulfatokomplexy. Rozpustnosť olova je v prírodných vodách limitovaná rozpustnosťou uhličitanu PbCO_3 a v alkalicknej oblasti aj rozpustnosťou hydroxid uhličitanu. Väčšie koncentrácie olova v podzemných vodách prichádzajú do vahy tam, kde voda prichádza do styku s olovenými rudami.

Nikel sa vyskytuje v mineráloch obvykle so sírou, arzénom a antimónom. Je s časťou rôznych minerálov. Hlavným antropogénnym zdrojom niklu s odpadové vody z povrchovej pravy kovov a odpadové vody z metalurgie farebných kovov. Používa sa tiež v sklárskom a keramickom priemysle a pri niektorých chemických syntézach ako katalyzátor. Ďalším zdrojom môžu byť poniklované časti zariadení prichádzajúce do styku z vodou (teda vodná korózia). Rozpustnosť niklu vo vode je limitovaná buď uhličitanom alebo hydroxidom.

Arzen sa v prírode vyskytuje hlavne vo forme sulfitov (arzenopyritu, realgaru, auripigmentov). V malých množstvách sprevádza takmer všetky sulfidické rudy a je s časťou rôznych hornín a pôd, zvetrávaním ktorých sa dostáva do podzemných a povrchových vôd. Antropogénnym zdrojom arzénu je spaľovanie fosílnych palív, výluh z elektrárenských popolčiek, banské vody, hutníctvo, rudný a kožiarsky priemysel, aplikácia niektorých insekticídov a herbicídov. Arzén sprevádza fosfor a tak sa tieto látky nachádzajú aj v odpadových vodách z prania bielizne.

Chróom sa vyskytuje v prírode napr. ako minerál chromit, krokoit, v mineráloch obsahujúcich hliník. Antropogénnym zdrojom s odpadové vody z metalurgie farebných kovov, povrchových prav

kovov, kožiarskeho a textilného priemyslu, kde je s časťou niektorých farbív, je s časťou inhibítorov korózie. Nájde sa aj vo vodách z hydraulickej dopravy popolčeka, pri rozvode teplej vody atď. V povrchových vodách sa vyskytuje najčastejšie ako jednoduchý ión alebo ako hydrokomplex. Väčšina zlúčenín šesťmocného chrómu je vo vode dobre rozpustná, chróm v oxidačnom stupni III. sa významne sorbuje na hydratovaných oxidoch železa, mangánu a hliníka, preto je značná časť chrómu v prírodných podmienkach s časťou nerozpustených látok a sedimentov. Adsorpcia Cr^{6+} je menej výrazná a je viazaná viac na kyslé prostredie. Rozdielna sorpčná schopnosť značne ovplyvňuje migračné schopnosti chrómu. Toxické pre vodné živočíchy s predovšetkým zlúčeniny Cr^{6+} .

Zinok je bežnou s časťou hornín, pôd a sedimentov, napríklad v íloch býva až 100 mg.kg^{-1} Zn. Najrozšírenejšími zinkovými rudami sú sfalerit a smithsonit. Väčšie množstvo zinku sa napr. do podzemných vôd dostáva z oxidačného rozkladu sulfidických rúd (napr. sfaleritu). Antropogénnym zdrojom zinku je predovšetkým atmosférický spád, pričom do atmosféry sa dostáva predovšetkým spaľovaním fosílnych palív a pri spracovaní neželezných rúd. Z priemyselných odpadových vôd obsahujú zinok napr. vody zo spracovania zinkových rúd, zo spracovania tukov, z povrchovej pravy kovov. Ďalšími zdrojmi sú pozinkované nádoby a predmety, s ktorými sa voda dostáva do styku a tiež hnojivá, kde je zinok prímiesou. Z rozpustných foriem sa vo vode nachádza zinok ako voľný ión, hydrokomplex, uhličitán alebo síran, ak je vo vodách vysoká koncentrácia síranov. Z galvanického pokovovania prichádza zinok vo forme kyanokomplexov. Vo vodách je rozpustnosť zinku limitovaná predovšetkým rozpustnosťou ZnCO_3 alebo v alkalickej oblasti Zn(OH)_3 . Za priemerný obsah prírodného pozadia v podzemných vodách sa podľa literatúry považuje hodnota zinku na úrovni $150 \mu\text{g.l}^{-1}$. Kyslé vody z rudných baní môžu obsahovať až gramové obsahy zinku. Zinok je esenciálnym prvkom pre človeka a jeho nedostatok vyvoláva u človeka rôzne ochorenia (pre dospelého človeka je potreba 10-20 mg Zn). Pre ryby a iné vodné organizmy je ale toxický, napr. pre plôdiku pstruha d'ohového sa odporúča koncentrácia zinku vo vode len $1 \mu\text{g.l}^{-1}$, pričom tolerovateľné množstvo závisí od ostatných vlastností vody.

Meď sa najčastejšie vyskytuje vo forme sulfidov (napr. chalkopyrit), alebo hydroxid-uhličitánov (azurit, malachit), z ktorých sa do podzemných vôd môže dostať pomerne vysoké množstvo v dôsledku rozkladu predovšetkým sulfidických rúd. Antropogénnym zdrojom medi v povrchových vodách sú napr. odpadové vody z povrchovej pravy kovov, aplikácia algicídnych prípravkov, alebo atmosférický spád. Rozpustnosť medi v prírodných vodách je limitovaná v kyslej oblasti rozpustnosťou malachitu, v neutrálnej alebo zásaditej oblasti rozpustnosťou hydroxidov, pričom tento proces závisí od koncentrácie celkového oxidu uhličitého. Čím je koncentrácia CO_2 vyššia, tým sa oblasť stability malachitu rozširuje. Za neprítomnosti organických ligandov sa rovnovážna koncentrácia rozpustenej medi pohybuje v prírodných vodách v desatinách až jednotkách $\mu\text{g.l}^{-1}$. Za prítomnosti fosforečnanov v závislosti od teploty vody sa môže meď vylučovať v zlúčeninách v tuhej fáze. Koncentrácia medi v prírodných vodách sa pohybuje rádovo v jednotkách až desiatkach $\mu\text{g.l}^{-1}$, niekedy sa v podzemných vodách udáva ako hodnota prírodného pozadia koncentrácia $20 \mu\text{g.l}^{-1}$, v kyslých vodách z rudných oblastí, napr. Smolník sa uvádza koncentrácia asi 35 mg.l^{-1} , v oblasti Kutnej hory asi 80 mg.l^{-1} . Meď podobne ako zinok je esenciálnym mikroelementom pre človeka, pre ktorého sú hodnoty toxických koncentrácií pomerne vysoké. Oveľa citlivejšie sú na koncentrácie medi a hlavne niektoré jej formy a zlúčeniny vodné organizmy, fytoplanktón a ryby, čo sa používa pri výrobe algicídnych prípravkov. Toxicky pôsobí jednoduchý ión a tiež hydroxidy, algicídny je síran meďnatý a pomerne neškodné sú karbonátové komplexy a organokomplexy. Pre ryby je meď pomerne toxická, pričom toxicita medi závisí na zložení vody. U málo mineralizovaných vôd bez organického znečistenia je nízka komplexácia medi, teda sa vyžadujú jej nízke koncentrácie. Pre lososovité ryby sa odporúča aby koncentrácia neprekročila $5 \mu\text{g.l}^{-1}$.

2. Nvrh metodiky pre stanovenie pozad'ov ch koncentracií

Tto časť spravy je zameraná na návrh metodiky pre stanovenie požadovaných koncentrácií vybraných kovov pre vodné útvary. Vychádza z popísaných vstupných informácií, koncepčného modelu a výberu vhodnej metódy stanovenia požadovaných koncentrácií vrátane odbornej recenzie výsledkov, resp. spôsobu stanovenia požadovaných koncentrácií pre VÚ bez vstupných informácií.

2.1. Súčasný stav poznatkov o stanovení požad'ov ch koncentracií prvkov v prírodných médiách

Cieľom tejto podkapitoly je prezentácia prístupov k stanoveniu požadovaných koncentrácií (vybraných kovov) všeobecne pre potreby vodohospodárskej politiky Slovenska s prihliadnutím na ich priestorovú a časovú variabilitu. Rešerš je zložený z prístupov stanovenia členských štátov EÚ, ako aj iných publikovaných metodických postupov vo svete. Rešerš je zameraný na zistenie existujúcich informácií o možnostiach stanovenia požadovaných koncentrácií z vyhľadávacích databáz z GEOBASE, GEOREF a Pollution and Toxicology a reprezentuje súpis nájdených publikácií a spôsobov stanovenia rozdelených do niekoľkých kategórií. V prípade potreby celého článku bol podľa možnosti využitý osobný kontakt na autora a vyžiadanie plného znenia príspevku.

Tematike stanovenia alebo hodnotenia požadovaných koncentrácií je najmä posledných 15 rokov venovaná pomerne značná pozornosť. V odbornej, najmä geochemickej literatúre môžeme nájsť veľké množstvo citácií na kľúčové slovo „požadová hodnota/koncentrácia“ (background value), alebo „prírodná požadová hodnota/koncentrácia“ (natural background value), alebo „geochemické pozadie“ (geochemical background). Jednotlivé definície sú v niečom podobné, iné sa odlišujú. Dôležitou skutočnosťou však je, že musia byť vzťahované na určitú plošnú/priestorovú jednotku. A tu nastávajú problémy pri rôznych typoch geologického/geochemického prostredia, ktoré by malo byť pre každú požadovú hodnotu kvázi homogénne a teda podobné. Je to z toho dôvodu, lebo rôzne geologické/geochemické prostredia sú rôznym zdrojom toho istého prvku. Z pohľadu plošnej/priestorovej jednotky je teda možné usudzovať, že vytvorenie globálnej požadovej koncentrácie pre vodu je asi nereálne.

Podľa Európskej komisie (EC DG Environment, 2003) predstavuje požadová koncentrácia cieľových prvkov vo vodnom ekosystéme útvaru, alebo podútvare povrchovej vody hodnotu odpovedajúcu nenarušeným podmienkam (žiadny, príp. veľmi nízky stupeň antropogénneho ovplyvnenia). USEPA definuje požadovú hodnotu nasledovne: 1. Koncentrácia látky v environmentálnom médiu (ovzdušie, voda, pôda), ktorá sa v ňom vyskytuje prirodzene, alebo nie je výsledkom ľudskej činnosti. 2. Pri hodnotení expozície je to koncentrácia látky v definovanom kontrolnom území počas stabilnej časovej periódy pred, počas, alebo po spracovaní údajov. Pfannkuch (1996) definoval požadovú koncentráciu ako z kladnú prírodnú záťaž. Projekt BRIDGE (Background Criteria for the Identification of Groundwater Threshold Values) iniciovaný Riaditeľstvom EÚ pre výskum (Kunkel et al., 2006) definuje prírodnú požadovú hodnotu ako koncentráciu daného prvku, alebo chemickej zložky prítomnej v roztoku, ktorá je odvodená prírodnými procesmi z geologického, biologického, alebo atmosférického zdroja.

V súčasnosti je možné prvé práce zaoberajúce sa tematikou stanovovania požadovaných koncentrácií datovať do začiatku 70-tych rokov. išlo však o ojedinelé štúdié, napríklad Huckabee – Hildebrand (1974). Väčší priestor bol problematike požadovaných koncentrácií venovaný predovšetkým koncom 80-tych, ale najmä 90-tych rokov a v súčasnosti pretrvávajú do súčasnosti. Prevažná väčšina štúdií bola zameraná na charakterizovanie požadovaných koncentrácií v pevných materiáloch (riečne sedimenty, povodňové sedimenty, jazerné dnové sedimenty, horniny, pôdy), v podstatne menšej miere pre vodné prostredie. Metodické princípy stanovovania požadovaných koncentrácií je však po zohľadnení špecifik prostredia možné v mnohých prípadoch využiť všeobecne, a preto nie je pri spracovaní

archívnych materiílov zohľadňovaný typ vzorkovaného prostredia. Všeobecne boli pri spracovaní informačných databáz a iných archívnych materiílov využité predovšetkým nasledovné kľúčové slová: požadovaná koncentrácia, požadovaná hodnota a geochemické pozadie.

Zoznam spracovanej literatúry uvedený v prílohe 1 bol zostavený z nasledovných celosvetových databáz:

Pollution and toxicology je bibliografickou databázou, ktorá pozostáva z abstraktov a titulov (citácií) ohľadom znečistenia a toxikológie. Informácie sú predovšetkým zamerané na negatívne účinky toxických látok a environmentálneho znečistenia na rastliny, živočíchy a človeka. V databáze Pollution & Toxicology bolo nájdených 6 titulov (prvý z roku 1994, najnovší z roku 2005).

GEOREF je databáza American Geological Institute (AGI), ktorá pokrýva technickú literatúru o geológii a geofyzike z celého sveta (okolo 40% z USA). V súčasnosti databáza obsahuje 3500 časopisov, ďalej kníh, kapitol v monografiách, príspevkov z konferencií, viednych publikácií, správ, dizertačných prác, a príspevkov zo stretnutí. V databáze GEOREF bolo nájdených 45 titulov (prvý z roku 1989, najnovší z roku 2007).

GEOBASE – Bibliografická databáza pre vedy o Zemi, geografické a ekologické vedy. Databáza pozostáva z takmer 2000 medzinárodných vedeckých časopisov evidovaných SCI ako aj ďalších niekoľko tisíc časopisov a kníh. GEOBASE obsahuje viac ako 1,4 milión záznamov od roku 1980 do súčasnosti s viac ako 100000 citáciami a abstraktami dopĺňovanými priebežne (každoročne). 99% vstupov obsahuje anglické abstrakty. V databáze GEOBASE bolo nájdených 22 titulov (prvý z roku 1974, najnovší z roku 2007).

Z vyššie uvedených databáz boli oslovení autori vybraných príspevkov a vyžiadané celé verzie týchto publikácií. išlo predovšetkým o príspevky s možnosťou detailnejšieho oboznámenia sa s metódami stanovovania požadovaných koncentrácií.

Z hľadiska distribúcie prvkov sú všeobecne v geochemii vyčleňované pre rôzne účely pozitívne a negatívne anomálie, vyhľadávacie prospekčné príznaky apod. V princípe sa jedná o stanovenie významných koncentrácií látok (prvkov/zložiek), ich požadovaných koncentrácií a iných kritických hodnôt, ktoré sa od požadovaných odlišujú. V prevažnej miere sa udávajú z rôznych hľadísk maximálne prípustné obsahy, ktoré sú aj po stránke legislatívnej, prípadne zdravotnej kontrolovateľné a zaväzujúce. Väčšinou sa jedná o koncentrácie látok vyššie, ako je pozadie, ale na druhej strane sú dôležité aj negatívne koncentrácie a kritériá (rôzne sumy a pomery prvkov), ako napr. obsah F, I, alebo kritické zloženie a ich prekročenia a pod. V mnohých prípadoch sú tieto obsahy veľmi nízke a približujú sa hodnotám medzi stanovenia bežne používaných analytických techník a metód. Z týchto dôvodov môžu nastať rozdiely napr. v priemerných hodnotách prvku v tom istom horninovom litotype zo starších a nových údajov. Tu zohráva významnú úlohu analytická chémia, rozvoj analytických techník a v nemalej miere aj nový prístup k analytickým postupom, ktoré významnou mierou prispievajú k stanoveniu foriem výskytu prvkov, ich biodostupnej koncentrácií pomocou sekvenčných výluhov hlavne v pôdach, riečnych sedimentoch, ale aj iných negeologických materiáloch (úlety, kaly, rôzne druhy odpadov a pod.).

V tejto súvislosti je nutné usmerniť a definovať najdôležitejšie pojmy v environmentálnej geochemii, ktoré sa týkajú koncentrácie chemických látok (zahŕňa prvky, zlúčeniny a zložky) vyskytujúcich sa v prírodnom prostredí. Najdôležitejšie a zároveň najproblematickejšie rozlíšenie predstavuje koncentrácia prírodná a antropogénna, aj keď ich definícia je jednoznačná. Problém spočíva v prístupe ich rozlíšenia rôznymi spôsobmi, pre rôzne prírodné podmienky (geologické, klimatické apod.), rôzne médiá (podzemná, povrchová, alebo zložky voda, hornina, pôdna horizonty, riečne sedimenty apod.), rôzny priestor (globálna, regionálna, lokálna) a čas (najmä v prípade prírodných vôd v dôsledku dynamických kvantitatívnych a kvalitatívnych zmien). Z uvedeného je zrejmé, že problematika stanovenia požadovanej, prahovej, resp. anomálnej hodnoty má zjadný význam a nemôže byť realizovaná ani aplikovaná mechanicky.

Metodických prístupov, ako stanoviť požadovú hodnotu všeobecne a pre jednotlivé médi abiotickej zložky prírody je v odbornej literatúre mnoho. Na základe spracovania dostupných informácií je možné rozdeliť metódy určovania požadových koncentracií do viacerých skupín. V mnohých prípadoch boli požadové koncentracie určované striktne zo vzoriek antropogénne neovplyvnených (v prírodných oblastiach, resp. z antropogénne nenarušených vrstiev konkrétnych zložiek životného prostredia – jazerné a povodňové sedimenty, pôdy atď.). V podmienkach Slovenska je však zložitá aj tzv. referenčné (prakticky neovplyvnené) oblasti. V takomto prípade je dôležité využitie geochemických a štatistických metód, ale v súčasnosti najmä rôznych kombinovaných spôsobov stanovenia požadových koncentracií.

V ďalšej časti je uvedený **prehľad metód stanovovania požadových koncentracií** ziskaný z vyššie uvedených zdrojov literatúry (databáz).

Určenie požadových koncentracií v prírodných oblastiach s prakticky žiadnym, alebo len minimálnym antropogénnym zásahom človeka do ekosystému

V tomto prípade je stanovenie požadových koncentracií pomerne jednoduché, nakoľko sa nepredpokladá prakticky žiadny prínos látky zo sekundárneho zdroja. Metóda využíva predovšetkým kombinovaný spôsob určenia požadových koncentracií – geochemický a štatistický. To znamená, že požadové koncentracie sú geochemicky určené zvyčajne v závislosti od litologického zloženia horninového substrátu, v skytu zrudnených polôh, resp. štatisticky intervalom hodnôt získaných štatistickým spracovaním daného dátového súboru. Koncentracie Cd, Pb, Zn a Cu v neovplyvnených zamokrených oblastiach ruskej Arktídy boli takýmto spôsobom študované Zhulidovom et al. (1997), resp. obsahy Cd, Pb, Zn, Cr a Cu v podzemných neovplyvnených vodách masívu kryštalinika vo Švédsku Ledinom et al., 1989. Historické zmeny obsahov kovov sledovali vo vybraných – prírodných ako aj industriálnych oblastiach Číny Juan-Li – Yanyu-Wu (1991) a Zhang-Licheng – Zhou-Kezhun (1992). V Nórsku sa problematikou stanovenia prírodných koncentracií zaoberali Banks et al. (1995) – pre podzemné vody podložia, vo Fínsku Mannio (1995) – pre jazerné vody oblasti Lapland. Sandler et al. (1988) pri určovaní požadových koncentracií brali do úvahy oblasti vodných zdrojov prameňov Dan a Baniyas a Petersen et al. (1997) studne neovplyvnené antropogénnym znečistením. Horckmans et al. (2005) v oblasti Grand Duchy v Luxembursku vybrali pre určenie požadových koncentracií len odberové miesta s minimálnym antropogénnym ovplyvnením.

Určenie požadových koncentracií z prírodných (požadových) vrstiev jazerných a povodňových sedimentov, pôd, prírodných zložiek životného prostredia

Postup stanovenia požadových koncentracií môže byť realizovaný aj v oblastiach antropogénne ovplyvnených, avšak zvyčajne v takých zložkách životného prostredia, z ktorých je možné získať tzv. historické údaje, minimálne z predindustriálnej éry, v niektorých prípadoch aj z dávnejšej minulosti (v profile ľadovca a pod.) – napr. Osada – Langway (1993), Valletlonga et al. (2002). Pri samotnom stanovení požadových koncentracií sa potom dbá na to, aby do výpočtu požadovej koncentracie vstupovali len historické údaje z “hlbších” horizontov danej zložky životného prostredia. Po “očistení” údajov je možné opäť postupovať geochemickým prístupom a určiť požadové koncentracie napríklad v závislosti od geologického prostredia, v skytu zrudnenia, resp. štatistickým spracovaním údajov (požadové koncentracie určuje buď interval hodnôt, alebo nejaká konkrétna štatistická hodnota, napr. priemer, medián, $x+2s$, 90-percentil a pod.). Uvedené princípy stanovovania požadových koncentracií boli rozpracované v mnohých prácach, napr. von Gunten et al. (1997), Hindel et al. (1996), Shotyk (1996), Ryabinin (1996), Zober – Magnuszewski (1999), Middelkoop (2000), Varekamp (2000), Tomiyasu (2000), Moon et al. (2000), Cobelo-Garcia – Prego (2003), Amorosi – Sammartino (2007), Siegel-F-R; Kravitz (2001), Swennen – Van der Sluys (2002), Graham – Parker (2003), Halamic et al. (2003).

Geochemické metódy

Z geochemických metód sú známe rôzne štandardy (napr. clarkove čísla, priemerné zloženie vrchnej kôry, priemerné zloženie ílovitých bridlíc použité ako globálna smerodajná hodnota, zloženie recentných sedimentov z relatívne nekontaminovaných regiónov), ako aj práce referujúce predcivilizačné akumulácie prvkov z archívov limnických a morských sedimentov, povodňových a riečnych sedimentov a pod. (Förstner – Wittman, 1979). Geochemické postupy majú svoje v hody aj nev hody a ich aplikácia závisí od konkrétnych prírodných pomerov a cieľa v skumu. V sledné pozadové koncentrácie sú často ovplyvnené prevahou určitého horninového litotypu, v skytom rudných a minerálnych asociácií apod. a sú k nim potrebné doplňujúce informácie napr. o izotopovom zložení, pričom v sledkom je jediná fixná hodnota priemeru alebo mediánu a vyžaduje hlboké geochemické znalosti. Geochemické metódy pri stanovení pozadových koncentrácií využili napr. Lombard et al. (1999), Swennen – Van der Sluys (1999), Cheng – Xie (2006) a Li-Tingfang (1988).

Štatistické metódy

Geochemické metódy zvyčajne nezohľadňujú prirodzenú (prírodnú) variabilitu prvkov, čo je dosť v znamnou limitáciou pri samotnej interpretácii v sledkov. Z tohto hľadiska, ak je to možné, je v hodnejšia definícia pozadia určit m rozptylom hodnôt. Za t mto účelom je možné v zásade využiť štatistické metódy stanovenia, ktoré prinášajú číselne stanovené a definované v sledky.

Štatistick prístup je založen na spracovaní dát, ktoré v mnohých prípadoch nespĺňajú podmienky normálneho rozdelenia. Pre geochemické, resp. environmentálne dáta s prírodnými koncentraciami je častá lognormálna distribúcia (Rock, 1988; US EPA, 1992, 2000; Royston, 1992). V razne sa tento fakt prejavuje aj v prípade chemických anal z povrchovej vody, kde by normálne rozdelenie jednotlivých zložiek znamenalo ustálen termodynamick stav bez zmien a v voja. Určenie charakteru distribúcie sledovaného parametra má veľk v znam pri v bere vhodných štatistických metód a postupov v počtu a je veľmi dôležitou informáciou pred samotnou interpretáciou štatistických v sledkov.

Účelom štatistických metód je v zásade eliminácia extrémnych a odľahlých hodnôt, ktoré prakticky zodpovedajú anomálnym koncentraciám (meraniam netypicky väčším alebo menším od ostatných údajov) a úprava súboru, resp. priblíženie sa k normálnemu rozdeleniu. Štatistickými testami pre odľahlé hodnoty je teda možné redukovať pôvodný súbor dát a „očistiť“ ich od extrémnych a odľahlých hodnôt. So zvyškom súboru je potom možné pomocou popisných štatistických metód stanoviť interval geochemického pozadia. Štatistické metódy založené na parametrických metódach sú zvyčajne citlivejšie k existencii odľahlých hodnôt ako neparametrické metódy.

Štatistické postupy najucelenejšie zhrnuli Matschullat et al. (2000), Galuszka (2007a, 2007b) s dôležitými závermi, že stanovenie jednej hodnoty geochemického pozadia pre prvok/zložku ostáva ilúziou a pre environmentálno-geochemického hodnotenia je odporúčané ako najvhodnejšie aplikovať metódy štatistickej analýzy.

Po zhodnotení viacerých prístupov a ich verifikácii Matschullat et al. (2000) odporúčali ako najvhodnejší postup pre stanovenie geochemického pozadia prvku/zložky použiť iteratívnu metódu pomocou 2σ -techniky a metódu v počtu distribučnej funkcie. Dôležité pri tom je, že oboma metódami sa vytvoria súbory s parametrami kvázi normálneho rozdelenia, ktorého štatistické charakteristiky (interval priemer $\pm 2\sigma$) je možné konvenčne považovať za neovplyvnené a teda v zmysle uvedených definícií za pozadové bez v raznejšieho anomálneho prírodného vplyvu a bez antropogénneho vplyvu. Naopak, hodnoty vyššie ako priemer $+ 2\sigma$ sú považované za prídavok.

In postup podľa US EPA (1998) definuje pozadové podmienky hodnotou horného 75 percentilu z údajov čiastkových povodí uvažovaných ako najmenej znehodnotených so žiadnym alebo nízkym

stupňom antropogénneho ovplyvnenia v definovanej oblasti (nenarušené podmienky). Haggard et al. (2003) modifikoval tento postup a k stanoveniu požadov ch koncentrácií využil hodnoty mediánu (50 percentil) obsahov zo všetk ch posudzovan ch údajov.

Borovec et al. (1994) za hodnoty blízke požadov m predpokladajú priemerné koncentrácie Co, Ni a Be v prachovo-ílovitej frakcii sedimentov Labe. Aplikáciu tzv. „fuzzy cluster” metódy využil Rantitsch (2000) a zhlukovej anal zy van Den Oever (2000). Longmire et al. (1997) využili pri spracovaní požadov ch koncentrácií kombináciu Wilcoxonovho testu, grafickej vizualizácie a v počtu horného tolerančného limitu (priemer plus smerodajná odch lka pri 95% intervale spoľahlivosti). Runnells et al. (1997) stanovili požadové koncentrácie na základe distribučn ch grafov; kombináciu regresnej a zhlukovej anal zy využili Crecelius – Cullinan (2000), iteratívnu 2□ techniku Lee – Herbert (2001) a distribučné grafy Kelly et al. (2005) a Paal et al. (1989). Rôzne štatistické metódy určovania požadov ch koncentrácií spracovali aj De Capitani (2000), Bitukova et al. (2000), Rodriguez (2006), Twarakavi – Kaluarachchi (2006) a Wang – Qin (2007).

Geoštatistick prístup – tzv. “multifractal IDW interpolation method” využili k separovaniu požadov ch a antropogénnych hodnôt pre kompiláciu environmentálnych geochemick ch máp riečnych sedimentov v Campania regióne (Taliansko) so žiadnou mineralizáciou Lima et al. (2003). Geoštatistické techniky (spatial principal component analysis a kriging) použili Panahi et al. (2004).

Kombinované metódy

Kombinované metódy riešenia problematiky požadov ch koncentrácií zvyčajne zahŕňajú geochemické a štatistické metódy – napr. Facchinelli (2001), Albanese et al. (2007), Lee – Goldhaber (2000), Fox, J.S. – Fox, J.D. (2001), Sanei et al. (2007). Komplexn m príkladom využitia celej rady postupov je napr. práca Gardiner et al. (1999), resp. Hellmann (2001). Stanovenie požadov ch koncentrácií na základe tzv. Geoakumulačného indexu (index obohatenia) využili napr. Rubio et al. (2000). Blaser et al. (2000) využili pri stanovení požadov ch koncentrácií vybran ch kovov v pôdach geochemick prístup (geologické podložie), pričom pre stanovenie požadov ch koncentrácií využili iba najhlbšie pôdne horizonty. Kombináciu historick ch informácií, literatúry, anal zy súčasn ch údajov, štatistick ch, geoštatistick ch metód ako aj GIS využili Chermak et al. (1998) a kombináciu geoštatistick ch a štatistick ch metód Nardini – Logan (1999).

Porovnávacie metódy

Napríklad Jurgensen – Tornbjerg (2000) pri stanovení požadov ch foriem dusíka v povrchov ch vodách využili ich obsahy v oceáne. Oceánske hodnoty potom porovnávali so skutočn mi hodnotami nameran mi v povrchov ch tokoch Dánska (Great Belt) a zisťovali uvoľňovanie dusíkat ch látok do recipientu počas roka. Razowska (2000) porovnávala koncentrácie v štyroch hydrochemick ch zónach v oblasti zaplaven ch železn ch baní. Sutherland et al. (2000) a podobne aj Zechmeister et al. (2006) porovnávali koncentrácie vybran ch kovov v nekontaminovan ch pôdach a pôdach ovplyvnen ch cestnou premávkou. Stanovením požadov ch koncentrácií porovnávaním hodnôt z rôznych časov ch období sa zaoberali Zerling et al. (2004) s využitím informácií o geologickej stavbe územia.

Iné metódy

Zaujímavá metóda bola aplikovaná Wilanderom (1994) vo Švédsku pre odhad požadov ch koncentrácií síranov v prírodn ch povrchov ch vodách. Princíp je založen na požadovej koncentrácii v zrážkach a odhadnutom prínose ukazovateľa zo zvetrávania. Tri rôzne prístupy boli testované pre určenie prínosu zo zvetrávania: geochemick pomer alebo chemické údaje o podzemnej vode ako základ, resp. historické údaje o denudačn ch procesoch. Zvetrávanie

vypočítané z údajov o chemickom zložení podzemnej vody prinieslo najlepší odhad požadov ch koncentrácií síranov v povrchov ch vodách.

Lysiak-Pastuszak – Drgas (2002) použili na v počet požadov ch koncentrácií historické údaje. Costa et al. (2003) študovali chemické zloženie vody a sedimentov pozdĺž toku v oblasti dvoch železorudn ch baní.

Fukue et al. (2006) stanovili požadové koncentrácie na základe korelácie koncentrácií kovov s aktívnym povrchom sedimentov.

Hough et al. (2003) zostavili “požadovú” geochemickú databázu pôd pre vybranú oblasť v USA.

Projekt BRIDGE

Problematike stanovovania požadov ch a prahov ch hodnôt v podzemn ch vodách sa priamo venuje projekt BRIDGE (Background Criteria for the Identification of Groundwater Threshold Values) iniciovan Riaditeľstvom EÚ pre v skum (Vedecká podpora pre priority politiky). V sledkom projekte je rámcová metodika na rôznej úrovni vstupn ch údajov pre stanovenie prahov ch hodnôt kompatibiln ch pre určenie klasifikácie chemického stavu útvarov podzemnej vody (Müller et al., 2006; Kunkel et al., 2006).

Projekt BRIDGE odporúča viacero prístupov k odvodeniu požadov ch koncentrácií pre členské štáty EÚ. Rozdielnosť prístupov je založená na vstupn ch údajoch z monitoringu kvality podzemnej vody, pričom sa rozlišuje vysok , stredn a nízky stupeň poznania (prvotné údaje, geochemická a hydrogeologická charakteristika útvarov podzemnej vody). Pod vysokou úrovňou poznania sa v zmysle BRIDGE rozumie reprezentatívne monitorované ÚPV, veľk počet monitorovacích objektov s množstvom chemick ch anal z. V tomto prípade je prakticky vždy možné stanoviť požadové koncentrácie pomocou všetk ch troch navrhovan ch prístupov. Z nich však iba v tomto prípade je možné zvoliť osobitn prístup. Pod strednou úrovňou poznania sa rozumie mať k dispozícii určité údaje, ale nie vhodné na precízne definovanie geochemick ch charakteristík ÚPV. Tu sa odporúča použiť v počet 90%-ilu ako požadovú hodnotu. V prípadoch nízkej úrovne poznania, čo znamená minimum vstupn ch informácií, ktoré by mohli charakterizovať ÚPV sa odporúča použiť hodnotu 90%-ilu vypočítanú v in ch krajinách pre ÚPV s podobnou typológiou.

S hrn:

Pre potreby tejto práce je možné definovať požadovú hodnotu (koncentráciu geochemického pozadia) ako priestorovo a časovo charakteristick rozsah koncentrácie látky v povrchovej vode, ktor nezahŕňa pozitívne ani negatívne antropogénne vplyvy. Požadová koncentrácia môže alebo nemusí byť menšia ako medza stanovenia, ale ak je väčšia ako medza stanovenia, musí sa uvažovať s jej variabilitou v lokálnych koncentráciách. Z rešerše literatúry vyplynula potreba otestovať a stanoviť štatistick postup v berom z uveden ch postupov.

2.2. Koncepčn model

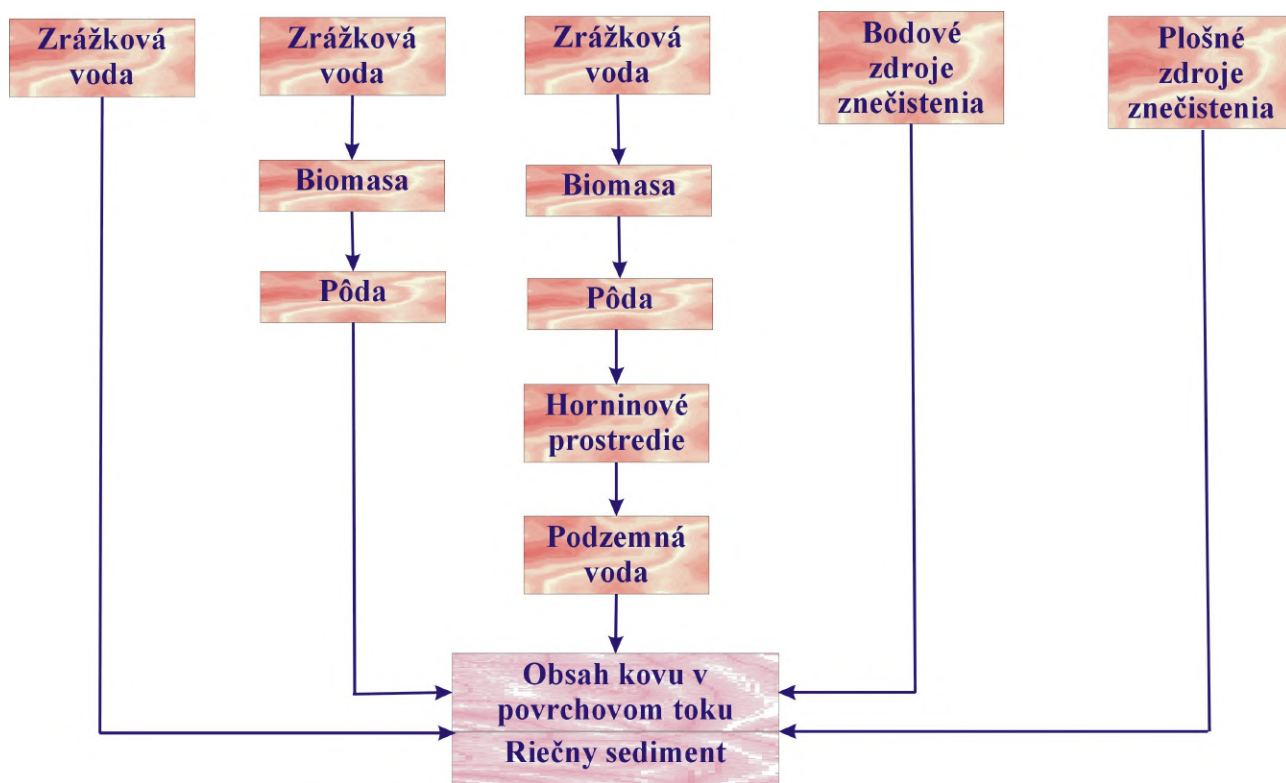
Povrchové vody predstavujú dynamické médium, t.j. chemické zloženie prvkov v nich je značne variabilné v priestore a čase. Pri spracovaní požadov ch koncentrácií je potrebné realizovať komplexn prístup, pričom metóda spracovania zvyčajne závisí od špecifick ch podmienok a daností prírodného prostredia. V znamn m základn m prvkom pri stanovení požadov ch koncentrácií, ktor zohľadňuje možnosti vstupn ch dát a prírodné i antropogénne faktory podmieňujúce obsah zložiek v povrchovej vode je koncepčn model. V zjednodušenej forme

(schéma) obr. 2.1 zohľadňuje tvorbu chemického zloženia vôd povrchových tokov. Konceptný model teda nie je modelom matematickým, ale odborne spája potenciálne prírodné zdroje sledovaných ťažkých kovov a ich obsah vo vodách povrchových tokov.

Ľavá strana schémy reprezentuje vstup zrážkových vôd do systému, pričom zrážkovú vodu považujeme za iniciálnu. Prvým stupňom, kde dochádza k metamorfoze chemického zloženia zrážkových vôd je biomasa a ďalším pôdny pokryv.

Antropogénny vplyv na vodu povrchového toku s kvalitatívnym dopadom predstavujú potenciálne bodové a plošné zdroje kontaminácie (pravá vetva schémy). Ich hodnotenie sa predpokladá realizovať pomocou informačných vrstiev „vypúšťania odpadových vôd“ v prípade bodových zdrojov a „využitím krajiny“ v prípade plošných zdrojov kontaminácie. Dokreslenie a spresnenie bodových zdrojov je reprezentované vplyvmi v skytu nerastných surovín a banskej aktivity.

Samotný povrchový tok je v dolnej časti schémy a predstavuje ako vodnú zložku, tak aj riečny sediment. Riečny sediment môže v mnohých prípadoch predstavovať rozhodcovskú úlohu pri odbornom recenzovaní v sledovaných požadovaných koncentráciách pre vodnú zložku systému povrchového toku.



Obr. 2.1 Konceptný model

2.2.1 Obsah vybraných stopových prvkov v snehovej pokrývke (zrážkach)

Monitorovanie snehovej pokrývky bolo v regionálnom merítku na území Slovenskej republiky zahájené v zimnom období 1976/77 na Geologickom ústave Dion za Štúra v základnej sieti 44 odberových miest (predstavu o monitorovacej sieti dokumentuje obr. 2.2) a v súčasnosti je k dispozícii 31-ročný cyklus pozorovania, ktorý bol postupne hodnotený v prácach: Gazda-Lopašovská (1983), Vrana et al. (1989), Vrana et al. (1994), Rapant et al. (1996). Pôvodne bol tento výskum realizovaný v rámci hydrogeologického a hydrogeochemického výskumu a od roku 1996 bol zaradený do „Monitorovacieho systému geologických faktorov životného prostredia SR“ (Klukanová et al., 1998). Súhrn informácií z 25-ročného sledovania s dôrazom na štatistické spracovanie celého obdobia bol zhodnotený v práci Bodiš et al. (2000).

V rámci uvedeného monitorovacieho systému boli analyzované aj stopové prvky. Tieto informácie nám orientačne reprezentujú obsah prvku v iniciálnej vode a umožňujú sa v hrubých črtách zorientovať v koncentračných intervaloch koncepčného modelu. Je zrejmé, že v pravom slova zmysle nereprezentuje tento vstup len prírodný podiel prvku, ale je zaťažený aj antropogénnymi emisiami.

Predstavu o distribúcii ťažkých prvkov (údaje sú v mg.l^{-1}) v snehovom roztoku dokumentuje tab. 2.1. Hodnoty minima prakticky reprezentujú medzu stanovenia pre jednotlivé prvky. Najvyššie stredné obsahy vykazuje hliník a zinok, rádovo nižšie koncentrácie boli zaznamenané u olova a medi. Najnižšie stredné obsahy vykazuje skupina prvkov Ni, Cr, Cd, As a Hg. Na druhej strane boli zistené skutočne vysoké obsahy prakticky všetkých sledovaných stopových prvkov, ktorým sa jednoznačne môže pripísať antropogénny pôvod a vyskytujú sa v lučnej blízkosti svojich zdrojov (tepelné elektrárne, cementárne a iné priemyselné komplexy). Je teda zrejmé, že sa jedná o lokálne zvýšené anomálie, vytvorené vplyvom bodových zdrojov znečistenia.

Tab. 2.1 Základné štatistické parametre obsahu ťažkých kovov v snehovej pokrývke Slovenska (údaje sú uvedené v mg.l^{-1} , mínusové hodnoty reprezentujú medzu stanovenia)

prvok	n	priemer	medián	minimum	maximum	dolný kvartil	horný kvartil	smerodajná odchýlka
Al	1160	0,202	0,08	-0,002	3,72	0,0234	0,23	0,366
As	660	0,0069	0,00085	-0,0001	0,86	0,00034	0,00251	0,0421
Cd	816	0,0004	0,00025	-0,0001	0,012	0,0001	0,0003	0,0009
Cr	703	0,0011	0,0004	-0,0002	0,074	0,0002	0,001	0,003
Cu	1273	0,0039	0,0022	-0,0002	0,39	0,0013	0,0038	0,0143
Hg	661	0,0002	0,00013	-0,00015	0,00256	-0,0001	0,0004	0,00027
Ni	699	0,0014	0,0009	-0,0002	0,0267	0,00025	0,002	0,0023
Pb	1201	0,0097	0,0055	-0,0005	0,32	0,002	0,012	0,0154
Zn	1273	0,033	0,016	-0,001	2,85	0,008	0,031	0,095

Mapka monitorovacích stanov štyroch zimných zrážok



Obr. 2.2 Monitorovacia sieť zimných zrážok

2.2.2 Pozad'ov obsahy prvkov v pôdach Slovenska

Prírodné pozad'ové koncentrácie prvkov v pôdach sú najmä funkciou minerálneho zloženia, ktoré je v sledkom zvetrávania a pedogenézy. Pozad'ové koncentrácie vybraných prvkov pre všetky základné pôdy Slovenska (C-horizont) sú zhrnuté v tab. 2.2. Z tabuľky vypláva, že vo vzťahu k niektorým prvkom sú určité pôdne jednotky viac, iné menej obohatené. Obohatenie v prírodných podmienkach môže odrážať zvláštnosti chemického zloženia pôdotvorných substrátov a samotné pôdotvorné procesy (Čurlík – Šefčík, 1999).

Karpatská geochemická provincia sa vyznačuje vyššími koncentraciami prvkov v pôdach, spojené s mladým tektono-metamorfným vojom a vulkanickou aktivitou (alpínsky orogén). Avšak aj v rámci samotnej Karpatskej geochemickej provincie je možné nájsť veľké rozdiely, ktoré sú v prírodných podmienkach odrazom najmä:

- rozdielnej litologickej povahy vonkajších a vnútorných Karpát,
- existenciou mineralizovaných a hydrotermálne premenených hornín,
- rozdielnou vplňou kotlín a nížin a uplatnením rôznych epigenetických geochemických procesov v pôdach, pri ich rozdielnom hydromorfnom ovplyvnení, najmä v nížinných oblastiach.

Vonkajšie Karpaty (flyšové a molasové sedimenty) majú inú geochemickú asociáciu prvkov ako vnútorné Karpaty. Na niektoré jednotky bradlového pásma sú viazané zväčšené koncentrácie Cr, Ni, Co, V, čo je zrejme odraz prítomnosti menších telies ultrabázických hornín, alebo klastických prímiesí týchto hornín. V jadrových pohoriach sú iné pozad'ové koncentrácie v pôdach na kryštaliniku a v mezozoických komplexoch. V magmatických a metamorfovaných horninách sú zväčšené obsahy Al, Na, K, Ba, Sr, Mo, P, F (Sr), naopak karbonátové komplexy majú nízke obsahy ťažkých kovov, Al, Na, K a Mo ale vysoké obsahy Ca, Mg. Najchudobnejšie sú na rôzne prvky pôdy Záhorskej nížiny na eolických pieskoch, kde okrem niekoľkých v nimiek (Pb, Sn), sú všetky ostatné prvky v deficite oproti iným oblastiam Slovenska.

Tab. 2.2 Pozad'ové koncentrácie obsahov prvkov v hlavných pôdnych jednotkách Slovenska – pôdny horizont C (Čurlík – Šefčík, 1999)

prvok	Al	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	%	mg.kg ⁻¹							
Litozeme	7,19	12,4	0,5	82	22	0,16	31,5	30	77
Regozeme	4,95	4,4	0,1	79	11	0,04	16	11	38
Rankre	7,3	7,1	0,2	90	16	0,09	25	15	60
Rendziny	4,83	8,3	0,5	63	17	0,07	27	20	61
Pararendziny	6,32	5,5	0,3	100	24	0,06	42	14	69
Černozeme	4,81	5,8	<0,1	74	14	0,02	24	10	41
Čiernice	5,57	6,6	0,2	79	17	0,03	29	11	50
Hnedozeme	6,25	7,3	0,1	89	17	0,03	29	13	53
Luvizeme	6,73	5,8	<0,1	92	16	0,04	28	13	49
Kambizeme	7,3	6,1	0,1	89	18	0,06	29	14	59
Podzoly	8,46	7,0	0,2	58	11	0,13	14,5	18	51
Pseudogleje	6,63	7,0	<0,1	94	16	0,04	27	14	46
Gleje	8,07	6,0	0,1	114	26	0,06	44	17	66
Fluvizeme	6,16	7,3	0,2	89	19	0,04	29	15	58

Z hodnotených stopových prvkov sú z regionálneho hľadiska v pôdach najdôležitejšie geochemické anomálie v oblasti Spišsko-gemerského rudohoria (Cu, Pb, Zn, Hg, As), Nízkych Tatier (As), v Kremnických a Štiavnických vrchoch (Pb, Zn, Cu, As, Cd) a v oblasti Malých Karpát (As, Pb, Zn). Sú to oblasti s výskytom rôznych typov zrudnení. Časť obsahov týchto prvkov môže

pochádzať z prírodných procesov, časť sa však rozptýlila do pôd pri ťažbe, úprave a spracovaní ťažených nerastných surovín. Tieto regionálne anomálie patria medzi najproblematickejšie aj z pohľadu určovania pozadových koncentrácií, nakoľko prírodné zvýšené anomálie sú zvyčajne ešte zvýraznené antropogénnou (banskou) činnosťou v oblasti.

2.2.3 Obsahy prvkov v horninovom prostredí

Vzhľadom na komplikovanú geologickú stavbu Slovenska je pre potreby charakterizácie litogeochemického zloženia vhodné vyčleniť na území Slovenska 64 hlavných litotypov/litofácií (Marsina et al., 1999). Pri vyčleňovaní sa do úvahy berie geologická stavba jednotlivých útvarov, chemické zloženie a petrografická charakteristika horninových vzoriek. Vyčlenenie hlavných horninových typov Slovenska je realizované s dôrazom získať primeraný počet regionálne rozšírených súborov hornín s charakteristickým chemickým zložením. V danej mierke nie je možné zameriavať sa na lokálnu variabilitu horninového prostredia, ale je nutné postihnúť primárnu regionálnu litogeochemickú variabilitu Slovenska. Základné delenie je na štyri genetické skupiny hornín:

- hlbinné magmatické,
- vulkanické a subvulkanické
- sedimentárne
- metamorfované.

Popri uvedenom genetickom kritériu ďalšími dôležitými kritériami pri vyčleňovaní jednotlivých horninových typov boli ich litológia a chemické zloženie. V ďalšom texte sú stručne charakterizované hlavné regionálne litogeochemické celky Slovenska v súlade s prácou (Marsina et al. 1999), vzhľadom k účelnosti tohto dokumentu sú však charakterizované len v znamejšie litogeochemické celky v zjednodušenej forme, kde sa hlavný dôraz kladie na chemické zloženie a obsah stopových prvkov. V detailnejšej škále sú uvádzané len priemerné obsahy vybraných prvkov: As, Cd, Cu, Al, Cr, Ni, Pb, Hg, Zn.

Hlbinné magmatické horniny

Do tejto skupiny zaraďujeme paleozoické granitoidné horniny Západných Karpát. Geochemické charakteristiky pre väčšinu granitoidov Západných Karpát naznačujú, že by mali byť analógom granitoidov produkovaných na aktívnych vulkanických oblúkoch, ktoré sa spájajú so subdukciou oceánskej kôry pod aktívny kontinentálny okraj. Hercynský orogén v Európe bol dôsledkom kontinentálnej konvergenencie a kolízie medzi Gondwanou a Lauráziou (Baltikou). Vyvrcholenie kolíznej tektoniky sa odohrávalo počas vrchného devónu a spodného karbónu (mezohercynské obdobie) s presunom hlavných kôrových príkrovov. Granitotvorné obdobie v kryštaliniku Západných Karpát presahuje 100 Ma. Podľa obsahu SiO_2 je ich možné ďalej deliť na kyslé, intermediárne a bazické hlbinné magmatické horniny.

Kyslé (až intermediárne) hlbinné magmatické horniny

Zahŕňajú najmä granitoidy paleozoika gemerika, granity, granodiority, pegmatity, leukogranitoidy tatrika a veporika. Biotitické a dvojsľudové granodiority a granity sú veľmi rozšírené a vyskytujú sa v rôznom proporcionálnom zastúpení vo všetkých jadrových pohoriach. Makroskopicky sú to stredno- až hrubozrnné, miestami aj drobnozrnné (aplitooidné), nerovnomerne zrnité, ale aj nerazne porfyrické horniny. Majú typickú granitickú, hypidiomorfne zrnitú štruktúru so znakmi

kataklastickej štruktúry. Minerálne zloženie: kremeň, plagioklas, K živec, muskovit, biotit. Z akcesorických minerálov sú prítomné: turmalín, zirkón, apatit, granát, \pm magnetit.

Vyznačujú sa pomerne vysokým obsahom SiO_2 (nad 65 hm.%), zvýšeným obsahom alkálií, stredným obsahom hliníka a zníženým obsahom FeO_T a Ca. Pomer hodnôt $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ je približne vyrovnaný, resp. v granodioritoch prevláda Na nad K a v niektorých kyslejších druhoch granitov mierne prevyšuje K_2O nad Na_2O . Znížený obsah CaO a MgO odzrkadľuje relatívne alkalickéjší charakter týchto hornín. Obyčajne majú metaluminózne-peraluminózne (subaluminózne) charakter, predstavujú stredne draselnú, granodioritickú až monzonitickú časť v rámci vápenato-alkalickej série. Zo stopových prvkov môžu byť často zvýšené aj obsahy pri As, B, F, Sn, Sb, Ce, Pb a Rb (tab. 2.3).

Intermediárne hlbinné magmatické horniny

Skupinu reprezentujú najmä tonality (až granitoidy) tatrika a veporika. Obsahuje štyri hlavné podtypy, a to: biotitické tonality tatrika, biotitické tonality až granodiority typu Sihla, ako aj hybridné biotitické tonality. Makroskopicky sú to strednozrnné, všesmerne zrnité (hybridné typy sú nerazne plošne paralelne usmernené so šmuhovitou textúrou) horniny tmavosivej, resp. sivozelenej až hnedastej farby. Typickým znakom je, že uzatvárajú enklávy metamorfovaných hornín a difúzne usmernené partie tmavých minerálov – najmä biotitu. Na minerálnom zložení sa podieľajú kremeň, plagioklas viacerých generácií, najčastejšie oligoklasovo-andezínového zloženia, biotit, K živec (často však chýba). Lokálne sa v tomto type vyskytuje aj amfibol. Z akcesórií sú prítomné apatit, zirkón, magnetit, sillimanit, granát, \pm titanomagnetit, \pm alanit, \pm ilmenit, \pm monazit, \pm titanit.

Horniny tejto skupiny obsahujú 52 – 65 hm.% SiO_2 . (lokálne aj viac). Tento široký rozptyl vyplýva z rôzneho podielu kremenno-živcovej zložky na jednej strane a obsahu biotitu na druhej strane. Dominantným znakom tonalitov je v rozličnej prevaha hodnoty Na_2O nad K_2O (tab. 2.3). Priemerné hodnoty obsahu stopových prvkov vykazujú v porovnaní s ostatnými typmi magmatických hornín prevažne stredné hodnoty: Ce, Co, Cr, Li, La, Ni, Pb, Rb, Sr a Zn. V roznejšie sú obohatené o Na_2O , Ba.

Bazické hlbinné magmatické horniny

Skupinu pokrývajú najmä amfibolicko-biotitické diority, ktoré väčšinou tvoria len menšie telesá. Makroskopicky sú to tmavosivé až tmavozelenočierné horniny stredne zrnitej všesmernej textúry. Na minerálnom zložení sa podieľajú plagioklas, obyčajne amfibol, kremeň, biotit, \pm K živec. V akcesorickom množstve sú zastúpené: apatit, titanit, zirkón, pyroxén – diopsid, magnetit, allanit, pyrit, \pm ilmenit.

Hodnoty obsahu SiO_2 sú v rámci hlbinných magmatických hornín najnižšie. Sú to metaluminózne horniny, v rámci vápenato-alkalickej série predstavujú ich bazickejšiu, vápenatú časť. Suma alkálií je podhodnotená vo vzťahu k CaO (tab. 2.3). Z hlavných prvkov sú zvýšené najmä hodnoty TiO_2 , FeO_T , MgO, CaO a MgO. Distribúcia stopových prvkov vykazuje v rámci magmatických hornín zvýšenie hodnôt V, Zn, Co, Cu, Cr, Ni, naproti tomu však zníženie hodnôt Sb, Pb, Rb, a Y.

Vulkanické horniny

Do tejto skupiny zaradíme neogénne až kvartérne vulkanické a subvulkanické horniny stredného, južného a východného Slovenska. Ich genéza úzko súvisí s terciárnym geotektonickým vojom karpatského oblúka a panónskeho bazénu. Miocénne horniny vápenato-alkalickej asociácie (bazalty, andezity, dacity a ryolity) v roznejšie prevládajú nad mladšími, pliocénnymi až kvartérnymi horninami alkalické asociácie (alkalické olivinické bazalty a nefelinické bazanity).

Charakteristickými znakmi alkalicko-vápenatých hornín orogénneho typu sú vysoký obsah Al_2O_3 v bazaltoch a andezitoch a v rozmedzí znižovanie obsahu Fe s narastajúcim obsahom SiO_2 . S relatívne vyšším obsahom K_2O korešponduje vyšší obsah inkompatibilných prvkov Rb, Cs, Ba, Be, Li, Pb, La, Ce, Nd, Sm, Zr, Hf, Th a U a nízky obsah Ni, Co, Cr, Sc a V. Charakteristický je aj vysoký pomer La/Yb a La/Y, teda vysoký stupeň frakcionácie ľahkých a ťažkých vzácnych zemín. Variabilita väčšiny prvkov vo vulkanitoch súvisí najmä s procesmi parciálneho tavenia, asimilácie a frakcionácie a v zjednodušenej schéme sa dá vyjadriť vo forme závislosti od obsahu SiO_2 . S narastajúcim obsahom SiO_2 stúpa obsah K_2O , Na_2O a inkompatibilných prvkov Li, Rb, Cs, Be, Ba, Pb, vzácnych zemín, Y, Zr, Hf, Th a U. Variabilne mierne stúpa až mierne klesá (v kyslejších horninách) obsah Al_2O_3 , P_2O_5 , Ga a Zn. S narastajúcim obsahom SiO_2 klesá obsah TiO_2 , Fe_2O_3 , FeO (relatívny obsah Fe_2O_3 a FeO je daný stupňom oxidácie), MnO, MgO, CaO a kompatibilných prvkov Sr, Cu, Co, Cr, Sc, Ni a V.

Trendy zmien obsahu jednotlivých prvkov s narastajúcim obsahom SiO_2 od bazaltov po ryolity najlepšie dokumentuje priemerný obsah prvkov uvedený v tab. 2.3. Obsah CO_2 , S, Se, Te, Cu, Pb, Zn, Cd, Hg, Au, Ag, As, Sb, Bi, B, Sn, W a Mo je dominantne ovplyvnený postmagmatickými procesmi, najmä interakciou hornín s hydrotermálnymi roztokmi v oblasti vulkanických centier a subvulkanických intruzívnych komplexov. V prípade Au, Ag, Cd, Hg, Sn, Mo, W, As, Sb, Bi, Se a Te je primárny obsah v čerstvých horninách na hranici alebo pod hranicou analytickej citlivosti a ich prítomnosť v zistiteľnom množstve je v sledkom len týchto procesov.

Alkalické bazalty a nefelinické bazality južného Slovenska prináležia k sodnému typu alkalických hornín s relatívne vysokým obsahom inkompatibilných prvkov Rb, Cs, Ba, La a Ce, ale aj s relatívne vysokým obsahom kompatibilných prvkov Co, Cr, Ni, Sc, V a Ti.

Obsah SiO_2 ich rozdeľuje na kyslé, intermediárne a bázické vulkanické horniny.

Kyslé vulkanické horniny

Ryodacity a ryolity zahŕňajú alkalicko-vápenaté vulkanické horniny s obsahom SiO_2 vyšším ako 67%. Z petrografického hľadiska ide o porfyrické až riedko porfyrické hyperstenicko-biotiticko-amfibolické, biotiticko-amfibolické a biotitické ryodacity a amfibolicko-biotitické, biotiticko-plagioklasové, biotiticko-plagioklasovo-sanidínové a biotiticko-sanidínové ryolity. V rastlice tvoria v ryodacitoch intermediárny až kyslý plagioklas, kremeň, biotit a variabilne aj amfibol a zriedkavo hypersten, v ryolitoch kyslý plagioklas, kremeň, sanidín, biotit a zriedkavo aj amfibol. Základná hmota má felzitickú, sférolitickú, mikroaplitickú alebo sklovitú štruktúru s prevládajúcim kremeňovo-živcovým komponentom.

Pre ryodacity a ryolity je charakteristický vysoký obsah SiO_2 a alkálií, najmä K_2O , a to pri nižšom obsahu TiO_2 , Fe_2O_3 , FeO, MnO, MgO a CaO. S tým korešponduje vysoký obsah inkompatibilných prvkov (prvky s veľkým iónovým polomerom, respektíve nábojom) Rb, Ba, Be, Li, Pb, La, Ce a Zr (tab. 2.3) a naopak, veľmi nízky obsah kompatibilných prvkov Sr, Cu, Ni, Co, Cr a V. Pomer Al_2O_3 a alkálií zaraďuje ryodacity a ryolity k peraluminóznym horninám s normatívnym kremeňom a korundom, ktoré nesú istú podobnosť s typom S granitových magiem, teda anatektických magiem kôrového pôvodu. Vysoká variabilita obsahu K_2O , Ba a Rb je spôsobená najmä ich extrémnou mobilitou v postmagmatických procesoch.

Intermediárne vulkanické horniny

Pyroxenické a amfibolicko-pyroxenické andezity zahŕňajú alkalicko-vápenaté horniny s obsahom SiO_2 približne v rozmedzí 55–61%. Z petrografického hľadiska ide o porfyrické pyroxenické, amfibolicko-pyroxenické a ojedinele aj pyroxenicko-amfibolické andezity. V rastlice tvorí bázický plagioklas, augit, hypersten, magnetit, variabilne amfibol, ojedinele olivín (v prípade bázických) alebo biotit (v prípade kyslejších). Základná hmota má trachytickú, pilotaxitickú, mikrolitickú alebo

hyalopilitickú štruktúru s mikrolitmi plagioklasu, pyroxénov a magnetitu v sklovitej alebo felzitickej (kremeňovo-živcovej) mezostáze. Akcesoricky sú prítomné apatit a zirkón. Sklovitá časť základnej hmoty, resp. sklovité tufy ľahko podliehajú montmorillonitizácii.

Tab. 2.3 Priemerné hodnoty obsahov magmatických a vulkanických hornín (spracované na základe údajov Marsina et al., 1999)

zložka/horniny	magmatické hlbinné			vulkanické a subvulkanické			
	kysl	intermediárne	bázické	kysl	intermediárne	bázické	subvulkanické
SiO ₂ (%)	73,52	65,76	54,15	74,22	59,36	50,19	59,85
TiO ₂ (%)	0,23	0,74	1,22	0,16	0,78	1,74	0,69
Al ₂ O ₃ (%)	14,09	16,12	16,52	13,1	17	16,51	16,61
Fe ₂ O ₃ (%)	0,7	1,76	3,48	1,19	3,78	5,11	2,48
FeO (%)	0,95	2,36	4,72	0,5	3,05	5,01	3,27
MnO (%)	0,03	0,06	0,13	0,03	0,11	0,14	0,11
MgO (%)	0,53	1,71	5,62	0,46	2,78	5,78	2,75
CaO (%)	1,09	3,15	6,58	1,23	6,16	8,51	5,57
Na ₂ O (%)	3,56	4,02	2,91	2,48	2,64	3,04	2,65
K ₂ O (%)	3,84	2,39	2,04	4,26	2,11	1,59	2,55
P ₂ O ₅ (%)	0,18	0,31	0,33	0,05	0,22	0,43	0,23
As (mg.kg ⁻¹)	4,25	2,3	2,6	1,4	1,7	1,1	6,75
B (mg.kg ⁻¹)	45,63	10,6	10,8	39,2	20,2	19,4	5,2
Ba (mg.kg ⁻¹)	560,25	951	894	577	479,33	579	543
Cd (mg.kg ⁻¹)	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	0,1	0,15	<0,1
Co (mg.kg ⁻¹)	3,28	7,6	20,6	1,4	13,6	27,35	11,6
Cr (mg.kg ⁻¹)	19,38	28	113,2	9,2	29,27	108,7	17,65
Cu (mg.kg ⁻¹)	6,58	12,2	25,3	4,4	16,6	35,1	16
Hg (mg.kg ⁻¹)	0,08	0,06	0,05	0,15	0,06	0,07	0,08
Li (mg.kg ⁻¹)	24,73	33	40,3	20	14,17	10,7	14,33
Ni (mg.kg ⁻¹)	5,3	11,3	38,4	3,1	7,63	53,25	6,5
Pb (mg.kg ⁻¹)	17	16,5	12,1	14,3	5,2	8,05	6,93
Rb (mg.kg ⁻¹)	162,23	79,2	67,3	197,9	78	53,9	109,18
Sb (mg.kg ⁻¹)	1,02	0,75	0,42	0,51	0,34	0,31	0,1
Sr (mg.kg ⁻¹)	194,63	612,2	668,9	123,4	315,27	674,1	375,55
V (mg.kg ⁻¹)	16,5	67,3	182,2	13,8	130,4	201,3	117,3
Zn (mg.kg ⁻¹)	31,48	75,6	94,2	32,7	75,67	81,15	71,8

Tak ako pre orogénne andezity všeobecne, pre horniny tejto skupiny je charakteristický vysoký obsah Al₂O₃ a Sr pri relatívne vyššom obsahu TiO₂ a kompatibilných prvkov Cu, Ni, Co, Cr a V. Procesy asimilácie kôrového materiálu a vysokotlakovej frakcionácie, ktoré sa uplatnili pri genéze andezitových magiem, sa prejavujú stredným obsahom K₂O a inkompatibilných prvkov Rb, Be, Li, La, Ce a Zr. Z ďalších stopových prvkov sú obsahy v rámci vulkanických hornín na strednej úrovni (tab. 2.3), ale v porovnaní s ostatnými bežne sa vyskytujúcimi horninami a vzhľadom na veľkú plošnú rozlohu týchto hornín sú zaujímavé zvýšené obsahy najmä V a Zn.

Bázické vulkanické horniny

Bazalty a bazaltické andezity zahŕňajú alkalicko-vápenaté horniny s obsahom SiO₂ menším ako 55–56%. Z petrografického hľadiska ide o prevažne porfyrické, menej afanitické bazalty a bazaltické andezity s výrastlicami bázického plagioklasu, olivínu, augitu a titanomagnetitu v základnej hmote s mikroofitickou, doleritickou, trachytickou alebo pilotaxitickou štruktúrou, zloženou z mikrolitov plagioklasu, pyroxénu a magnetitu s premenlivým množstvom vulkanického skla. Ojedinele môže

byť prítomný aj hypersten alebo amfibol. Prítomné vulkanické sklo je spravidla premenené na agregát chloritu a ílových minerálov.

Tak ako pri skupine pyroxenických andezitov aj pre bazalty a bazaltické andezity je z geochemického hľadiska charakteristický relatívne vysoký obsah Al_2O_3 , FeO_T , TiO_2 , MgO a CaO . Relatívne obohatenie o K_2O a inkompatibilné prvky Rb, Be, Li, Pb, La, Ce a Zr charakteristické pre horniny stredno- až vysoko-draselného typu je u bazaltov a bazaltických andezitov nevýrazné. Obsah stopových prvkov Ni, Co, Cu a Cr je v rámci magmatických a vulkanických hornín relatívne vysoký (tab. 2.3). Priemerný obsah Pb, Sn, As, Sb a Se je nízky, mierne zvýšený obsah uvedených prvkov je ojedinelým javom.

Sedimentárne horniny

Do tejto skupiny zaraďujeme mezozoické, paleogénne a neogénne sedimentárne horniny. Spoločným charakteristickým znakom absolútnej väčšiny týchto hornín je variabilný obsah karbonátov, najmä CaCO_3 , menej $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (od viac ako 95% v priemere pri niektorých vápencoch a dolomitoch až po menej ako 5% v priemere pri niektorých psamitoch a pelitoch). Z hľadiska litológie ich delíme na päť hlavných skupín: psefity, psamity, pelity, vápence a dolomity. Jednotlivé skupiny sa potom ďalej rozčleňujú, a to najmä s ohľadom na stratigrafickú pozíciu a obsah karbonátovej zložky v jednotlivých typoch sedimentov.

Psefity

Skupinu reprezentuje podskupina karbonatických zlepencov flyšových sekvencií jury až paleogénu bradlového a pribradlového pásma a ako druhá podskupina sú to brekcie, zlepence centrálnokarpatského paleogénu. Tieto dve podskupiny sa pomerne výrazne odlišujú najmä rozdielom vo vápnitosti a obsahu silikátovej zložky.

Vápnitosť týchto hornín je premenlivá (v priemere okolo 28% v prepočte na CaCO_3 – pre pieskovce a až 85% pre centrálnokarpatské zlepence) ale je väčšinou vyššia ako v prípade pieskovcov paleogénu a neogénu, a to na úkor menšieho množstva alumosilikátového komponentu (priemerne od 5,71% po 1,11% Al_2O_3), reprezentujúceho najmä živce a ílové minerály. Priemerný obsah kremitej zložky je od 61,18% SiO_2 (karbonatické pieskovce a zlepence flyšových sekvencií) až po 8,53% (vápnité zlepence centrálnokarpatského paleogénu).

Porovnaním s distribúciou stopových prvkov v ostatných horninových typoch nie sú tieto sedimenty výraznejšie obohatené (resp. pozitívne anomálne) skôr predstavujú horninové typy s nižším priemerným obsahom väčšiny stopových prvkov (tab. 2.4).

Psamity

Sem možno zaradiť viacero pieskovcových súvrství, najmä kremité pieskovce triasu a jury, pieskovce vnútrokarpatského paleogénu, pieskovce duklianskej a magurskej jednotky a pieskovce neogénu.

Psamity obsahujú v priemere relatívne veľa kremitého komponentu, jeho hodnoty sú však výrazne variabilné v závislosti od typu (od 79,94% SiO_2 pre kremité pieskovce triasu až po 62% pre pieskovce paleogénu) v priemere sú však najkremitejšie spomedzi všetkých sledovaných sedimentárnych hornín Slovenska. Vzhľadom na dominanciu kremitej zložky je v týchto sedimentoch v priemere pomerne málo karbonátovej (varíruje reverzne ku kremitej zložke od 3,55% CaO do 10,57%), resp. alumosilikátovej (od 9,76% do 5,78% Al_2O_3 – reprezentuje najmä živce a ílové minerály) prímеси. Z hlavných zložiek bva v priemere zvýšený najmä obsah Na_2O (tab. 2.4). Pre stopové prvky sú charakteristické väčšinou stredné hodnoty priemerného obsahu (v rámci sedimentárnych hornín).

Pelity

Predstavujú pestrú genetickú skupinu hornín tvorenú najmä ílovcami triasu a jury, ďalej ílovce kriedy až paleogénu ako aj neogénne ílovce. Z hľadiska minerálneho zloženia ílovcov sú zastúpené najmä kremeň, illit, kalcit, kaolinit, ílové minerály so zmiešanou illitovo-montmorillonitovou štruktúrou, dolomit, montmorillonit a menej je akcesórií (siderit, pyrit, sadrovec, mastenec, ankerit, rodochrozit).

Vzhľadom k vysokej variabilite obsahov hlavných zložiek je charakter pelitov diferencovaný od málo vápnitých (nevápnité ílovce neogénu – 2,58% CaO) až po vysoko vápnité ílovce kriedy a paleogénu (14,01% CaO). Úmerne tomu sa mení aj podiel ďalších hlavných zložiek – kremitej (od 47% po 62% SiO₂) a ílovej (Al₂O₃ od 12,04 po 15,08%). Z stopových prvkov sú často prítomné zvlášť špené priemerné obsahy, pričom často krát sú to najvyššie priemerné obsahy v rámci všetkých hlavných typov hornín (v každom prípade sú to najvyššie v rámci sedimentárnych hornín). Sem možno zaradiť najmä As, B, Cr, Co, Ni, Li, Ce, atď. (tab. 2.4).

Zvláštnu podskupinu pelitov v roznejšie sa odlišujúcu od ostatných pelitov sú tufitické pelitické sedimenty neogénu, ktoré majú v roznejšie zvlášť obsah Al₂O₃ (17,32% - reprezentujúci ilitickú zložku), obsah Na₂O a veľmi nízky obsah karbonatickej zložky (3,11% CaO). Ďalšie rozdiely sú v nižších obsahoch stopových prvkov ako sú napr. Li, B, Sb, Cr, Ni, alebo zvlášť obsahy ďalších zložiek napr. V, Fe, Ti. Tieto rozdiely sú vďaka genéze týchto pelitov, ktorá je spojená s prejavmi neogénneho vulkanizmu.

Vápence

Horniny skupiny reprezentujú čisté vápence prakticky všetkých uvedených litostratigrafických a tektonických jednotiek. Súbor zahŕňa nasledujúce litologické typy: organodetritické vápence, rifové vápence, lagunárne vápence, krinoidové vápence, hľuznaté vápence, kalové vápence a kryštalické vápence.

Priemerný obsah vápnika (CaO = 53,59%) zaraďuje tieto horniny medzi typické vápence s obsahom CaCO₃ nad 95% a s minimálnym obsahom dolomitického komponentu (priemerný obsah MgO = 1,03%). Najrozšírenejším minerálom je kalcit. Nízky obsah dolomitovej prímesi je charakteristický pre všetky sledované súbory mezozoických vápencov. Obsah kremitej a ílovej prímesi je v čistých vápencoch v rozne najnižší v porovnaní s ostatnými vápencami a v priemere dosahuje hodnotu 1,26% SiO₂, resp. 0,31% Al₂O₃.

Obsahu hlavných prvkov zodpovedá aj distribúcia študovaných stopových prvkov, ktoré sa v daných horninách vyskytujú väčšinou v extrémne nízkych koncentráciách (tab. 2.4). V nimkou je najmä stroncium, izomorfne zastupujúce vápnik.

V prípade vápencov so zvlášť m obsahom prímesí (piesčité, ílovité, atď.) sa obsahy zložiek menia v závislosti od typu prímesi. Všeobecne dochádza k poklesu obsahu vápnitej zložky a vzostupu ílovitej, resp. kremitej zložky. Zároveň so zmenou obsahu hlavných zložiek sa mení aj obsah stopových zložiek u ktorých dochádza väčšinou k vzostupu koncentrácií. Uvedené dokumentuje priemerné zloženie vápencových hornín s prímesou (tab. 2.4).

Tab. 2.4 Priemerné hodnoty obsahov sedimentárnych a metamorfovaných hornín (spracované na základe údajov Marsina et al., 1999)

zložka/horniny	sedimentárne								metamorfovan			
	psefity	psamity	pelity	pelity-tufitick	vápence	vápence-prímes	dolomity	dolomity-prímes	metapsamity	metapelity	metavulkanity kysl	metavulkanity intermediárne a bazick
SiO ₂ (%)	34,86	68,46	53,69	60,35	1,26	19,4	0,81	13,55	73,91	61,7	71,81	48,8
TiO ₂ (%)	0,24	0,43	0,68	0,76	0,02	0,1	0,02	0,15	0,55	0,74	0,34	1,63
Al ₂ O ₃ (%)	3,41	7,54	14,19	17,32	0,31	2,16	0,24	3,5	10,59	18,07	13,92	14,65
Fe ₂ O ₃ (%)	0,84	1,47	3,58	4,01	0,11	0,7	0,13	1,02	1,71	2,68	1,69	6,2
FeO (%)	0,67	1,39	2,02	1,84	0,1	0,49	0,1	0,53	1,74	3,75	1,05	6,82
MnO (%)	0,04	0,07	0,09	0,09	0,02	0,08	0,01	0,06	0,05	0,08	0,04	0,18
MgO (%)	4,78	1,61	2,71	1,78	1,03	2,23	19,98	16,25	1,15	2,24	1,07	6,05
CaO (%)	26,18	7,19	7,54	3,11	53,59	39,74	31,51	25,76	1,17	0,95	0,53	7,74
Na ₂ O (%)	0,54	1,04	0,8	1,56	0,04	0,16	0,05	0,11	1,82	1,72	1,92	3,39
K ₂ O (%)	0,83	1,5	2,93	1,68	0,12	0,46	0,07	1,02	2,18	3,45	4,29	0,75
P ₂ O ₅ (%)	0,06	0,09	0,12	0,13	0,03	0,06	0,02	0,07	0,13	0,19	0,11	0,36
As (mg.kg ⁻¹)	2,9	4,2	6,66	4,3	1,7	2,38	1,7	1,8	5,52	6,12	2,48	3,94
B (mg.kg ⁻¹)	24,95	46,97	110,13	50,3	<3	18,78	<3	57,5	51,4	55,26	101,23	14,78
Ba (mg.kg ⁻¹)	233	263,14	362,57	345	<30	67,5	<30	<30	434,6	592,2	312	165
Cd (mg.kg ⁻¹)	<0,1	0,22	0,18	<0,1	<0,1	0,3	<0,1	0,11	<0,1	<0,1	0,01	0,13
Co (mg.kg ⁻¹)	2,3	3,62	8,84	8,1	<1	2,77	<1	3,4	6,86	10,96	3,25	31,56
Cr (mg.kg ⁻¹)	38,6	66,46	95,74	39,7	<5	19,28	<5	12,5	53,24	73,14	28,25	149,96
Cu (mg.kg ⁻¹)	7,25	11,14	31,19	23,8	5,7	11,5	4,4	6,6	16,78	22,52	7,58	41,82
Hg (mg.kg ⁻¹)	0,04	0,1	0,11	0,07	0,03	0,04	0,02	0,02	0,24	0,05	0,11	0,15
Li (mg.kg ⁻¹)	13	23,94	52,24	22,6	1,7	10,68	2,5	17,6	24,54	35,78	28,07	34,9
Ni (mg.kg ⁻¹)	9,1	20,23	42,33	10,8	1,9	11,06	1,4	6,7	23,46	31,9	9,53	50,96
Pb (mg.kg ⁻¹)	4,8	5,36	7,71	5,3	3,2	4,03	2,6	4,7	5,4	7,9	3,85	8,6
Rb (mg.kg ⁻¹)	45,2	53,69	117,13	80,4	7,1	18,33	6,6	<5	86,06	129,04	135,8	26,7
Sb (mg.kg ⁻¹)	0,5	1,07	0,83	0,24	0,6	0,49	0,54	0,49	1,44	1,11	0,94	1,03
Sr (mg.kg ⁻¹)	199,25	162,44	189,61	189,2	460,5	361,88	115,8	375,5	105,78	111,92	57,9	184,58
V (mg.kg ⁻¹)	18,8	42,16	103,07	129,7	<5	14,46	<5	32,5	65,1	108,06	28,38	240,98
Zn (mg.kg ⁻¹)	22,5	37,17	74,2	68,6	12,8	22,54	11,3	13,6	39,76	75,5	33,55	106,52

Dolomity

Zahŕňajú najrozličnejšie typy dolomitov stredného až vrchného triasu tatrika, veporika, hronika, menej silicika. Z hľadiska chemického zloženia ide o veľmi čisté dolomity (priemerný obsah $\text{CaO} = 31,51\%$, $\text{MgO} = 19,98\%$, $\text{CO}_2 = 45,34\%$), čo v prepočte predstavuje viac ako 98% karbonátového komponentu. Z tohto dôvodu obsahujú dolomity v priemere veľmi málo kremitej ($0,81\% \text{SiO}_2$) aj ílovej ($0,24\% \text{Al}_2\text{O}_3$) zložky. Primerane nízky je aj obsah ostatných hlavných prvkov. Hodnoty obsahu stopových prvkov sú v tomto súbore najnižšie spomedzi všetkých študovaných hornín Slovenska, pričom množstvo viacerých z nich nedosiahlo ani hodnotu medze stanovenia použitých analytických metód.

Podobne ako pri vápencoch existujú aj priestorovo limitované polohy dolomitických komplexov s prímесou kremitej, resp. ílovitej zložky, čo sa opäť prejavuje poklesom karbonatickej zložky a vzrastom obsahu ostatných hlavných zložiek. Podobne sa zvyšujú aj koncentrácie stopových prvkov (tab. 2.4).

Metamorfovaný horniny

V poslednom období sa získalo mnoho údajov o metamorfovaných horninách Západných Karpát, najmä z hľadiska minerálnych asociácií a P-T podmienok metamorfózy (napr. Krist et al., 1992). Tieto a mnohé novšie údaje potvrdzujú pomerne zložitú metamorfnú vývoj Západných Karpát ako dôsledok minimálne dvoch preukázateľných orogénnych cyklov – hercynského a alpinskeho.

Metapsamity

Do tejto horninovej skupiny sú zaradené metasedimenty s väčším zastúpením kremeňa, čo sa prejavuje vyšším obsahom SiO_2 a Al_2O_3 v porovnaní s metapelitmi. Spadajú sem metapsamity - ruly, bridlice kryštalinika tatrika a veporika, metapsamity staršieho paleozoika gemerika, metapsamity mladšieho paleozoika gemerika, metapsamity mladšieho paleozoika tatrika, zemplinika, veporika a hronika. Horniny sú postihnuté rôznym stupňom metamorfózy od fácie zelených bridlíc až po amfibolitovú fáciu.

Minerálne asociácie tvoria často kremeň, chlorit, živce, muskovit, biotit a granát a epidot, pričom vzájomný pomer ich hlavných minerálnych zložiek je variabilný v závislosti na zložení metamorfovaného materiálu. Vo všeobecnosti však v porovnaní s metapelitmi obsahujú vyšší podiel kremitej zložky ($73,91\% \text{SiO}_2$) a menší podiel ílovitej zložky ($10,59\% \text{Al}_2\text{O}_3$), ako aj ostatných hlavných zložiek – FeO_T , MgO , K_2O (tab. 2.4). Zo stopových prvkov sú dokumentované taktiež nižšie priemerné hodnoty v porovnaní s metapelitmi, v určitých rysoch je to obdobná situácia ako pri obsahu prvkov v psefítoch-psamitoch a pelitov.

Metapelity

Horniny tohto súboru predstavujú metamorfné deriváty pelitických sedimentov, metamorfované v rôznom stupni, resp. fácií zelených bridlíc až granulitovej fácií. Zaradujeme sem metapelity fylity, svory, pararuly, migmatity a bridlice tatrika a veporika, metapelity a metasiltovce staršieho a mladšieho paleozoika gemerika.

Obsah kremitej zložky je v porovnaní s metapsamitmi nižší (SiO_2 61,7%) a zvýšený je podiel ílovitej zložky (Al_2O_3 v priemere 18,07%). Spolu s nárastom ílovitej zložky sa zvyšuje aj obsah železa, horčíka a draslíka z hlavných zložiek. Typická je prevaha K_2O nad Na_2O . Celé množstvo K_2O je pritom zvyčajne viazané na svetlú slúdu – muskovit. Na_2O je prednostne spojené so slúdnatým minerálom –

paragonitom, len v nevraznej miere s metamorfným albitom. Dochádza však aj k nárastu obsahu väčšiny stopových prvkov (tab. 2.4), napr. As, Co, Cr, V, Ni, Zn.

Kyslé metavulkanity

Do tejto skupiny boli zaradené metamorfity kyslého až intermediárneho zloženia vulkanického a vulkanoklastického pôvodu (metaryolity, metadacity). Sú tvorené kyslími metavulkanitmi veporika, staršieho a mladšieho paleozoika gemerika, veporika a tatrika.

Minerálne asociácie tvoria kremeň, živce, muskovit, chlorit, miestami je prítomný biotit, epidot a turmalín. Obsah hlavných a stopových prvkov je blízky koncentrácii udávanej pre kyslé vulkanické horniny – ryolity až dacity, s veľmi nízkou nižšieho obsahu Na, As, Ba, Pb, Sr, Y a Zr, čo v prípade Na, Ba a Sr môže súvisieť s rozkladom pôvodných magmatických živcov pri metamorfóze.

Zo stopových prvkov sa zistila vyššia koncentrácia niektorých prvkov napr. B, Rb, ale vo všeobecnosti sú priemerné obsahy väčšiny stopových prvkov skôr nižšie (tab. 2.4). Obsahy stopových prvkov v rámci skupiny však môžu v rôznej miere variovať, kedy napríklad kyslé metavulkanity staršieho paleozoika gemerika priemerne obsahujú až 0,27 ppm Hg (podobne ako metapsamity staršieho paleozoika gemerika).

Intermediárne a bazické metavulkanity

Predstavujú pomerne pestrú skupinu hornín. Zahŕňa najmä metamorfity bazického vulkanického materiálu metamorfované za rôznych teplotných a tlakových podmienok – metabazalty, metagabrá, metatufy ako aj metamorfity, vulkanitov a vulkanoklastík intermediárneho charakteru. Z horninových typov sem patria metabazity – zelené bridlice a amfibolity kryštalinika tatrika a veporika, intermediárne a bazické metavulkanity mladšieho a staršieho paleozoika gemerika, intermediárne a bazické metavulkanity mladšieho paleozoika hronika a metabazalty meliatika.

V tatriku a veporiku faciách zelených bridlíc zodpovedajú jemnozrnné sivozelené bridlice s aktinolitom, ako aj metabazalty so zachovanými magmatickými textúrnymi znakmi, kde charakteristickou metamorfnou asociáciou je aktinolit + albit. Amfibolity s granátom a klinopyroxénom pravdepodobne dosiahli až eklogitovú faciú metamorfózy, pričom boli postihnuté v rôznej miere retrográdnymi premenami v amfibolitovej facií.

Pre intermediárne až bazické metavulkanity paleozoika gemerika je minerálne zloženie väčšinou charakterizované asociáciou chlorit + albit + aktinolit ± epidot/zoizit, titanit, kalcit. Skupina bazických hornín s obsahom SiO₂ od 39,9% až do 56,6% patrí podľa klasifikácie TAS i podľa svojho minerálneho zloženia k širokej skupine počnúc od ultrabázik (zmenených na antigoritové serpentinity) až po andezity-bazalty. Vyznačujú nízkym obsahom alkálií pri v rôznej prevahe Na₂O nad K₂O. Charakteristický je pomerne vysoký obsah MgO, FeO a CaO a zároveň nízky stupeň oxidácie železa (pomer Fe₂O₃/FeO).

Vo všeobecnosti sa horniny tejto skupiny vyznačujú nízkym obsahom kremitej zložky (priemer SiO₂ je 48,8%), relatívne vyšším obsahom Al₂O₃, CaO, MgO, ale najmä vysokým obsahom TiO₂, FeO_T, (ktoré je najvyššie v rámci všetkých skupín hornín). V súlade s charakterom hlavných prvkov je aj distribúcia stopových prvkov. Zvýšené sú najmä priemerné obsahy Co, Cr, Cu, Ni, V, Zn (tab. 2.4).

Prehľad priemerných hodnôt obsahov vybraných prvkov pre detailné litogeochemické členenie Západných Karpát je uvedený v tab. 2.5. Problematikou ostáva chemické zloženie kvartérnych sedimentov, ktoré závisí najmä na znosoch oblastí sedimentov.

Tab. 2.5 Priemerné hodnoty obsahov vybraných prvkov pre detailné litogeochemické členenie (spracované na základe údajov Marsina et al., 1999)

Označenie	Horninov prostredie	Al	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
		%					mg.l ⁻¹			
MAG - 1	granitoidy gemerika	3,4	11,8	<0,1	16,3	7,1	<0,01	3	10,4	22,2
MAG - 2	pegmatity a aplity	3,74	1,3	<0,1	22,8	4,2	0,08	5,5	16	18,6
MAG - 3	leukogranitoidy	3,81	2,3	<0,1	17,2	4,8	0,08	5,9	21,1	31,2
MAG - 4	granodiority až granity	3,96	1,6	<0,1	21,2	10,2	0,08	6,8	20,5	53,9
MAG - 5	tonality	4,27	2,3	<0,1	28	12,2	0,06	11,3	16,5	75,6
MAG - 6	diority	4,37	2,6	<0,1	113,2	25,3	0,05	38,4	12,1	94,2
NEVU - 1	ryolity / ryodacity	3,47	1,4	0,2	9,2	4,4	0,15	3,1	14,3	32,7
NEVU - 2	pyroxénicko-amfibolické/amfibolické/bioticko-amfibolické andezity/dacity	4,4	1,4	0,1	21	14	0,08	6,3	5,5	71,6
NEVU - 3	pyroxénické/amfibolicko-pyroxénické andezity	4,64	1,1	0,09	35,8	18,1	0,07	8,6	4,5	74,2
NEVU - 4	propylitizované/chloritizované andezity / andezitové porf. ry	4,46	2,6	0,1	31	17,7	0,04	8	5,6	81,2
NEVU - 5	bazalty/bazaltoidné andezity	4,66	1,1	0,15	46,3	25,8	0,07	12,6	3,7	71,1
NEVU - 6	alkalické bazalty pliocénu/kvartéru	4,08	<0,1	<0,1	171,1	44,4	<0,01	93,9	12,4	91,2
NEVU - 7	granodiorit	4,32	<0,1	<0,1	22,5	13,5	<0,01	8,5	8,6	62,5
NEVU - 8	granodioritové porf. ry	4,33	10,9	<0,1	18,5	22	0,01	5,6	7,9	74
NEVU - 9	kremidioritové porf. ry	4,42	<0,1	<0,1	14,8	14,2	<0,01	4,9	6	72,9
NEVU - 10	diority / dioritové porf. ry	4,51	2,6	<0,1	14,8	14,3	0,14	7	5,2	77,8
SED - 1	vápnité pieskovce / konglomeráty (Mz)	1,51	3,5	<0,1	66,2	6,9	0,04	14,9	<1	24,4
SED - 2	brekcie, konglomeráty, karbonáty (Pg)	0,29	2,3	<0,1	11	7,6	0,04	3,3	4,8	20,6
SED - 3	pieskovce / kremité pieskovce / kremence (Mz)	1,53	3,6	<0,1	31,9	7,4	0,04	11,8	3,7	15,5
SED - 4	pieskovce bielopotockého súvrstvia (Pg)	1,64	3,9	<0,1	69	5	0,04	19,1	4,4	24,9
SED - 5	pieskovce (Pg, okrem bielopotockého súvrstvia)	2,03	6,6	<0,1	69,3	10,6	0,09	22,1	5,9	41
SED - 6	pieskovce magurskej jednotky (Pg)	1,89	3,8	0,16	112,8	14,1	0,08	28,6	4,9	42
SED - 7	pieskovce duklianskej jednotky (Mz až Pg)	1,92	4,2	0,28	61,8	16,1	0,15	21,8	5,8	49,2
SED - 8	piesky, pieskovce, silty, siltovce (Ne)	2,58	2,9	<0,1	53,4	9,5	0,08	15,3	6,5	35,2

Tab. 2.5 pokračovanie

Označenie	Horninov prostredie	Al	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
SED - 9	vápnité pieskovce / siltovce (Ne)	2,35	4,4	<0,1	67	15,3	0,2	22,9	6,3	52,4
SED - 10	fluvce / piesčité fluvce (Mz)	4,19	4	<0,1	67,5	17,8	0,03	30,8	6,3	48,2
SED - 11	fluvce / piesčité fluvce (Mz až Pg)	3,19	6,2	<0,1	77,5	32,6	0,09	40,5	4,3	70,1
SED - 12	fluvce (Pg)	3,82	10,2	0,21	105	32,7	0,12	43,8	8,7	79,9
SED - 13	fluvce magurskej jednotky (Pg)	3,83	6	<0,1	132,9	42,7	0,04	57,4	7,3	86,2
SED - 14	fluvce duklianskej jednotky (Pg)	4	7	<0,1	107,3	44	0,06	52,1	9,9	94,2
SED - 15	fly, fluvce (Ne)	3,93	6,1	<0,1	90,3	23,6	0,22	34,2	9	71,4
SED - 16	vápnité fluvce / slieňovce (Ne)	3,33	7,1	0,14	89,7	24,9	0,24	37,5	8,5	69,4
SED - 17	tufitické sedimenty (Ne)	4,58	4,3	<0,1	39,7	23,8	0,07	10,8	5,3	68,6
SED - 18	vápence (Mz)	0,08	1,7	<0,1	<5	5,7	0,03	1,9	3,2	12,8
SED - 19	fluvité vápence (Mz)	0,67	2,1	<0,1	23,5	13,4	0,03	17,8	3,2	25,3
SED - 20	slieňovce (Mz)	0,8	2,2	<0,1	22,6	13,8	0,04	14,9	<1	28,2
SED - 21	piesčité vápence (Mz)	0,19	2,9	<0,1	<5	5,6	0,03	3,1	3,1	12,2
SED - 22	kremité vápence/silicity (Mz)	0,57	2,2	<0,1	12,5	16	0,04	13,8	4,3	26,3
SED - 23	piesčité vápence, vápence (Ne)	0,64	2,5	0,3	18,5	8,7	0,07	5,7	5,5	20,7
SED - 24	dolomity (Mz)	0,06	1,7	<0,1	<5	4,4	0,02	1,4	2,6	11,3
SED - 25	dolomity karpatského keupera (Mz)	0,93	1,8	0,11	12,5	6,6	0,02	6,7	4,7	13,6
MET - 1	metapsamity: bridlice (KTV)	3,67	4,5	<0,1	49	20,7	<0,01	19,9	6,5	57,9
MET - 2	metapsamity: ruly / metakvarcity (KTV)	3,66	4,8	<0,1	75,1	14,7	0,03	26,3	7	52,5
MET - 3	metapsamity (SPzG)	2,63	7,5	<0,1	52,3	11,2	0,32	17	2,7	24,3
MET - 4	metapsamity (MPzG)	0,54	7,2	<0,1	50	15,3	0,24	32,1	<1	21,8
MET - 5	metapsamity (MPzTVZH)	3,52	3,6	<0,1	39,8	22	0,35	22	<1	42,3
MET - 6	metapelite: bridlice, fylity, svory (KTV)	5,09	4,6	<0,1	71,1	26,3	0,02	36,7	7,8	75,7
MET - 7	metapelite: pararuly/migmatity (KTV)	4,54	2,3	<0,1	96,3	33,3	0,02	41,1	8	83,3
MET - 8	metapelite a metasiltovce (SPzG)	4,93	7,3	<0,1	73,1	12,2	0,08	22,8	<1	66,9
MET - 9	metapelite a metasiltovce (MPzG)	4,86	7,8	<0,1	79,6	20,7	0,07	30,9	<1	71,6
MET - 10	metapelite a metasiltovce (MPzTVZH)	4,48	8,6	<0,1	45,6	20,1	0,07	28	<1	80
MET - 11	kyslé/intermediárne metavulkanity (KV)	3,98	1,5	<0,1	25,3	4,4	0,01	6	3,6	37,2
MET - 12	kyslé metavulkanity (SPzG)	3,58	5,3	<0,1	29,5	9,2	0,27	10,6	3,3	42,8
MET - 13	kyslé metavulkanity (MPzG)	3,64	2,5	<0,1	32,2	11,4	0,06	12	1,9	18,1
MET - 14	kyslé metavulkanity (MPzVZT)	3,54	0,6	0,01	26	5,3	<0,01	<1	6,6	36,1
MET - 15	metabazity: amfibolity / zelené bridlice (KTV)	4	2,1	<0,1	195,9	35,3	<0,01	58,7	<1	72,1
MET - 16	intermediárne / bazické metavulkanity (SPzG)	4,02	4	0,13	193	26,4	0,03	58,8	5	159,8
MET - 17	intermediárne / bazické metavulkanity (MPzG)	3,91	5,9	<0,1	164,5	72,2	0,39	66,9	<1	69,9
MET - 18	intermediárne / bazické metavulkanity (MPzH)	3,77	4,2	<0,1	89,1	36,1	0,04	35,7	16,3	101,1
MET - 19	metabazity meliatika - príkrov Bôrky (Mz)	3,68	3,5	<0,1	107,3	39,1	<0,01	34,7	4,5	129,7
MET - 20	metagranitoidy: ortoruly, mylonity (KTV)	3,72	2,2	<0,1	44,4	15,2	0,02	11,4	7	33,5
MET - 21	lydity (SPzG)	0,94	11,4	<0,1	66,8	8,1	0,34	8,2	5	11,1
MET - 22	metamorfované vápence (MPzG)	0,31	4,8	0,27	9,6	6,4	0,08	6,2	4	7,2
MET - 23	metamorfované dolomity / magnezity (MPzG)	0,19	2,3	<0,1	<5	3,8	0,02	6,8	2	2,7

Vysvetlivky: Pg – paleogén, Ne – neogén, Mz – mezozoikum, SPzG – staršie paleozoikum gemerika, MPzG – mladšie paleozoikum gemerika, MPzH – mladšie paleozoikum hronika, KTV – kryštalínikum tatrika a veporika, MPzTVZH – mladšie paleozoikum tatrika, veporika, zemplinika a hronika

Distribúcia vybraných kovov v horninovom prostredí vo vzťahu k výskytu zrudnenia

Mapy distribúcie uvedené na obr. 2.3 až obr. 2.11 sú prezentované pre nasledovné prvky: Al, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn.

Hliník je jeden z najrozšírenejších prvkov zemskej kôry. Podľa hmotnosti v nej po kyslíku a kremíku zaujíma tretie miesto. Dôležité je jeho vystupovanie v komplexnom anióne $(\text{AlO}_4)^{5-}$, ktor môže čiastočne zastupovať tetraédre $(\text{SiO}_4)^{4-}$ v štruktúrach silikátov, vznikajú tak alumosilikáty. V magmatických procesoch je hliník viazaný na plagioklasy, amfiboly, albit, ortoklas, nefelín, biotit a ďalšie. Obsah Al stúpa v bazických horninách ako kompenzácia za pokles Si. V sedimentárnych horninách je najdôležitejšie jeho vystupovanie v ílovej zložke najmä vo forme hydroalumosilikátov (napr. kaolinit, illit, montmorillonit). Najnižší obsah dosahuje hliník v karbonátoch horninách a v kremencoch. Priemerný obsah hliníka v magmatitoch Slovenska (obr. 2.3) stúpa smerom od kyslých granitoidov gemerika až po bazické diority (12,84%-16,52% Al_2O_3). V neogénnych vulkanických

horninách sú priemerné hodnoty hliníka v rozmedzí od 13,1% (ryolity až ryodacity) do 17,6% Al_2O_3 (bazalty až bazaltoidné andezity). Distribúcia hliníka v sedimentárnych horninách je ovplyvnená pomerom ílovej, piesčitej a karbonátovej prímеси. V pieskovcoch je obsah Al od mezozoických až po neogénne pieskovce (5,78-9,76% Al_2O_3), čo svedčí o narastaní podielu ílovej zložky. Z ílovcov obsahujú najmenej hliníka karbonatické ílovce bradlového pásma a neogénu (12,04%-12,6% Al_2O_3). Hodnoty priemerného obsahu v ostatných ílovcach sú v rozmedzí od 14,42% do 15,85% Al_2O_3 . V karbonátoch horninách je obsah hliníka odrazom kvantitatívneho zastúpenia ílovej zložky. Najmenej Al obsahujú v priemere dolomity (0,24% Al_2O_3), resp. vápence (0,31% Al_2O_3) a piesčité vápence (0,7% Al_2O_3). Najviac Al obsahujú ílovité vápence, slieňovce, resp. dolomity karpatského keuperu (2,53; 3,02; resp. 3,5% Al_2O_3). Najmenej hliníka spomedzi metamorfovaných hornín obsahujú slabo metamorfované paleozoické dolomity/magnezity a vápence (0,73 a 1,19% Al_2O_3). Metapsamity obsahujú v priemere do 14% Al_2O_3 . Metapelity obsahujú priemerne 19,24% Al_2O_3 (bridlice, fylity a svory), resp. 17,16% Al_2O_3 (pararuly, migmatity). Kyslé až intermediárne metavulkanity obsahujú v priemere 15,04% Al_2O_3 . Priemerný obsah v intermediárnych až bazických metavulkanitoch varíruje v rozmedzí od 15,12% až po 13,89% Al_2O_3 (Marsina et al., 1999).

Arzén je chalkofilný stopový prvok, ktorý sa v prírodných podmienkach najčastejšie vyskytuje v oxidačnom stupni +3 a +5. V sedimentoch je viac arzenu ako v magmatických horninách, pričom sa koncentruje v íloch a v Mn hydroxidoch, sulfidoch a fosfátoch. Obohatenie ílových hornín o As v porovnaní s magmatitmi podporuje názor o existencii ďalších zdrojov As (vulkanické exhalácie, horúce pramene, regionálny metamorfizmus). Priemerný obsah arzenu v hlbinných magmatických horninách varíruje v rozmedzí od 1,3 mg.kg^{-1} (pegmatity a aplity) do 2,6 mg.kg^{-1} (diority). Vo vulkanických horninách sa zaznamenali podobné hodnoty priemerného obsahu arzenu v rozmedzí od 1,1 mg.kg^{-1} v bazaltoch a bazaltoidných andezitoch do 2,6 mg.kg^{-1} v andezitoch. Zo sedimentárnych hornín v priemere najviac As obsahujú ílovce a najmenej karbonáty. Najviac arzenu obsahujú ílovce vnútrokarpatského paleogénu (10,2 mg.kg^{-1}). Z karbonátoch hornín dolomity a "čisté" vápence obsahujú o niečo menej arzenu (1,7-1,8 mg.kg^{-1}) ako ostatné vápence s ílovou či piesčitou prímесou (2,1-2,9 mg.kg^{-1}). Metapelity paleozoika obsahujú v priemere najviac As (7,3 až 8,6 mg.kg^{-1}) z metamorfných hornín. V kyslých a intermediárnych vulkanitoch boli zaznamenané priemerné hodnoty obsahu As v rozmedzí od 0,6 do 2,5 mg.kg^{-1} (podstatne viac As obsahujú tieto horniny v staršom paleozoiku gemerika – 5,3 mg.kg^{-1}). Priemerný obsah arzenu v intermediárnych až bazických metavulkanitoch varíruje od 2,1 mg.kg^{-1} v amfibolitoch a zelených bridliciach až po 5,9 mg.kg^{-1} v horninách mladšieho paleozoika gemerika.

Kadmium je stopový prvok, ktorý sa prednostne viaže so sulfidmi. V prírodných podmienkach sa vyskytuje v oxidačnom stupni +2. Jeho charakteristickou geochemickou vlastnosťou je sprevádzanie zinku v tmavých horninotvorných mineráloch a vo sfalerite (ZnS). Primárny obsah Cd v jednotlivých typoch hornín dosahuje len nízke hodnoty, najviac sa koncentruje v ílových sedimentoch. Vo väčšine hornín Slovenska sú hodnoty obsahu kadmia nižšie, ako je medza stanovenia bežných analytických hodnôt (0,1 mg.kg^{-1}). V granitoidoch gemerika poznačených procesmi greizenizácie hodnoty obsahu Cd varírujú v rozmedzí 1 až 3 mg.kg^{-1} . Obsah Cd vo vulkanických horninách priemerne varíruje v rozmedzí od 0,1 mg.kg^{-1} v andezitoch do 0,2 mg.kg^{-1} v ryolitoch a ryodacitoch. Zo sedimentárnych hornín sa mierne vyššie hodnoty zistili v pieskovcoch paleogénu magurskej, resp. duklianskej jednotky (0,16; resp. 0,28 mg.kg^{-1}), ílovcach vnútrokarpatského paleogénu, resp. karbonatických ílovcach neogénu (0,21; resp. 0,14 mg.kg^{-1}) a piesčitých vápencoch neogénu, resp. dolomitov karpatského keuperu (0,3; resp. 0,11 mg.kg^{-1}). Spomedzi metamorfovaných hornín dosahuje kadmium zväčša priemerný obsah v dvoch typoch hornín, a to v bazických vulkanitoch staršieho paleozoika gemerika (0,13 mg.kg^{-1}) a v slabo metamorfovaných vápencoch paleozoika gemerika (0,27 mg.kg^{-1}).

Chróm je stopov litofiln kovov prvok. V prírodných podmienkach sa vyskytuje najmä v oxidačnom stupni +3 a +6. Zo stopových prvkov asociuje najmä s niklom. Viazá sa na rané štádiá magmatickej kryštalizácie, preto ho najviac obsahujú ultrabázické horniny. Jeho obsah smerom ku kyslým horninám klesá. Zo sedimentárnych hornín obsahujú ílovce viac chrómu ako pieskovce, najmenej chrómu je v karbonátoch. V hlbinných magmatických a vulkanických horninách je možné sledovať trend nárastu obsahu chrómu od kyslých hornín k bázickým horninám. Najmenej Cr v priemere obsahujú greizenizované granitoidy, najviac diority (16,3-113,2 mg.kg⁻¹). Z vulkanických hornín najmenej Cr obsahujú ryolity a ryodacity, najviac alkalické bazalty (9,2-171,1 mg.kg⁻¹). Spomedzi pieskovcov typicky najviac chrómu obsahujú horniny paleogénu magurskej jednotky (112,8 mg.kg⁻¹). Obsah chrómu v ostatných pieskovcoch sa pohybuje od 53,4 do 69,3 mg.kg⁻¹. Priemerný obsah chrómu v ílovcoch varíruje od 67,5 mg.kg⁻¹ až po 132,9 mg.kg⁻¹. Najmenej Cr v priemere obsahujú "čisté" dolomity a vápence. Priemerný obsah chrómu v metapsamitoch je do 75,1 mg.kg⁻¹. Pararuly a migmatity kryštalinika tatrika a veporika majú veľa Cr (96,3 mg.kg⁻¹). V metabázikách je jeho obsah najvyšší až do 195,9 mg.kg⁻¹ v amfibolitoch a zelených bridliciach (Marsina et al., 1999).

Meď je stopov chalkofiln kovov prvok, vyskytuje v najmä oxidačnom stupni +2. V prírode vystupuje takmer výlučne v sulfidickej forme (hlavný minerál je chalkopyrit, potom bornit), a to nielen na ložiskách, ale aj v rozptýlenom stave v horninách. Obsah Cu v horninách (väčšinou je prítomná vo forme chalkopyritu) klesá smerom od bázických typov ku kyslým typom. V sedimentárnych horninách sa meď viac koncentruje v ílových sedimentoch ako v pieskovcoch a karbonátoch. V hlbinných magmatických a vulkanických horninách je trend nárastu obsahu medi od kyslých k bázickým horninám. Najmenej Cu v priemere obsahujú pegmatity a aplity (4,2 mg.kg⁻¹), najviac diority (25,3 mg.kg⁻¹). Z vulkanických najmenej Cu priemerne obsahujú ryolity a ryodacity (4,4 mg.kg⁻¹) a najviac alkalické bazalty (44,4 mg.kg⁻¹). V pefitoch a psamitoch je obsah medi v priemere od 5 mg.kg⁻¹ - 16,1 mg.kg⁻¹. Priemerný obsah medi v pelitoch je vyšší a varíruje od 17,8 mg.kg⁻¹ až po 44 mg.kg⁻¹ (v paleogéne duklianskej jednotky). Najmenej Cu zo sedimentárnych hornín je v priemere v "čistých" dolomitoch a vápencoch, ako aj v piesčitých vápencoch mezozoika (od 4,4 do 5,7 mg.kg⁻¹). Najviac Cu obsahujú slieňovce, ílovité a kremité vápence až silicity mezozoika (13,4 až 16 mg.kg⁻¹ – väzba na ílovú prímes). Priemerný obsah medi v metapsamitoch je v rozpätí od 11,2 mg.kg⁻¹ do 22 mg.kg⁻¹ (v mladšom paleozoiku tatrika, zemplinika, veporika a hronika). Najviac Cu obsahujú bridlice, fylity a svory kryštalinika tatrika a veporika (26,3 mg.kg⁻¹). Skupina intermediárnych až bázických metavulkanitov dosahuje najvyšší priemerný obsah tohto prvku, a to v rozmedzí od 26,4 mg.kg⁻¹ (staršie paleozoikum gemerika) do 72,2 mg.kg⁻¹ (mladšie paleozoikum gemerika).

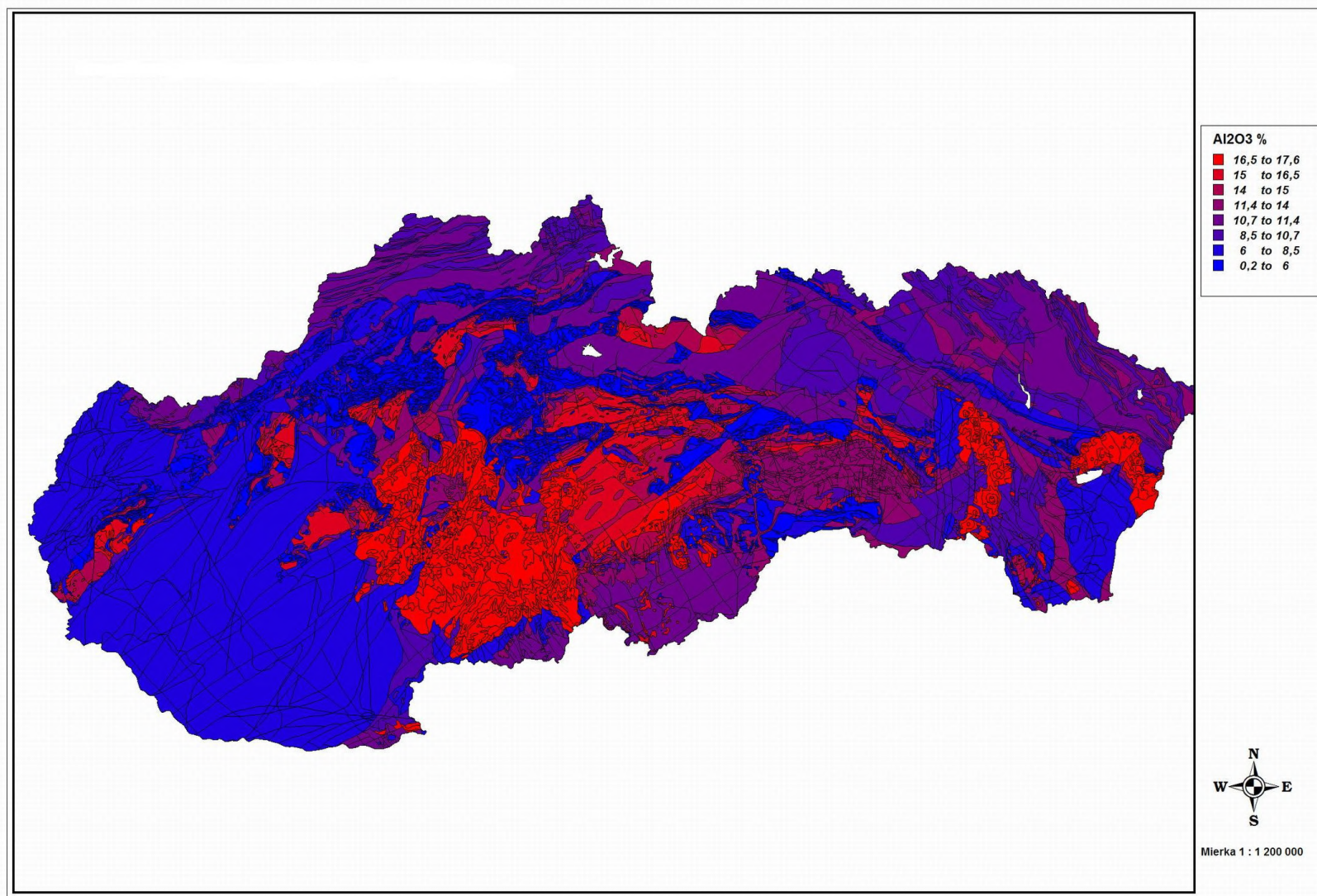
Ortúť je stopov prvok, ktorý dominuje vo forme Hg²⁺. Tento prvok nehrá významnú rolu v primárnej geochemii hornín. Hlavným minerálom ortuti je rumelka – HgS. Priemerný obsah Hg v granitoidoch klesá od kyslých hornín (0,08 mg.kg⁻¹) po intermediárne horniny (0,05 mg.kg⁻¹ v dioritoch). Z vulkanických hornín v priemere najviac ortuti obsahujú ryolity a ryodacity (0,15 mg.kg⁻¹). Zo sedimentov najviac ortuti obsahujú horniny neogénu. Vo väčšine pieskovcov a zlepcov Slovenska priemerný obsah ortuti dosahuje hodnoty od 0,04 do 0,09 mg.kg⁻¹. Vo väčšine ílovcov obsah Hg varíruje od 0,03 mg.kg⁻¹ (trias až jura bradlového pásma) do 0,12 mg.kg⁻¹ (vnútrokarpatsk paleogén). V nimku tvoria ílovce neogénu, ktoré obsahujú v priemere 0,23 mg.kg⁻¹. Karbonáty majú v priemere najmenej ortuti spomedzi sedimentov, a to od 0,02 do 0,04 mg.kg⁻¹. Najviac ortuti spomedzi metamorfovaných hornín Slovenska je v paleozoiku gemerika, najmenej v kryštaliniku tatrika a veporika. Metapsamity paleozoika majú v priemere 0,24 až 0,35 mg.kg⁻¹ ortuti, metapelitey jej obsahujú v razne menej – iba 0,07 až 0,08 mg.kg⁻¹.

Nikel je stopov kovov prvok so siderofilnými, chalkofilnými a litofilnými vlastnosťami. V prírodných podmienkach sa vyskytuje najmä v +2 oxidačnom stupni. O nikel sú v razne obohatené ultrabázické a bázické horniny. Prítomnosť Ni v horninách vo všeobecnosti koreluje s Mg, Cr a Co. V

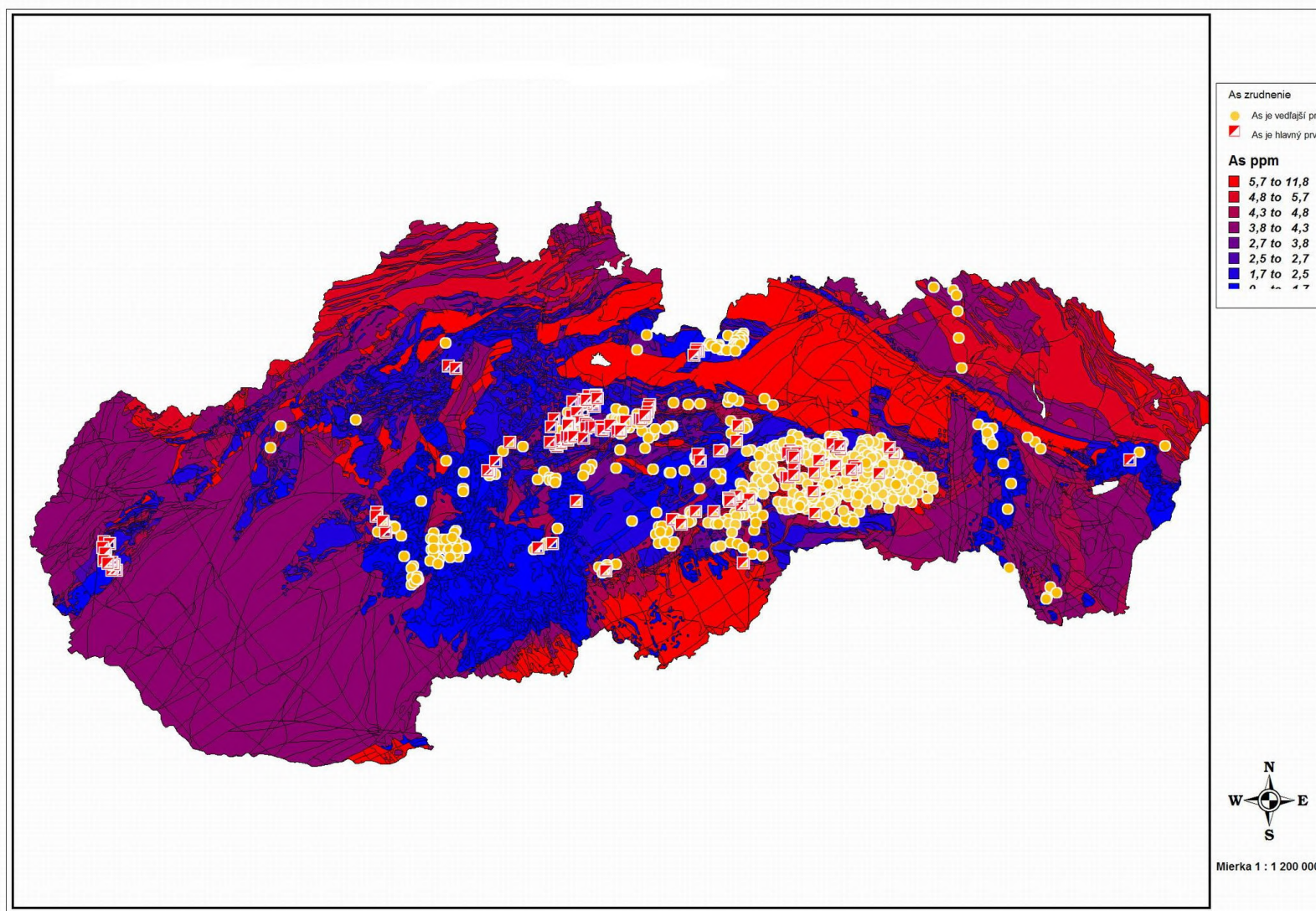
rámci hlbinných magmatických a vulkanických hornín je trend nárastu obsahu niklu od kyslých hornín k bazickým horninám. Najmenej Ni v priemere obsahujú greizenizované granitoidy gemerika (3 mg.kg^{-1}) v porovnaní s dioritmi ($38,4 \text{ mg.kg}^{-1}$). Z vulkanických hornín priemerne najmenej niklu obsahujú ryolity a ryodacity ($3,1 \text{ mg.kg}^{-1}$), najviac alkalické bazalty ($93,9 \text{ mg.kg}^{-1}$ – najvyššia priemerná hodnota v horninách Slovenska). Spomedzi pieskovcov a zlepcov obsahujú najviac niklu pieskovce paleogénu magurskej jednotky ($28,6 \text{ mg.kg}^{-1}$). Priemerný obsah niklu v ílovcoch varíruje od $30,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ až po $57,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ v paleogéne magurskej jednotky. V priemere najmenej Ni z karbonátových hornín, ako aj zo všetkých sedimentov Slovenska obsahujú „čisté“ dolomity, resp. vápence mezozoika ($1,4$; resp. $1,9 \text{ mg.kg}^{-1}$). Priemerný obsah niklu v metapsamitoch je maximálny v mladšom paleozoiku gemerika $32,1 \text{ mg.kg}^{-1}$. Z metapelitov v priemere najviac Ni obsahujú pararuly a migmatity kryštalinika tatrika a veporika ($41,1 \text{ mg.kg}^{-1}$). Skupina intermediárnych až bazických metavulkanitov v súlade s trendom zvyšujúcej koncentrácie niklu smerom k bazickým horninám dosahuje najvyšší priemerný obsah tohto prvku (od $34,7$ do $66,9 \text{ mg.kg}^{-1}$).

Olovo je kovový chalkofilný stopový prvok, vyskytujúci sa najmä v +2 stupni. Olovo vstupuje do mriežok draselných minerálov. Obsahujú ho aj plagioklasy a apatit, takže kyslé magmatické horniny sú relatívne obohatené o olovo oproti bazickým horninám. Distribúciu Pb v sedimentárnych horninách ovplyvňuje jeho obsah v primárnych detritických mineráloch (živce, sludy, sulfidy), v ílových mineráloch a v organickej hmote. Vápence a pieskovce sú relatívne ochudobnené v porovnaní s bridlicami/ílovcami. Z magmatických hornín je priemerný obsah olova najvyšší v leukogranitoidoch ($21,1 \text{ mg.kg}^{-1}$), resp. granodioritoidoch ($20,5 \text{ mg.kg}^{-1}$). Vulkanické horniny obsahujú menej olova (najviac ryolity a ryodacity $14,3 \text{ mg.kg}^{-1}$). Priemerný obsah olova v psamitoch sa pohybuje najviac do $6,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ (piesky a pieskovce neogénu). Priemerný obsah olova v ílovcoch je mierne vyšší (najviac do $9,9 \text{ mg.kg}^{-1}$ v paleogéne duklianskej jednotky). Najviac Pb z karbonátových hornín obsahujú piesčité vápence neogénu ($5,5 \text{ mg.kg}^{-1}$). Najmenej olova spomedzi metapsamitov a metapelitov je v paleozoiku (väčšina hodnôt nedosahuje medzi 1 a 10 mg.kg^{-1}), najviac ho obsahujú horniny kryštalinika tatrika a veporika (okolo 7 až 8 mg.kg^{-1}). Kyslé metavulkanity obsahujú Pb maximálne do $6,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ (mladšie paleozoikum veporika, zemplinika a tatrika). Najviac olova vôbec spomedzi všetkých metamorfovaných hornín Slovenska majú horniny mladšieho paleozoika hronika, a to $16,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Marsina et al., 1999).

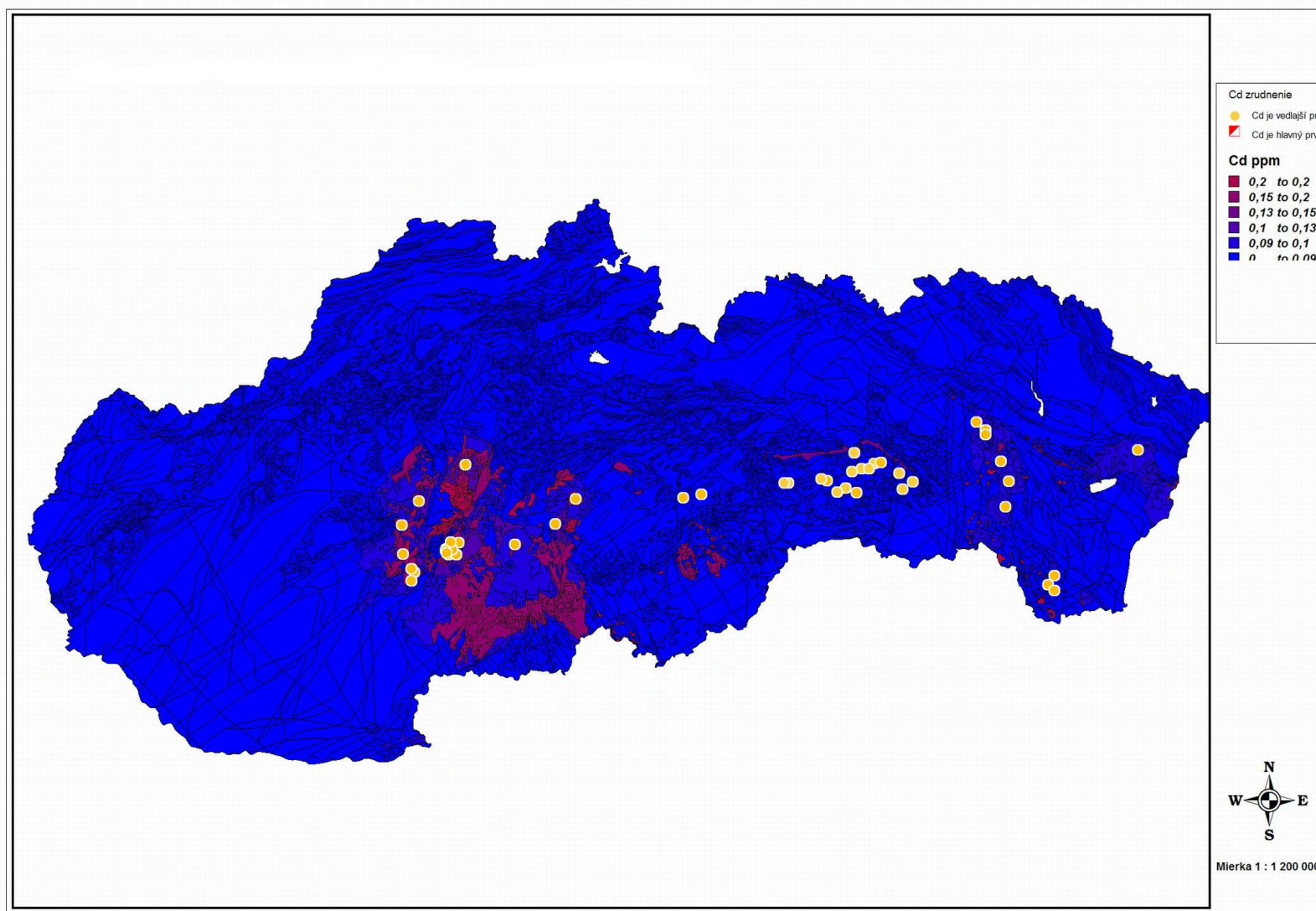
Zinok v magmatických horninách často sprevádza Fe^{2+} a Mg^{2+} v tmavých železato-horečnatých horninotvorných mineráloch (najmä amfiboly a biotit). Koncentruje sa aj v magnetite. Zinok má preto tendenciu hromadiť sa v bazických a čiastočne intermediárnych horninách. V sedimentárnych horninách vystupuje Zn najmä v ílových sedimentoch (viaže sa na produkty rozpadu jeho primárnych minerálov – hydroxidy železa, a najmä hydrosľudy). Hlbinné magmatické a vulkanické horniny sledujú trend nárastu obsahu zinku od kyslých k bazickým horninám. Najmenej Zn v priemere obsahujú pegmatity a aplity ($18,6 \text{ mg.kg}^{-1}$) a najviac diority ($94,2 \text{ mg.kg}^{-1}$). Z vulkanických hornín najmenej zinku obsahujú ryolity a ryodacity ($32,7 \text{ mg.kg}^{-1}$) a najviac sa koncentruje v alkalických bazaltoch ($91,2 \text{ mg.kg}^{-1}$). Pieskovce paleogénu a neogénu obsahujú zinok v rozpätí od $35,2$ do $52,4 \text{ mg.kg}^{-1}$. Priemerný obsah zinku v ílovcoch je vyšší a varíruje od $48,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ do $94,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ (v paleogéne duklianskej jednotky). Najmenej zinku z karbonátových hornín, ako aj zo všetkých sedimentov Slovenska v priemere obsahujú „čisté“ dolomity mezozoika ($11,3 \text{ mg.kg}^{-1}$). Priemerný obsah zinku v metapsamitoch zvyčajne dosahuje rozmedzie od $42,3$ do $57,9 \text{ mg.kg}^{-1}$. V metapelitoch sa priemerný obsah Zn pohybuje od $75,7 \text{ mg.kg}^{-1}$ do $83,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ (v pararulách a migmatitoch kryštalinika tatrika a veporika). Skupina intermediárnych až bazických metavulkanitov obsahuje zinok v priemere od $69,9$ až do $159,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ v staršom paleozoiku gemerika. Slabo metamorfované vápence, resp. dolomity/magnezity paleozoika gemerika obsahujú iba $7,2$; resp. $2,7 \text{ mg.kg}^{-1}$ Zn (najnižší obsah spomedzi všetkých študovaných hornín Slovenska).



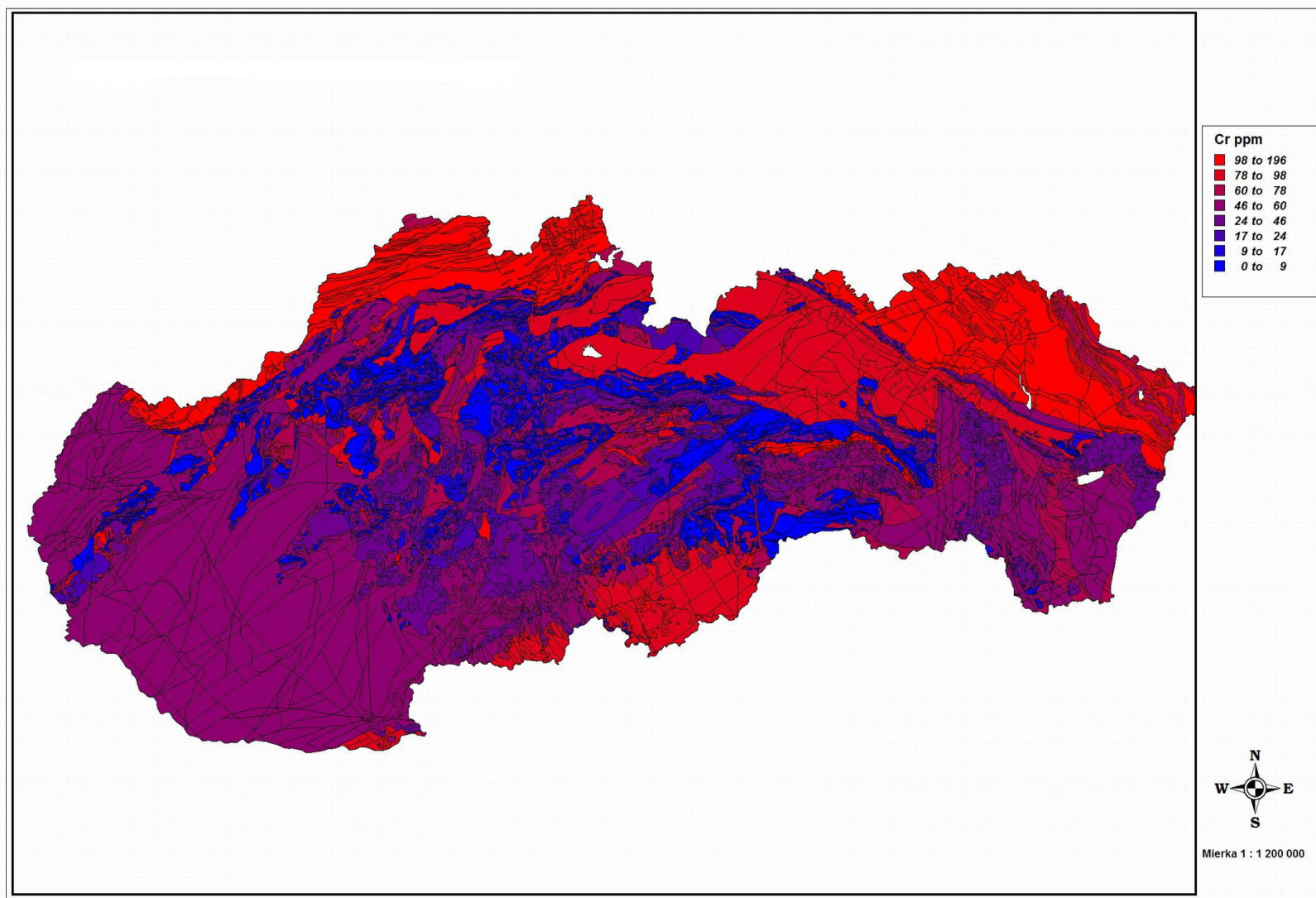
Obr. 2.3 Obsah Al_2O_3 v horninovom prostredí Slovenska



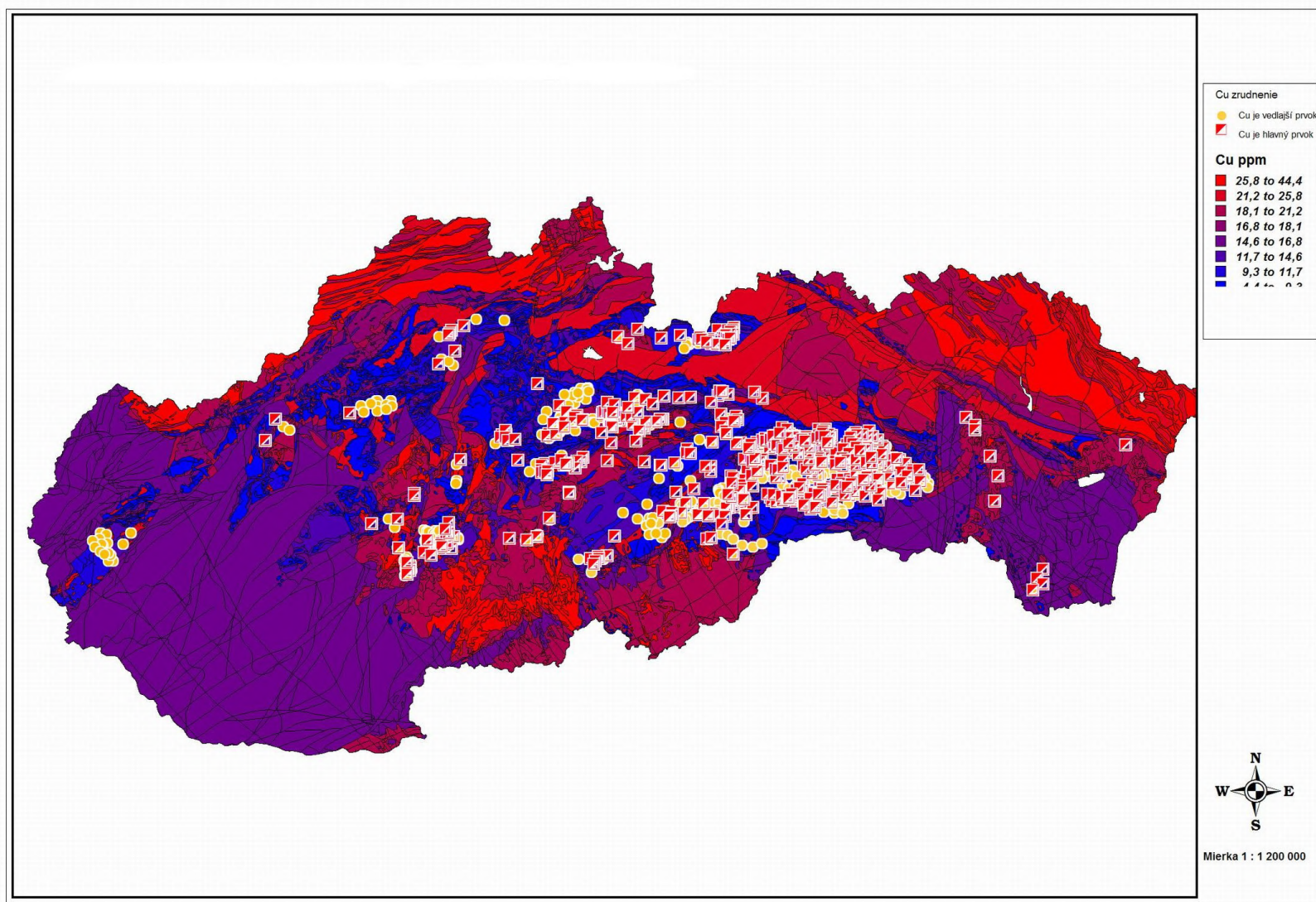
Obr. 2.4 Obsah arzénu v horninovom prostredí a v skyt zrudnenia na Slovensku



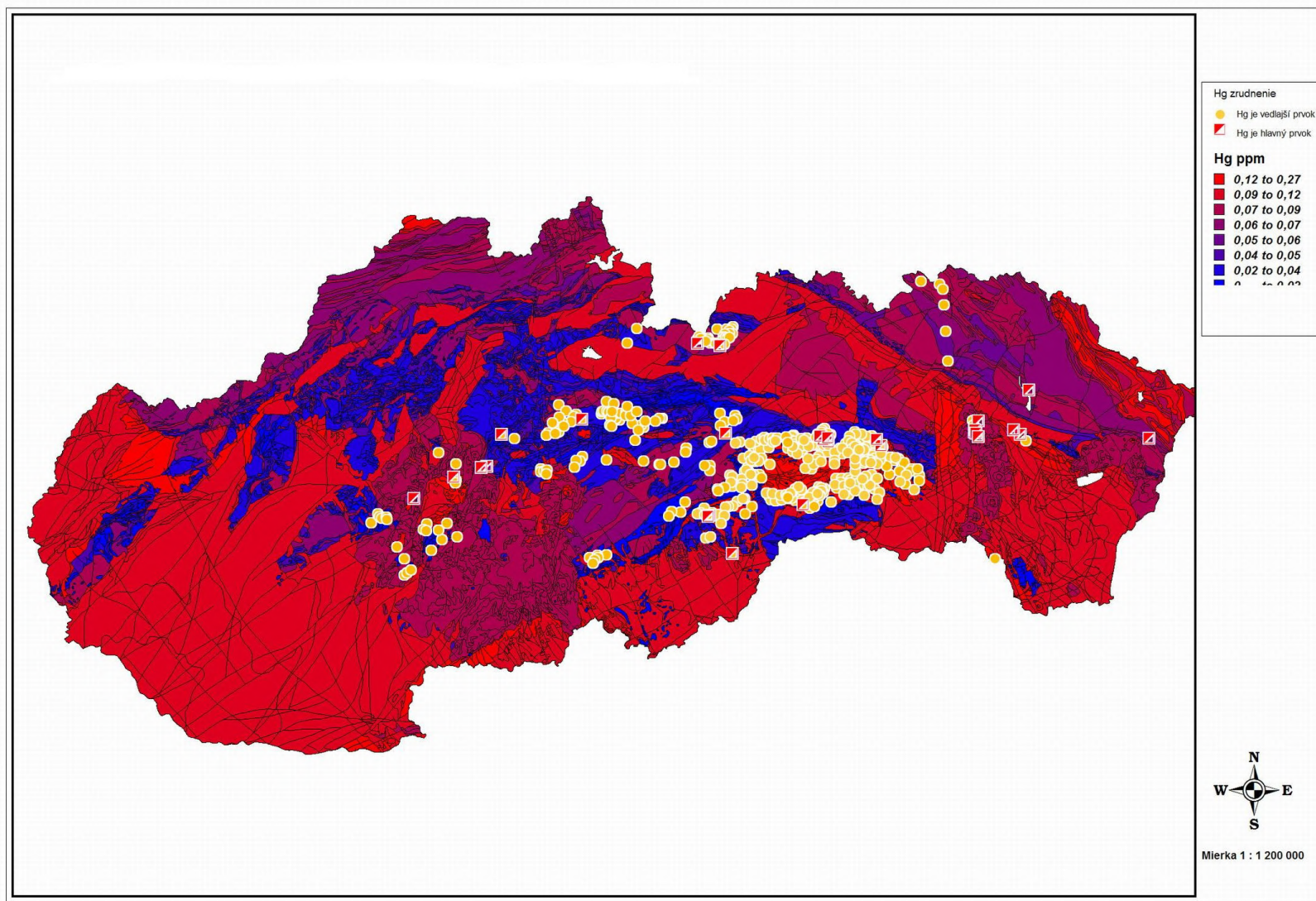
Obr. 2.5 Obsah kadmia v horninovom prostredí a v skyt zrudnenia na Slovensku



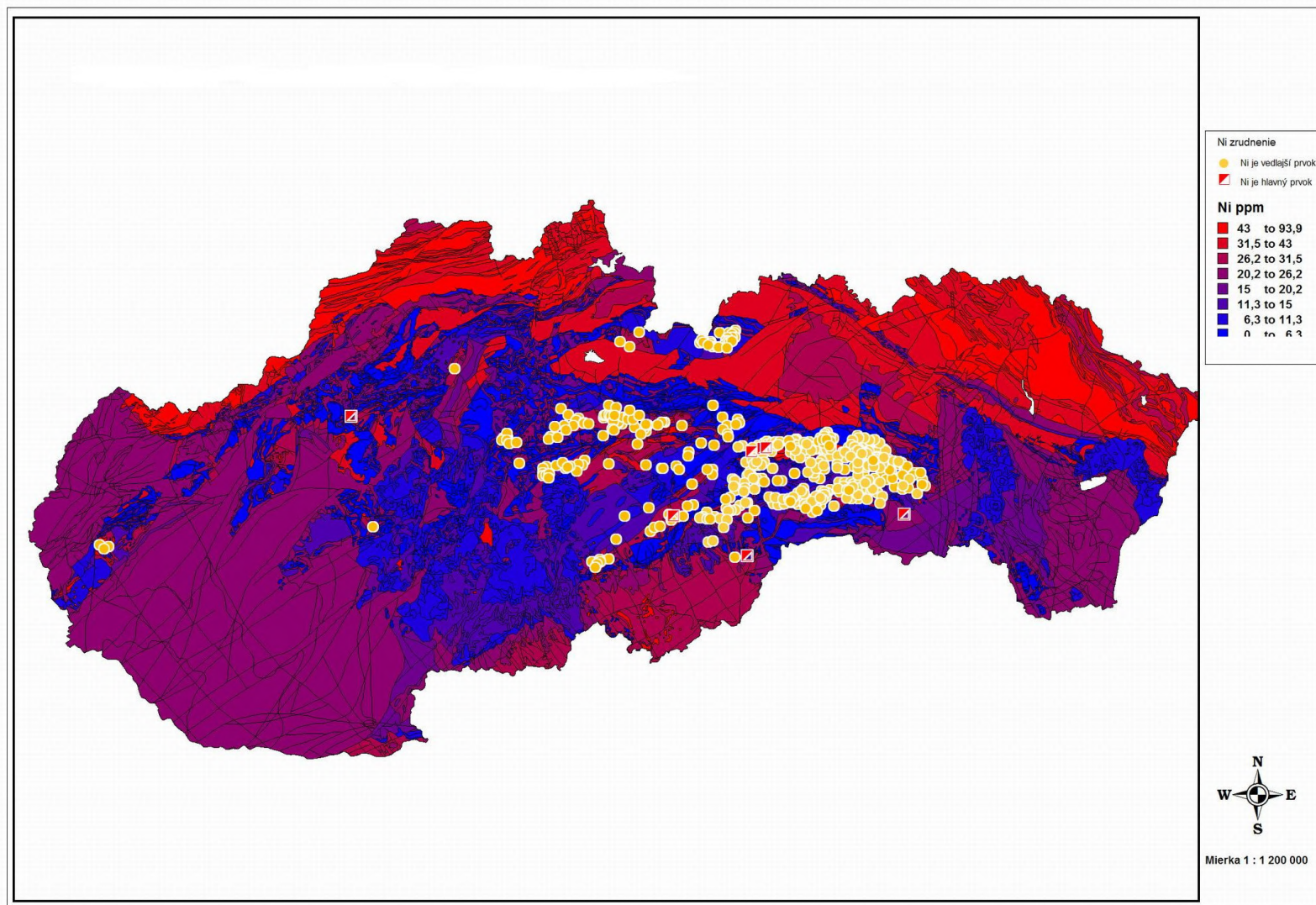
Obr. 2.6 Obsah chrómu v horninovom prostredí Slovenska



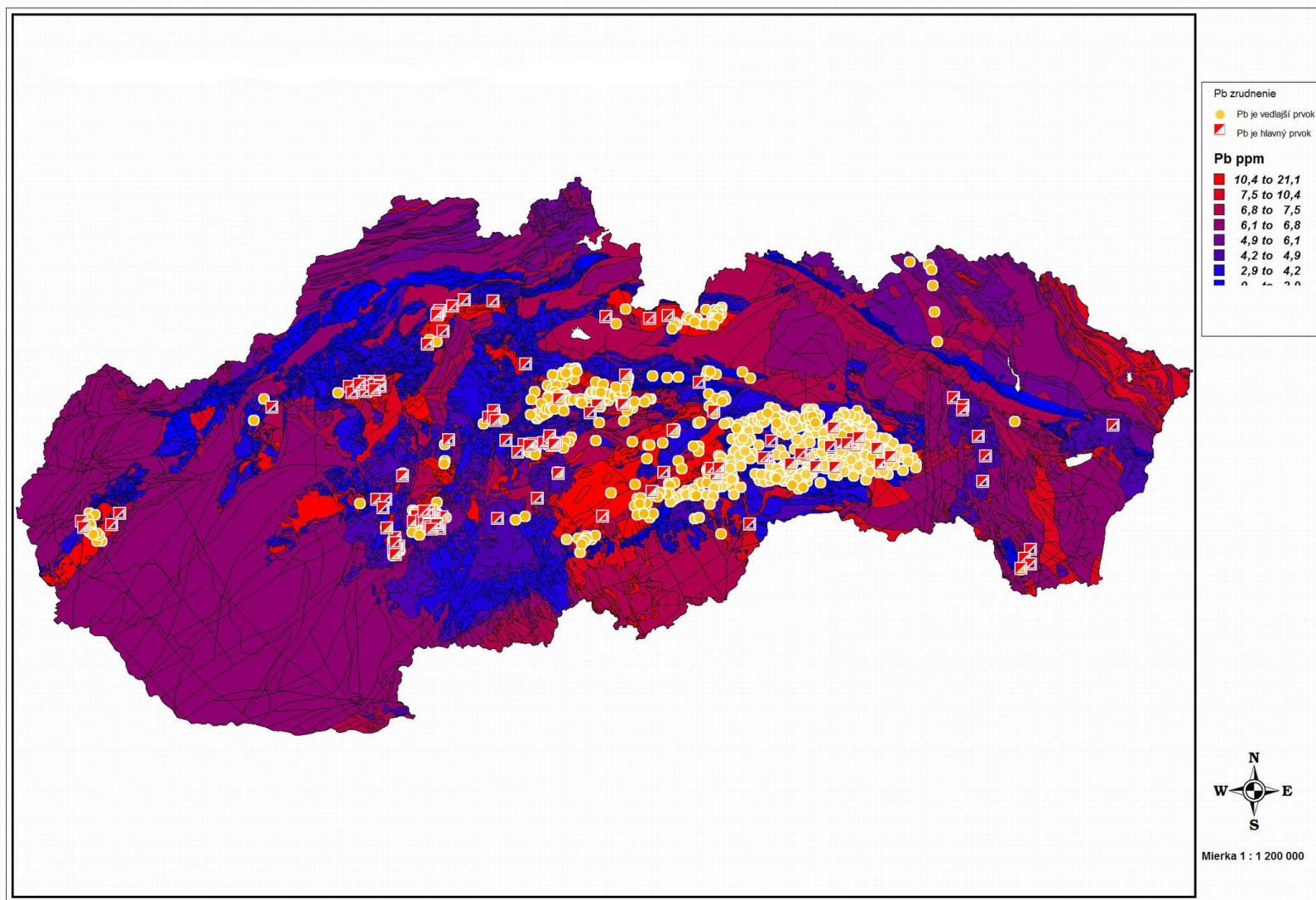
Obr. 2.7 Obsah medi v horninovom prostredí a v skyt zrudnenia na Slovensku



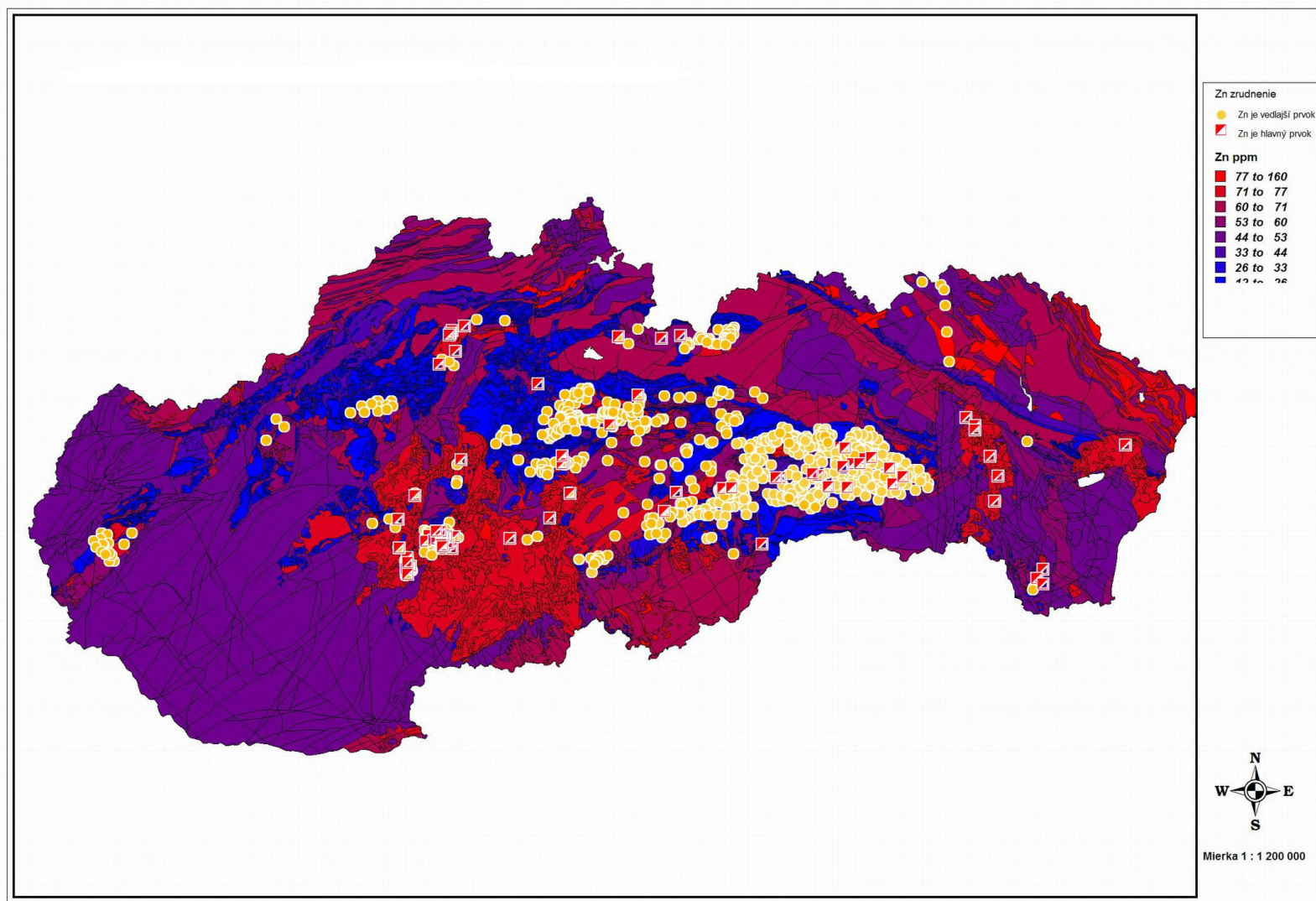
Obr. 2.8 Obsah ortuti v horninovom prostredí a v skyt zrudnenia na Slovensku



Obr. 2.9 Obsah niklu v horninovom prostredí a v skyt zrudnenia na Slovensku



Obr. 2.10 Obsah olova v horninovom prostredí a v skyt zrudnenia na Slovensku



Obr. 2.11 Obsah zinku v horninovom prostredí a v skyt zrudnenia na Slovensku

2.2.4 Podzemn voda

Územie Slovenska v prevažnej miere zaberajú Západné Karpaty. Rozsiahle alpinotypné vrásnenie im dalo charakter zložitého horského systému s klasickou príkrovovou stavbou, čo sa odráža vo veľkej zložitosti hydrogeologických podmienok obehu podzemných vôd. V závislosti od komplikovanej geologickej stavby, tektonických pomerov a štruktúrne-hydrogeologických podmienok obehu podzemných vôd možno na území Slovenska vyčleniť niekoľko základných hydrogeologických komplexov s odlišnými podmienkami formovania sa chemického zloženia podzemných vôd a ich cirkulácie (Hanzel et al. 1984, 1989). Jednotlivé hydrogeologické komplexy sa vyznačujú rôznym stupňom zvodnenia a priepustnosti, rôznym charakterom režimu a obehu podzemných vôd. Podľa mineralogicko-petrografického charakteru infiltračnej, transportno-akumulačnej a v stupovej časti hydrogeologického cyklu sa každ z nich vyznačuje svojím vlastným chemickým zložením podzemných vôd. Relatívne pestrá a vertikálne i horizontálne premenlivá litofaciálna v plň vyčlenených komplexov podmieňuje veľkú variabilitu chemického zloženia podzemných a tým aj povrchových vôd. Medzi z **kladné hydrogeologické komplexy** Západných Karpát je možné zaradiť: kryštalinikum, paleozoikum, mezozoikum, flyšové pásmo, bradlové pásmo, vnútrokarpatské paleogén, sedimentárny neogén, neogénne vulkanity a kvartér.

Obeh podzemných vôd v **kryštaliniku** (s rozlohou približne 4700 km²) je viazaný na pásmo povrchového zvetrávania a pásmo zvetšenej puklinovitosti, ktoré zasahujú do hĺbky 50 a 60 m. Výdatnosť prameňov zvyčajne neprekračuje 1,0 l.s⁻¹. Menej zvodnené sú horniny paleozoika gemerika (flyšoidný vývoj a efúzívny vulkanizmus), ktoré silne ovplyvnila rozsiahla banská činnosť.

Značné rozšírenie majú v **vápencovo-dolomitické komplexy** stredného a vrchného triasu, ktoré svojou rozlohou 3800 km² sú popri kvartérnych sedimentoch najväčšou zásobárňou podzemných vôd na Slovensku. Jurské a kriedové sedimenty (rozloha 2500 km²) vzhľadom na svoj litologický charakter (bridlice, pieskovce, slienité vápence ap.) nemajú vhodné podmienky na akumuláciu podzemných vôd. Vápencovo-dolomitické komplexy v dôsledku príkrovovej stavby tvoria sčasti kryhy plocho uložené na nepriepustnom podlaží nad eróznou bázou, resp. čiastočne zasahujúce plytko pod eróznou bázou. Vytvára sa tak reťaz im krasových vodných tokov, pričom odvodňovanie sa uskutočňuje na okraji kryh. Ďalšia časť vápencovo-dolomitických komplexov je strmou uložená a ponára sa do značných hĺbok pod mladšie sedimenty, čím vznikli podmienky hlbokoj cirkulácie podzemných vôd. Časť vôd vyviera vo forme bariérových prameňov na styku s mladšími nepriepustnými horninami a druhá časť sa zúčastňuje na tvorbe termálnych a minerálnych vôd, v priľahlých vnútrohorských depresiách (Liptovská kotlina, Turčianska kotlina atď.). Výdatnosť prameňov sa pohybuje od niekoľko l.s⁻¹ do 360 l.s⁻¹. Veľká časť vôd z vápencovo-dolomitových komplexov je však drénovaná povrchovými tokmi. Priemerný merný odtok podzemných vôd z karbonátových komplexov triasu sa pohybuje od 8 do 17 l.s⁻¹.km⁻².

Pozdĺh vonkajšieho okraja Západných Karpát sa tiahne **flyšové pásmo** spolu s bradlovým pásmom s rozlohou 8000 km². Okrajmi hlboko zasahuje do vnútorných Západných Karpát, kde sa nachádzajú sedimenty vnútrokarpatského paleogénu s rozlohou približne 3800 km². Tvoria ho prevažne rytmicky sa striedajúce kriedové a paleogénne pieskovce a ílovce flyšovej litofácie. Obeh podzemných vôd je viazaný na tektonické pukliny zvetrávania obvykle do hĺbky 50 m. Veľké dislokácie podmieňujú hlbší obeh podzemných vôd, pozdĺh ktorých z hlbokého podlažia vystupujú artézske minerálne vody. Zvodnenie hornín je vcelku veľmi nízke. Výdatnosť prameňov dosahuje hodnoty obvykle do 1,0 l.s⁻¹, iba v hrubých pieskovcových komplexoch sa ojedinele vyskytujú pramene s výdatnosťou 1,0 a 10,0 l.s⁻¹. Vápencové bradlá triasu, jury, kriedy (bradlové pásmo), obalené nepriepustnými slieňovcami resp. flyšovými sedimentmi vrchnej kriedy a paleogénu majú obmedzený obeh podzemných vôd. Otvorené

sú iba smerom k povrchu, kde boli obnažené denudáciou z bradlového obalu, a preto nevytvárajú podmienky pre väčšie akumulovanie podzemných vôd.

Odlišné hydrogeologické podmienky sú v **neogénnych vulkanitoch** stredného a východného Slovenska s rozlohou 5160 km². Tvorí ich horniny radu andezit – ryolit – bazalt a vulkanoklastiká. Majú puklinovo-medzizrnovú priepustnosť. Často z nich vyvierajú pramene s výdatnosťou 1-2 l.s⁻¹. Výdatnosť vrtov vo vulkanitoch sa pohybuje od 1 do 5 l.s⁻¹, v porózných pyroklastikách ojedinele 10 a 15 l.s⁻¹. Osobitne zdôraznené sú výrazné zlomové línie, kde sa vrtmi overila výdatnosť ojedinele 30 a 50 l.s⁻¹. V podlaží vulkanitov sa na niektorých miestach nachádzajú mezozoické karbonáty, v ktorých sú akumulované termálne a minerálne vody vystupujúce po zlomoch na povrch.

Intenzívne tektonické poklesy vytvorili rozsiahle subsidenčné neogénne **vnútrokarpatské panvy** Viedenskú, Panónsku a Potiskú, ktorých **neogénna výplň** dosahuje v najpoklesnutejších častiach až niekoľko tisíc metrov. Zlomové tektonické pohyby sa však uplatnili aj v ostatných častiach Západných Karpát, výsledkom čoho je vznik vnútrokarpatských kotlín napr. Turčianska, Hornonitrianska, Žiarska, Zvolenská, Ipľská, Lučenská, Rimavská, Košická atď. Neogénne tektonické depresie s rozlohou asi 9000 km² sú vyplnené nepriepustnými ílmi, striedajúcimi sa polohami pieskov a ojedinele aj trkov, sú v nich akumulované artézske podzemné vody. Výdatnosť artézskych vrtov dosahuje zväčša 1–3 l.s⁻¹, ojedinele 10 l.s⁻¹. Z hydrogeologického hľadiska sú zaujímavé pliocénne sedimenty Podunajskej panvy dosahujúce hrúbku až 2500–3000 m. Sú v nich bohaté zásoby termálnych vôd s mineralizáciou do 20 g.l⁻¹ a s teplotami vody do 100 °C.

Z hydrogeologického hľadiska najvýznamnejšími **kvartérnymi sedimentmi** na Slovensku sú fluviálne sedimenty riek Dunaja, Váhu, Nitry, Hrona, Ipľa, Hornádu, Popradu, Bodrogu atď. Pri priaznivom litologickom zložení fluviálnych sedimentov býva ich zdôvih vysoký. Výdatnosť vrtov dosahuje často 30 až 50 l.s⁻¹ i viac. Významné zdroje podzemných vôd sú akumulované aj v eolických sedimentoch Záhorskej nížiny, kde sa vytvorilo niekoľko nádrží podzemných vôd, s výdatnosťou vrtov od 0,5 do 70 l.s⁻¹. Významnú úlohu pri formovaní kvartérnych sedimentov majú neotektonické pohyby, vplyvom ktorých došlo na niektorých miestach k akumulácii veľkých hrúbok fluviálnych a glacigénnych sedimentov. V oblasti Podunajskej nížiny sa vytvorila depresia vyplnená trkami a pieskami, ktorých hrúbka presahuje 300 m. Výdatnosť vrtov tu často dosahuje 100 až 150 l.s⁻¹, ojedinele i viac. V Podunajskej nížine je najväčšia nádrž podzemných vôd na Slovensku so zásobami 22 m³.s⁻¹. Veľké hrúbky dosahujú aj glacigénne sedimenty najmä vo Vysokých Tatrách a v ich predpolí, kde sa vrtmi zistili hrúbky vyše 400 m. Výdatnosť jednotlivých vrtov sa tu pohybuje od 1 do 20 l.s⁻¹.

Vzhľadom ku kvantitatívno-kvalitatívnemu vzťahu vo formovaní sa chemického zloženia povrchových a podzemných vôd je pre účely práce potrebné zhodnotiť hydrogeochemickú charakteristiku podzemných vôd základných hydrogeologických celkov Západných Karpát. Vzhľadom na výraznú priestorovú hydrogeochemickú zonálnosť podzemných vôd je možné očakávať aj rozdielnosť pozadových podmienok formovania sa chemického zloženia povrchových tokov v jednotlivých vodných útvaroch.

Pri stručnom hodnotení hydrogeochemických pomerov Slovenska boli využité najmä informácie z *Geochemického atlasu SR, časť Podzemné vody* (Rapant et al., 1996), ktorá predstavuje pre prvý zdôvih horizont najkomplexnejšie a najreprezentatívnejšie údaje získané na Slovensku.

Podzemné vody kryštalinika s puklinovým typom obehu

Dominantný silikátový charakter horninového prostredia podzemných vôd puklinového obehu v prostredí kryštalinika podmieňuje, že základným a rozhodujúcim mineralizačným procesom tvorby

chemického zloženia týchto vôd je hydrolytický rozklad silikátových minerálov, najmä plagioklasov, menej biotitu, muskovitu, K-živcov a mafických minerálov. Hlavným činiteľom tohto procesu sú H^+ ióny, ktoré prostredníctvom hydratačného obalu vystupujú do mriežok silikátov a vytesňujú ich základné kationy (najmä Ca^{2+} a Na^+ , menej Mg^{2+} a K^+) za súčasného vzniku sekundárnych minerálov a prechodu časti SiO_2 do roztoku. Hliník uvoľňovaný pri hydrolýze silikátových minerálov je prakticky úplne fixovaný vo vznikajúcich sekundárnych mineráloch. Rovnako aj železo uvoľňované pri rozklade biotitu.

Hydrolytický rozklad silikátových minerálov kryštalínika podmieňuje vo všeobecnosti $Ca-HCO_3$, $Ca-Mg-HCO_3$, príp. $Ca-Mg-Na-HCO_3$ typ chemického zloženia podzemných vôd. Z hľadiska mineralizačných procesov sa v tomto type obehu vôd v roznejšie, často až typomorfne uplatňujú ďalej oxidačná degradácia sulfidických minerálov (najmä pyritu) a rozpúšťanie karbonátov. Tieto dva mineralizačné procesy majú neporovnateľne vyšší kvantitatívny účinok než hydrolýza silikátových minerálov, a preto môžu v roznejšie modifikovať chemické zloženie týchto vôd. Oxidácia sulfidov posúva chemické zloženie smerom k $Ca-SO_4-HCO_3$, $Ca-Mg-SO_4-HCO_3$, príp. až k $Ca-SO_4$ typom pri vzraste hodnôt celkovej mineralizácie. Okrem uvedených troch hlavných procesov tvorby chemického zloženia vôd sa v obmedzenej miere môžu uplatňovať aj oxido-redukčné a iónovmenné procesy, sorbcia, rozpúšťanie akcesorických minerálov a pod.

Kvantitatívny efekt mineralizačných procesov je relatívne veľmi nízky, čoho odrazom sú nízke hodnoty celkovej mineralizácie podzemných vôd a ich obecná nedostupnosť voči horninovému prostrediu obehu podzemných vôd. Z hľadiska hodnôt celkovej mineralizácie predstavujú silikátogénne vody kryštalínika najnižšie mineralizované podzemné vody Západných Karpát. Hodnota celkovej mineralizácie sa pohybuje prevažne v rozmedzí 50-150 $mg.l^{-1}$ (Rapant et al., 1996). V prípade zvýšeného regionálneho obsahu sulfidických minerálov, resp. v blízkosti sulfidických rudných ložísk v roznejšie rastie obsah síranov a taktiež rastú obsahy potenciálne toxických kovov, najmä Fe, Zn, Cu, As, Sb, príp. ďalších (tab. 2.6).

Podzemné vody paleozoika s puklinovým typom obehu

Prevažujúci silikátový charakter horninového prostredia podzemných vôd paleozoika podmieňuje, že základným mineralizačným procesom tohto typu obehu je hydrolytický rozklad silikátových minerálov. Tie, hlavne živce, sľudy, amfiboly a pyroxény tvoria dominantné minerálne zloženie hornín paleozoika (najmä pieskovce, arkózy, kremence, fylity, droby, bridlice, metabazalty, metaryolitové tufy). Geochemicky sa vyznačujú hlavné typy kolektorov paleozoika väčšinou prítomnosťou nízko aktívnych silikátových hornín.

Pre horninové prostredie paleozoika je charakteristická prítomnosť hydrogeochemicky vysoko aktívnych polôh sadrovcov a anhydridov (hlavne perm), ďalej polohy karbonátových hornín (vápence, mramory, dolomity, magnezity, siderity a ankerity) a taktiež sulfidických minerálov, či už vo forme koncentračnej (ložiská sulfidických rúd) alebo rozptýlenej (najmä pyrit a arzenopyrit). Pestré litologické a petrografické zloženie hornín paleozoika, značná variabilita obsahov primárnych a sekundárnych karbonátov, v skýte evaporitov a sulfidov spôsobuje, že sa v týchto podzemných vodách môžu uplatňovať vo v roznejšej miere aj rozpúšťanie karbonátov, sadrovca a oxidačná degradácia sulfidov.

V podzemných vodách paleozoika sú podobne ako v podzemných vodách kryštalínika najv roznejšie zastúpené $Ca-Mg-HCO_3$, $Ca-HCO_3$, $Ca-Mg-HCO_3-SO_4$ a $Ca-HCO_3-SO_4$ chemické typy. Hodnoty celkovej mineralizácie sú relatívne nízke a pohybujú sa prevažne v intervale 100–250 $mg.l^{-1}$. Avšak v oblastiach v roznejších polôh sadrovcov (permoverfén), karbonátov, príp. sulfidických ložísk bežne prevyšujú aj 1000 $mg.l^{-1}$, lokálne až nad 2 000 $mg.l^{-1}$ (Rapant et al., 1996).

Z hľadiska obsahov stopov ch prvkov sú pre podzemné vody charakteristické zväčšené obsahy hliníka. Priemerná hodnota hliníka $0,185 \text{ mg.l}^{-1}$ (tab. 2.6) sa blíži k limitnej normovanej hodnote pre pitnú vodu ($0,2 \text{ mg.l}^{-1}$). V oblastiach sulfidických akumulácií boli zdokumentované zväčšené obsahy viacerých potenciálne toxických prvkov najmä As, Sb, Cu, Pb, Zn, Cd a ďalších.

Podzemné vody mezozoika s puklinovým, príp. puklinovo-krasovým typom obehu

Dominantne karbonatický charakter horninového prostredia (vápence a dolomity) podmieňuje, že základným a rozhodujúcim procesom tvorby chemického zloženia týchto podzemných vôd je rozpúšťanie karbonátov – najmä kalcitu a dolomitu, ktoré uvoľňuje do kvapalnej fázy hlavne ióny Ca^{2+} , Mg^{2+} a HCO_3^- a podmieňujú tak ich výrazný Ca-Mg- HCO_3 charakter. Pomerné zastúpenie vápencov a dolomitov v horninovom prostredí obehu sa odráža v kationovej zložke ich chemického zloženia a na základe ich pomeru sa vyskytujú najmä Ca- HCO_3 , Ca-Mg- HCO_3 , príp. Mg-Ca- HCO_3 typy (Rapant et al., 1996).

Kvantitatívny efekt rozpúšťania karbonátov – celková mineralizácia podzemných vôd, je funkciou najmä teploty, tlaku, parciálneho CO_2 a hydrodynamických podmienok obehu. Prírodná variabilita uvedených faktorov je na Slovensku podmienená najmä rozdielnosťou geomorfologických pomerov, a to hlavne nadmorskou výškou obehov. Variabilita podmieňuje rôznu intenzitu kvantitatívneho účinku rozpúšťania karbonátov a tým aj variabilitu v hodnotách celkovej mineralizácie podzemných vôd. Z ďalších hydrogeochemických významných mineralizačných procesov tvorby chemického zloženia týchto vôd je potrebné uviesť najmä rozpúšťanie sadrovcov, oxidáciu sulfidov, hydrolýzu silikátových minerálov a rozpúšťanie akcesorických minerálov. Z uvedených procesov je kvantitatívne najvýraznejšie rozpúšťanie všeobecne prítomného rozpteleného sadrovca, resp. rozklad akcesoricky prítomného autigénneho pyritu. Oba tieto procesy uvoľňujú do vôd ióny SO_4^{2-} a podmieňujú skutočnosť, že sulfátová zložka býva v týchto vodách druhou najzastúpenejšou zložkou.

Hodnoty celkovej mineralizácie sa pohybujú prevažne v rozpätí 300–500 mg.l^{-1} . Nižšie (najnižšie) hodnoty celkovej mineralizácie podzemných vôd mezozoika majú pieskovcovo-kremencovo-zlepcové súvrstvia spodného triasu (často menej ako 50-100 mg.l^{-1}).

Z hľadiska obsahov stopov ch prvkov sa podzemné vody mezozoika nevyznačujú zväčšenými obsahmi potenciálne toxických prvkov, ktoré sa rádovo pohybujú v stotínach až tisícinách mg.l^{-1} .

Podzemné vody vnútrokarpatského paleogénu a flyšov ho pásma s puklinovým typom obehu

Prevažne karbonatický charakter horninového prostredia vnútrokarpatského paleogénu, o niečo menej flyšového pásma (najmä pieskovce, zlepenice, vápence a ílovce) podmieňuje, že základnými mineralizačnými a typomorfnými procesmi tvorby chemického zloženia týchto vôd sú rozpúšťanie karbonátov (najmä kalcitu a dolomitu) a hydrolytický rozklad silikátových minerálov (živce, sludy, drobné úlomky hornín). Karbonáty sú v horninovom prostredí prítomné jednak vo forme minerálnych zŕn a úlomkov, no taktiež vo forme karbonatického tmelu. Rozpúšťanie karbonátov má z kvantitatívneho hľadiska výraznejší efekt než hydrolýza silikátov a do kvapalnej fázy sú tak uvoľňované najmä Ca^{2+} , Mg^{2+} a HCO_3^- ióny. Pri hydrolytickom rozklade silikátových minerálov prechádzajú do vodného roztoku taktiež vyššie uvedené ióny, avšak prístupujú k nim aj adekvátne pomery alkálií (najmä Na) a SiO_2 . Horninové prostredie vonkajšieho flyšu sa najmä v prípade pieskovcov a zlepcov vyznačuje o niečo nižšou a väčšinou silne premenlivou vápnitosťou. Z tohto dôvodu sa podzemné vody vonkajšieho flyšového pásma v porovnaní s podzemnými vodami centrálne-karpatského paleogénu vyznačujú v priemere o niečo nižšou mineralizáciou.

Z ďalších mineralizačných procesov sa vo v rôznej menšej miere môžu uplatňovať iónové menné procesy prebiehajúce hlavne v ílovcoch litofáciách (illit, montmorilomit, kaolinit). Jedná sa predovšetkým o výmenu $\text{Ca} \rightarrow \text{Na}$. Pre plytkopodpovrchové obehové podzemných vôd je charakteristický vplyv atmosférického kyslíka na priebeh oxidačných procesov, z ktorých najvýznamnejšia je oxidačná degradácia sulfidov, najmä antigénneho pyritu, posúvajúca zloženie týchto podzemných vôd smerom SO_4 typom. V menšej miere môže ovplyvniť chemické zloženie podzemných vôd aj rozpúšťanie sadrovca.

Celkový kvantitatívny efekt (celková mineralizácia) vyššie uvedených procesov je závislá predovšetkým na vápnitosti kolektorových hornín, miestnych podmienkach infiltrácie a charaktere obehu infiltrujúcich zrážkových vôd podmienených geomorfologickými pomermi. Lokálne boli pozorované aj vysoké koncentrácie chloridov (až 120 mg.l^{-1}), ktorých zvyškové obsahy v tomto prostredí majú geogénny pôvod a pochádzajú väčšou z podzemných vôd hlbších horizontov – pozostatky marinogénnej mineralizácie (Rapant et al., 1996).

S ohľadom na dominanciu rozpúšťania karbonátov v podzemných vodách centrálneho karpatského paleogénu, sú najzastúpenejšími chemickými typmi Ca-Mg-HCO_3 a Ca-HCO_3 . V významnejšie zastúpenie majú aj $\text{Ca-Mg-HCO}_3\text{-SO}_4$ a $\text{Ca-HCO}_3\text{-SO}_4$ typy vôd (Rapant et al., 1996). Hodnoty celkovej mineralizácie podzemných vôd tohto typu sa pohybujú prevažne v rozmedzí $350\text{--}600 \text{ mg.l}^{-1}$ (len lokálne nad 1000 mg.l^{-1}). V podzemných vodách vonkajšieho flyšového pásma výrazne dominuje Ca-HCO_3 typ nad Ca-Mg-HCO_3 typom a hodnoty celkových mineralizácií sa pohybujú prevažne v rozmedzí $300\text{--}500 \text{ mg.l}^{-1}$ (najnižšia priemerná hodnota celkovej mineralizácie 366 mg.l^{-1} bola zaznamenaná v pieskovcovom vývoji). Podzemné vody vonkajšieho flyšového pásma všeobecne vykazujú väčšiu variabilitu hodnôt celkovej mineralizácie než podzemné vody centrálneho-karpatského paleogénu.

Z hľadiska obsahu stopových prvkov sú pre podzemné vody flyšového pásma a vnútrokarpatského paleogénu charakteristické zvyškové obsahy železa a mangánu (prestup železa a mangánu do podzemných vôd podmieňujú najmä oxidačné procesy). Ich pôvod je zvyčajne v horninovom prostredí, nemusí byť antropogénny.

Tab. 2.6 Charakteristika chemického zloženia podzemn ch vôd hydrogeologick ch masívov Slovenska

Zložka	Kryštalínikum spolu (N=1172)		Kryštalínikum + zrudnenie (N=38)		Paleozoikum spolu (N=507)		Karbonáty mezozoika (N=574)		vnútrokarpatsk paleogén (N=982)		flyšové pásmo (N=2058)		Neovulkanity (N=1502)		Neovulkanity + zrudnenie (N=24)	
	priemer	medián	priemer	medián	priemer	medián	priemer	medián	priemer	medián	priemer	medián	priemer	medián	priemer	medián
<i>pH</i>	6,87	6,85	7,40	7,50	7,26	7,25	7,76	7,78	7,59	7,56	7,62	7,63	7,18	7,23	7,47	7,55
<i>mineralizácia</i>	125,31	100,64	213,72	107,69	162,87	128,32	404,12	386,02	480,79	477,32	414,51	392,72	260,94	212,15	499,79	447,09
<i>Ca+Mg [mmol.l⁻¹]</i>	0,577	0,442	1,203	0,576	0,887	0,664	2,558	2,443	2,880	2,822	2,380	2,261	1,118	0,791	2,992	2,565
<i>vodivosť [μS.cm⁻¹]</i>	139,9	113,0	242,7	123,0	181,7	144,0	448,0	434,0	530,1	520,0	448,4	425,0	260,1	200,0	527,7	499,0
<i>voľný CO₂</i>	14,10	6,60	8,48	4,40	9,49	6,60	12,33	8,80	19,61	13,20	24,00	11,00	17,71	13,20	19,21	9,90
<i>O₂</i>	8,2	8,6	9,1	10,1	8,2	8,5	8,5	8,8	7,0	7,2	7,3	7,6	6,9	7,1	6,3	6,4
<i>ChSK_{Mn}</i>	2,04	1,52	1,47	1,20	2,20	1,76	1,72	1,44	2,14	1,68	2,04	1,68	1,92	1,44	1,09	0,96
<i>Li</i>	0,004	0,001	0,006	0,002	0,003	0,001	0,002	0,001	0,017	0,010	0,015	0,010	0,004	0,002	0,012	0,006
<i>Na</i>	4,98	3,80	4,01	2,15	3,92	3,00	1,30	0,80	9,27	5,90	9,35	6,80	8,62	6,60	11,38	9,30
<i>K</i>	1,53	1,10	1,08	0,80	1,11	0,78	0,63	0,40	2,53	1,10	2,91	1,20	4,48	2,50	2,21	1,60
<i>NH₄</i>	0,062	0,025	0,060	0,025	0,070	0,025	0,056	0,025	0,074	0,025	0,055	0,025	0,063	0,025	0,109	0,025
<i>Ca</i>	15,61	12,02	28,70	15,83	21,53	16,03	67,14	63,13	80,88	78,34	72,46	69,68	31,25	21,82	86,68	75,95
<i>Mg</i>	4,56	3,40	11,83	4,75	8,50	5,35	21,46	21,40	20,96	19,25	13,90	12,16	8,23	5,84	20,17	13,87
<i>Sr</i>	0,096	0,060	0,361	0,095	0,071	0,040	0,16	0,090	0,263	0,230	0,362	0,320	0,145	0,110	0,363	0,310
<i>Fe</i>	0,058	0,010	0,287	0,005	0,080	0,005	0,026	0,005	0,045	0,005	0,049	0,005	0,073	0,012	0,050	0,011
<i>Mn</i>	0,012	0,003	0,057	0,003	0,038	0,003	0,03	0,003	0,038	0,003	0,040	0,003	0,051	0,003	0,714	0,003
<i>F</i>	0,07	0,05	0,06	0,05	0,09	0,05	0,06	0,05	0,11	0,11	0,09	0,05	0,08	0,05	0,09	0,05
<i>Cl</i>	4,46	2,30	2,58	1,24	3,93	2,66	3,31	2,30	13,50	6,38	8,20	3,19	8,83	2,66	7,59	2,57
<i>SO₄</i>	24,98	17,39	68,47	17,74	25,58	20,04	29,10	25,10	60,21	46,50	39,29	29,87	27,73	18,66	191,33	117,22
<i>NO₃</i>	7,89	3,90	2,90	2,60	6,66	4,80	6,30	4,75	8,65	5,40	8,20	2,20	11,19	3,90	4,03	0,25
<i>PO₄</i>	0,045	0,005	0,177	0,050	0,039	0,010	0,015	0,005	0,033	0,005	0,024	0,005	0,195	0,030	0,039	0,005
<i>HCO₃</i>	40,95	28,07	67,55	42,41	76,47	48,81	267,74	256,28	270,85	274,28	246,76	242,85	106,14	81,15	142,73	134,24
<i>SiO₂</i>	15,48	14,04	12,14	9,85	11,59	10,55	5,20	4,54	10,36	9,56	9,96	9,38	42,64	42,02	24,34	20,88
<i>agr. CO₂</i>	24,13	24,09	14,80	13,31	22,43	22,88	0,44	0,00	2,02	0,00	2,88	0,00	17,46	16,06	11,30	6,38
<i>Cr</i>	0,0008	0,0003	0,0008	0,0003	0,0011	0,0003	0,0011	0,0003	0,0010	0,0003	0,0007	0,0003	0,0019	0,0003	0,0006	0,0003
<i>Cu</i>	0,0012	0,0006	0,0069	0,0004	0,0017	0,0006	0,0011	0,0006	0,0013	0,0006	0,0013	0,0006	0,0017	0,0009	0,0076	0,0017
<i>Zn</i>	0,3467	0,0030	9,8391	0,0005	0,0586	0,0040	0,0379	0,0030	0,1004	0,0060	0,1119	0,0090	0,1302	0,0100	0,4591	0,0230
<i>As</i>	0,0051	0,0005	0,1038	0,0264	0,0019	0,0005	0,0007	0,0005	0,0006	0,0005	0,0007	0,0005	0,0015	0,0005	0,0009	0,0005
<i>Cd</i>	0,0007	0,0003	0,0009	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0063	0,0003	0,0003	0,0003	0,0014	0,0003	0,0005	0,0003
<i>Se</i>	0,0007	0,0005	0,0009	0,0008	0,0006	0,0005	0,0006	0,0005	0,0007	0,0005	0,0006	0,0005	0,0006	0,0005	0,0009	0,0005
<i>Pb</i>	0,0011	0,0005	0,0016	0,0005	0,0011	0,0005	0,0013	0,0005	0,0011	0,0005	0,0010	0,0005	0,0009	0,0005	0,0014	0,0005
<i>Hg</i>	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
<i>Ba</i>	0,0469	0,0200	0,0420	0,0300	0,0341	0,0100	0,0384	0,0200	0,0476	0,0400	0,0678	0,0600	0,0282	0,0100	0,0110	0,0050
<i>Al</i>	0,2262	0,0700	0,2396	0,0400	0,1850	0,0900	0,0870	0,0200	0,1711	0,0400	0,1360	0,0400	0,3615	0,0900	0,9473	0,0550
<i>Sb</i>	0,0056	0,0001	0,1662	0,0035	0,0023	0,0001	0,0003	0,0001	0,0004	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001

Poznámka: údaje sú v mg.l⁻¹ s v nimkou vyznačen ch jednotiek a pH.

Podzemn vody vulkanického neogenu s puklinovým, príp. puklinovo-medzizrnovým typom obehu

Prevažne silikátový charakter horninového prostredia podzemných vôd (najmä andezity, andezitobazalty, ryolity, menej bazalty a ich vulkanoklastiká) podmieňuje, že základným mineralizačným procesom tvorby chemického zloženia týchto podzemných vôd je hydrolytický rozklad silikátových minerálov, najmä živcov, slúd, vulkanického skla a amfibolov. Z ďalších mineralizačných procesov, ktoré miestami nadobúdajú až typomorfný charakter sa v týchto podzemných vodách uplatňujú oxidačná degradácia sulfidických minerálov a rozpúšťanie karbonátov. Sulfidy sú v horninovom prostredí prítomné jednak v rozptýlenej forme (najmä pyrit) a taktiež v akumulovanej forme (hydrotermálne žily). Karbonátové minerály sú v horninovom prostredí prítomné najmä v pyroklastikách tufického vŕvoja a v oblastiach hydrotermálnych premen. Karbonatizácia spolu s ďalšími postvulkanickými premenami postihuje rozsiahle partie neovulkanických komplexov, pričom karbonáty, najmä kalcit vyplňajú pseudomorfózy po pyroxéne, metasomaticky zatláčajú chlorit, no tvoria i samostatné žilky s mocnosťou niekoľko centimetrov. S ohľadom na výrazne vyšší kvantitatívny účinok rozpúšťania karbonátov a oxidačnej degradácie sulfidov v porovnaní s hydrolytickým rozkladom silikátových minerálov už malé prímеси týchto minerálov metamorfujú chemické zloženie silikátových vôd a posúvajú ho smerom k hydrogénuhličitanovému a sulfátovému typu. V prírodných podmienkach podzemných vôd Slovenska sa v tomto prostredí môžu v menšej miere uplatňovať pri tvorbe chemického zloženia aj sorpčné a iónovmenné procesy.

Najnižšími hodnotami celkovej mineralizácie sa vyznačujú podzemné vody plytkopodpovrchových obehov, a to hodnotami prevažne v rozpätí 100-300 mg.l⁻¹. Celková mineralizácia podzemných vôd hlbších obehov výrazne rastie až do 400-500 mg.l⁻¹. V výrazne vyššími hodnotami celkovej mineralizácie, spravidla viac než 400 mg.l⁻¹ (Rapant et al., 1996), sa vyznačujú aj vody viazané na oblasti oxidačných zón hydrotermálnych žíl a premenených zón, a to najmä vplyvom zvýšeného podielu SO₄²⁻ zložky. Zastúpené sú najmä silikátovo-sulfidogénne až sulfidogénne genetické typy vôd, prevažne Ca-Mg-HCO₃-SO₄ až Ca-Mg-SO₄ chemických typov.

Vzhľadom k riešenej problematike stanovovania požadovaných koncentrácií má prostredie neovulkanitov pomerne značný význam z hľadiska obsahov stopových prvkov. V prostredí neovulkanitov je charakteristický najmä zvýšený obsah nefiltrovaného hliníka (jeho priemerné obsahy pre rôzne prostredia neovulkanitov v mnohých prípadoch prekračujú 0,3 mg.l⁻¹). Najvyššie obsahy hliníka sú dokumentované hlavne v oblastiach výskytu hydrotermálnych žíl (nižšie hodnoty pH vody). Zvýšené obsahy ďalších stopových prvkov, hlavne zinku, menej medi a olova, sú charakteristické pre podzemné vody z oblastí sulfidického zrudnenia a ich obsahy niekoľkonásobne prekračujú priemerné obsahy vo väčšine ďalších skupín podzemných vôd, resp. ich celoslovenský priemer. V oblastiach sulfidického zrudnenia môže byť očakávaný aj výskyt zvýšených obsahov ďalších potenciálne toxických prvkov, najmä As, Cr, Cd.

Podzemn vody sedimentárneho neogenu a kvartéru s medzizrnovým typom obehu

Všeobecne sa pri tvorbe chemického zloženia podzemných vôd sedimentárneho neogénu a kvartéru môže uplatňovať kombinácia všetkých mineralizačných procesov uvedených vo vyššie vyčlenených skupinách podzemných vôd, t.j. rozpúšťanie karbonátov, hydrolytický rozklad silikátových minerálov, oxidácia sulfidov, rozpúšťanie sadrovca, iónovmenné reakcie a pod.

Hodnoty celkovej mineralizácie podzemných vôd sedimentárneho neogénu sa pohybujú v rozmedzí od 130 mg.l⁻¹ do 2700 mg.l⁻¹ (Rapant et al., 1996). Táto výrazná variabilita je spôsobená na jednej strane pestrým litologickým vŕvojom neogénnych sedimentov, na druhej strane však aj značnou antropogénnou záťažou ovplyvňujúcou chemické zloženie podzemných vôd. Z hlavných zložiek prevláda Ca²⁺ a Mg²⁺ a vo výraznej miere aj Na⁺. V aniónovej časti chemického zloženia podzemných vôd prevláda HCO₃⁻ a SO₄²⁻. V významnou geogénnou zložkou podzemných vôd môžu

byť aj obsahy chloridov. Obsahy stopov ch prvkov v razne závisia najmä od antropogénnej kontaminácie podzemn ch vôd.

Podzemné vody kvartérnych sedimentov majú najväčšiu priestorovú variabilitu chemického zloženia, a to aj v dôsledku ich najv raznejšieho antropogénneho ovplyvnenia. Priemerné hodnoty celkovej mineralizácie podzemn ch vôd sa pohybujú v intervale od 50 mg.l^{-1} do 112 mg.l^{-1} pre glaciogénne a glacifluviálne sedimenty (Rapant et al., 1996) až po priemerné hodnoty $600\text{-}1000 \text{ mg.l}^{-1}$ pre fluviálne sedimenty riečnych nív a nížinné sedimenty s hydraulick m vzťahom k povrchov m tokom. V kationovom zložení dominuje Ca^{2+} a Mg^{2+} , v mnoh ch prípadoch boli pozorované aj vysoké koncentrácie sodíka, príp. draslíka. V aniónovej časti prevládajú hydrogenuhličitan, avšak v podstatnejšej miere môžu byť zastúpené aj sírany, chloridy a dusičnany. Z vedľajších zložiek je v niektor ch oblastiach s podmienkami anoxického prostredia zastúpené železo a mangán v koncentráciách prevyšujúcich 1 mg.l^{-1} . Obsah stopov ch prvkov kolíše a je vo väčšine prípadov v podzemn ch vodách kvartérnych sedimentov podmienen antropogénnymi zdrojmi.

2.3. Princ py stanovenia požad'ov ch koncentrácií

Pred samotn m procesom stanovovania požad'ov ch koncentrácií bolo potrebné posúdiť vhodnosť aplikácie štatistick ch postupov pre súbory, ktoré obsahujú aj hodnoty pod medzou stanovenia analytickej metódy (tzv. cenzorované údaje). Medza stanovenia reprezentuje najmenšiu koncentráciu látky, ktorá môže byť presne numericky stanovená, t.j. to neznamená absenciu látky v prostredí, ale jej koncentráciu pod minimálne stanoviteľnú úroveň, čo je pre mnohé z posudzovan ch stopov ch prvkov v povrchov ch vodách typické. Mnohé štatistické metódy a postupy vyžadujú vyjadriť cenzorované merania číseln mi hodnotami. V takomto prípade je v zásade možné postupovať tromi spôsobmi (Helsel – Hirsch, 1992):

- *Jednoduch substitúcia cenzorovaných hodnôt* – najbežnejšie nahradenie polovičnou hodnotou, hodnotou medze stanovenia, hodnotou $\text{LOQ}/2$, alternatívne aj náhodnou hodnotou medzi nulou a medzou stanovenia. Uveden prístup je všeobecne využiteľn , ak je cenzorovan ch údajov menej ako 15%.
- *Metódy založené na rozdelení (distribúcii)* – na odhad sumárnych štatistík sa používajú charakteristiky predpokladanej distribúcie.
- *Robustné metódy* využívajú kombináciu pozorovan ch hodnôt pod medzou stanovenia a hodnôt pod medzou stanovenia extrapolovan ch z distribučnej krivky.

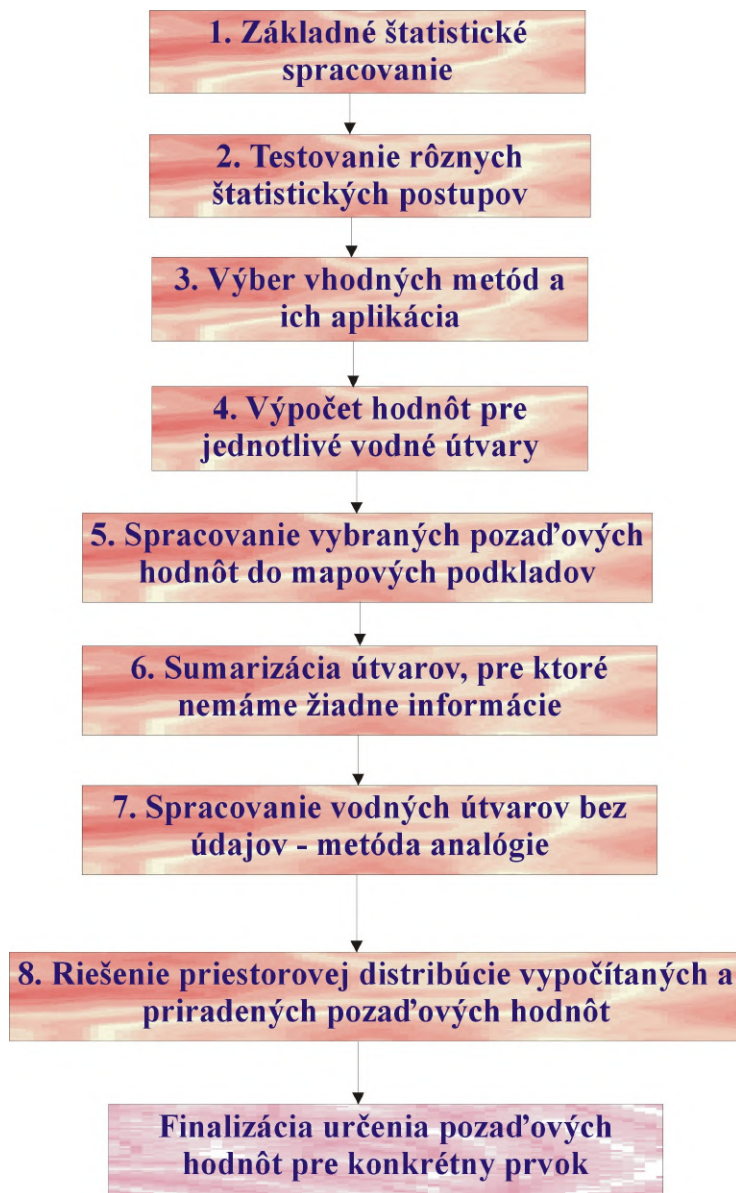
Vzhľadom k veľmi veľkému počtu hodnoten ch štatistick ch podsúborov bola pre účely tejto práce zvolená najjednoduchšia substitučná metóda, kde je hodnota medze stanovenia nahradená jej polovičnou hodnotou. Je dôležité upozorniť, že tento prístup je zaťažen pomerne veľkou systematickou chybou, ktorá je zapríčinená rozdielom medzi $\frac{1}{2}$ hodnotou medze stanovenia a stanoven mi hodnotami, in mi slovami takto vytvoren súbor údajov nie je kontinuálny, medzi $\frac{1}{2}$ hodnotou medze stanovenia a stanoven mi hodnotami je veľká medzera. Na druhej strane, v prípade počtu cenzorovan ch údajov do 15% z celkového počtu meraní v súbore, sú v sledky vypočítané ktor mkoľvek z testovan ch postupov veľmi dobre interpretovateľné.

Samotn princíp stanovenia požad'ov ch koncentrácií pre vodné útvary v podmienkach Slovenska je schematicky uveden na obr. 2.12. Po základnom štatistickom spracovaní a získaní základného prehľadu o štatistick ch súboroch boli testované rôzne štatistické postupy stanovovania požad'ov ch koncentrácií. Na základe definovan ch kritérií a možnosti interpretácie v sledkov boli vybrané len niektoré štatistické postupy, ktoré boli následne aplikované pre jednotlivé vodné útvary.

Po realizácii matematicko-štatistickej časti bola dôležitá vizualizácia v sledkov do mapov ch podkladov, pričom sa zistilo, že pre pomerne značnú časť vyčlenen ch vodn ch útvarov neboli

k dispozícii žiadne informácie. Pre vodné útvary tejto skupiny boli pozad'ové koncentrácie riešené formou analógie v prípade dominantnosti určitého geologického prostredia v povodí vodného útvaru, resp. podľa typu príslušného povodia.

Posledná veľmi významná časť postupu spočívala v odbornom posúdení získaných výsledkov, predovšetkým eliminácia neopodstatnených pozad'ových koncentrácií stanovených pre konkrétne vodné útvary.



Obr. 2.12 Vlastný prístup a metodika stanovenia pozad'ových koncentrácií

Postup riešenia je možné zhrnúť do siedmych krokov (obr. 2.12) bližšie uvedených v ďalšom texte.

1. Základné štatistické spracovanie.

Cieľom bolo zistenie základných informácií o dvoch nezávislých dátových súboroch (1 dátový súbor tvorili údaje z databázy národného monitoringu a databázy SVP, š.p. a 2 dátový súbor tvorila databáza ŠGÚDŠ). Pomocou základného štatistického spracovania (výpočet popisných štatistických parametrov – priemer, medián, smerodajná odchýlka, vybrané percentily) bolo realizované porovnanie oboch súborov. Aj napriek tomu, keď tieto údaje sú značne nehomogénne, z výsledkov

spracovania bol získaný základný obraz o charaktere distribúcie jednotlivých stopových prvkov v povrchových vodách s možnosťou porovnania oboch dátových súborov.

2. Testovanie štatistických postupov.

Pri testovaní rôznych štatistických postupov bol zohľadňovaný predovšetkým počet cenzorovaných údajov, prípadne výskyt odľahlých a extrémnych hodnôt v dátovom súbore. Na testovanie boli vybrané postupy na základe informácií z rešeršného spracovania danej problematiky, ako aj skúseností autorov z predchádzajúcich štúdií podobného charakteru. Testované boli nasledovné štatistické postupy:

- pravidlo priemeru a dvojnásobnej smerodajnej odchýlky ($\bar{x} + 2\sigma$),
- pravidlo mediánu a dvojnásobnej absolútnej odchýlky mediánu (medián + 2MAD),
- iteračná 2σ technika,
- metóda upraveného priemeru (trimmed mean),
- Aitchinsonova metóda.

Pravidlo priemeru a dvojnásobku smerodajnej odchýlky

Vo všeobecnosti štatistické metódy hodnotenia pozad'ových koncentrácií prvkov zohľadňujú ich distribúciu a identifikujú a eliminujú odľahlé hodnoty z originálneho dátového súboru. Odľahlé hodnoty sú zvyčajne považované za antropogénne ovplyvnené. Štatisticky sú definované ako hodnoty patriace do inej populácie pozorovaní, pochádzajúce z iných procesov alebo zdroja, t.j. odvodené z kontaminovanej/kontaminovaných časti/častí distribúcie (Hampel et al., 1986; Barnett – Lewis, 1994). Všeobecne bolo a viacerými autormi aj je k vyjadreniu anomálnej, resp. prahovej hodnoty využívané pravidlo priemeru a štandardnej odchýlky [priemer ± 2 *smerodajná odchýlka]. Hodnota vyjadrená takýmto spôsobom fakticky reprezentuje odhad hornej limitnej hodnoty variácie pozadia. S nízkymi hodnotami (resp. odľahlými hodnotami z dolnej časti distribúcie) sa v prípade stopových prvkov neuvažuje. Ukázalo sa však, že problém s aplikáciou pravidla priemer $\pm 2\sigma$ je jeho platnosť len v prípade rovnomerného rozdelenia distribúcie posudzovaných ukazovateľov. Z tohto dôvodu sú zvyčajne pozad'ové (extrémne) hodnoty odstraňované ešte pred samotným výpočtom štatistických parametrov, čo ale vnáša do problému subjektivitu. Vzhľadom k nedostatočnej reprezentatívnosti výsledkov pre účely tejto práce preto toto pravidlo nebolo ďalej aplikované.

Pravidlo mediánu a dvojnásobnej absolútnej odchýlky mediánu

Pri riešení pozad'ových koncentrácií sa v súčasnosti všeobecne ukazuje najmä využitelnosť metód, ktoré nie sú založené na štatistických predpokladoch, akými sú napr. normálne, resp. lognormálne rozdelenie atď. (Reimann et al., 2005). Jedna z takýchto metód spočíva v tom, že aritmetický priemer je nahradený mediánom a smerodajná odchýlka absolútnou odchýlkou mediánu (tzv. MAD alebo medmed). MAD je definovaný ako medián absolútnych odchýlok od hodnoty mediánu získanej zo všetkých údajov v súbore (Tukey, 1977):

$MAD = \text{medián } |X_i - q_{.5}|$, kde X_i reprezentuje každé meranie a $q_{.5}$ medián všetkých meraní v štatistickom súbore.

Medián a MAD predstavujú robustné štatistické parametre voči vplyvu extrémnych hodnôt a preto sú veľmi dobre aplikovateľné pre účel tejto práce. Po vypočítaní oboch štatistických parametrov reprezentuje interval hodnôt ohraničený mediánom $\pm 2MAD$ horný limit pozad'ovej distribúcie.

Jediným problémom aplikovateľnosti tejto metódy je výskyt meraní pod medzou stanovenia danej analytickej metódy. Je evidentné, že pri počte cenzorovaných údajov v dátovom súbore na úrovni

50% a viac, aplikovateľnosť tejto metódy stráca zmysel. Na základe testovania rôznych metód a postupov, porovnávania výsledkov a skúseností autorov z predchádzajúcich štúdií podobného charakteru je táto metóda využitelná ako najpriateľnejšia v prípade, ak počet cenzorovaných údajov v štatistickom súbore neprekračuje cca 40% z celkového počtu meraní.

Iteračná 2σ technika

Cieľom metódy je definovanie pozadia približovaním sa k normálnemu rozdeleniu (Erhardt et al., 1998). Priemer a smerodajná odchýlka sú najskôr vypočítané pre originálny dátový súbor. Všetky hodnoty väčšie ako priemer $\pm 2\sigma$ sú v ďalšom súbore vynechané. Uvedený postup sa opakuje, pokiaľ sú všetky údaje vo vnútri tohto intervalu. Interval hodnôt ohraničený priemerom $\pm 2\sigma$ vypočítaný z poslednej iterácie reprezentuje horný, resp. dolný limit požadovej distribúcie. Ukázalo sa, že metóda je dobre aplikovateľná pre účely riešenia problematiky stanovovania pozadových koncentrácií. Jej nevýhodou je, že v prípade uvažovaných stopových prvkov v mnohých prípadoch získame výsledok až po veľkom počte iterácií, čo v princípe vedie k radikálnemu zníženiu počtu meraní v štatistickom súbore a znižuje tak interpretovateľnosť výsledkov. Z tohto dôvodu bolo pre stanovenie horného limitu požadovej distribúcie uprednostnené využitie pravidla medián+2MAD.

Metóda upraveného priemeru (trimmed mean)

Úprava súboru spočíva v odstránení odľahlých hodnôt z ľavej aj pravej strany dátového súboru pre účely objektívneho odhadu priemeru. Pre účely environmentálno-geochemických hodnotení je v prípade redukcie, prípadne úplného odstránenia cenzorovaných údajov tento postup výhodný. Upravený rozptyl sa nepoužíva často, ale pre účely tejto práce musel byť aplikovaný. Vytvorenie 100p% upraveného priemeru zahŕňa úpravu p% dát z ľavej aj pravej časti súboru. Je treba poznamenať, že p musí byť medzi 0 a 0,5, pretože reprezentuje podiel odstránených hodnôt. Po úprave np najnižších a np najvyšších hodnôt ostane v súbore $n(1-2p)$ údajov. V literatúre je najčastejšou odporúčanou úpravou pre environmentálne dáta 15% upravený priemer, ktorý slúži ako dobrý odhad priemernej hodnoty celého súboru (Matschullat et al., 2000). Na základe porovnania výsledkov s inými metódami a na základe skúseností autorov z predchádzajúcich prác podobného charakteru bolo pre stanovenie horného limitu požadovej distribúcie uprednostnené využitie pravidla medián+2MAD.

Aitchisonova metóda

Táto metóda umožňuje spracovať dáta, ak je predpoklad kombinácie hodnôt, ktoré môžu mať určitú hodnotu menšiu ako je medza stanovenia, ale môžu mať aj nulové hodnoty, teda prvok/zložka sa naozaj v povrchovej vode nenachádza (Aitchison, 1955). Pri aplikácii tejto metódy boli vypočítané v mnohých prípadoch z odborného pohľadu neopodstatnene nízke priemerné hodnoty a naopak neopodstatnene vysoké hodnoty štandardných odchýlok. Uvedená situácia výrazne znížila aplikovateľnosť tejto metódy. Pri jej testovaní boli získané nereálne výsledky z pohľadu geochemických znalostí a informácií o prírodných podmienkach vplyvu na chemické zloženie povrchových vôd.

Vo vzťahu k počtu cenzorovaných údajov v štatistickom súbore je aplikovateľnosť vyššie uvedených metód rôzna. Pravidlo priemer + 2σ , resp. iteračný postup je možné aplikovať, ak je menej ako 15% cenzorovaných údajov v súbore, pravidlo medián + 2MAD, ak je približne do 40% cenzorovaných údajov v súbore a pre metódu upraveného priemeru, resp. Aitchisonovu metódu sa uvádza ich teoretická aplikovateľnosť pre menej ako 50% cenzorovaných údajov v štatistickom súbore (Matschullat et al., 2000).

Ak je viac ako 50% vzoriek s hodnotami pod medzou stanovenia, interpretácia výsledkov je problematická. Problémom v tomto prípade ostáva voľba vhodného postupu stanovenia požadovanej hodnoty. V prípade, ak je v súbore viac ako 75% cenzorovaných údajov, predpokladáme požadovú hodnotu na úrovni najčastejšie aplikovanej medze stanovenia (ak sú rôzne). V prípade, ak bol v štatistickom súbore počet cenzorovaných údajov od 40% do 75%, štatistické výsledky mali len informatívny charakter. Pri praktickom hodnotení takýchto prípadov bolo nutné využiť kombinovaný prístup, napr. kombináciu s analýzou s (geologickým) prostredím obdobného charakteru, resp. kombináciu s využitím GIS vrstiev s rôznymi informáciami – výskyt zrudnenia, typológia povrchových tokov, využitie krajiny, vypúšťanie odpadových vôd atď.

3. Vber vhodných metód a ich aplikácia.

Vybrané štatistické výpočtové aplikácie boli najskôr realizované pre 1 dátový súbor (údaje národného monitoringu a údaje databázy SVP, š.p., individuálne pre každé monitorované miesto povrchových vôd, resp. v závislosti od zjednodušenej geologickej stavby). Po otestovaní vyššie uvedených metód bola pozornosť sústredená predovšetkým na realizáciu aplikácií – iteračná 2σ technika a pravidlo medián + 2MAD. Nakoľko tieto postupy nie sú štandardne súčasťou bežných štatistických softvérov (Statistica, SPSS), bolo z časového hľadiska (pretože sa jedná o výpočet pre veľký počet súborov) nevyhnutné vyvinúť špeciálnu aplikáciu, ktorá automaticky vypočíta požadované parametre pre prakticky ľubovoľný počet štatistických podsúborov. Aplikácia bola vyvinutá Dr. Slaninkom v prostredí softvéru MS Excel (príklad výstupu z aplikácie je uvedený v tab. 2.7).

Na základe predchádzajúceho testovania, skúseností autorského kolektívu a odborných diskusií sú vo výstupe z aplikácie zahrnuté hlavné parametre iteračného výpočtu (iteračný priemer a smerodajná odchýlka, počet a percento vylúčených hodnôt v iteračnom procese, počet iterácií), priemerné hodnoty a smerodajná odchýlka z pôvodných neupravených údajov, počet a podiel vzoriek s hodnotami nižšími ako medza stanovenia príslušnej analytickej metódy, hodnoty mediánov a hodnoty absolútnych odchýlok mediánu (MAD). Pre všetky tri postupy bol tiež vypočítaný horný limit požadovanej distribúcie reprezentujúci priemer + 2σ , resp. medián + 2MAD.

Podobným spôsobom bola aplikácia ďalej využitá pre výpočet požadovaných parametrov pre údaje z databázy povrchových vôd ŠGÚDŠ. Tieto údaje boli rozdelené na základe zjednodušenej geologickej územia Slovenska a podľa hlavných, resp. čiastkových povodí Slovenska.

Výpočty poukázali na výraznú radikálnosť iteračnej 2σ techniky. V mnohých prípadoch musel byť k splneniu kritérií výpočtu realizovaný veľký počet iterácií a s tým zvyčajne spojený veľký počet vylúčených hodnôt zo štatistického súboru. Na základe predbežných výsledkov, ktoré sú súčasťou dokumentácie k riešenej úlohe (k dispozícii na ŠGÚDŠ), sa zistilo, že najpoužiteľnejším štatistickým postupom pre účely tejto práce (stanovenie požadových koncentrácií pre 1826 vodných útvarov pre vybrané stopové prvky) je metóda medián + 2MAD.

4. V počet požadových koncentrácií pre jednotlivé vodné útvary.

Vybraná aplikácia medián + 2MAD bola využitá pre výpočet požadových koncentrácií pre jednotlivé vodné útvary (údaje národného monitoringu a údaje z ŠGÚDŠ databázy).

Nakoľko vodné útvary reprezentujú líniové entity a miesta odberov vzoriek bodové entity, ktoré sa navzájom zvyčajne neprekrývajú, ku každému odberovému miestu bolo potrebné stanoviť príslušnosť k vodnému útvaru. K vodnému útvaru bolo preto potrebné vytvoriť príslušnú plošnú entitu reprezentujúcu zvyčajne čiastkové povodie. V prostredí programu MapInfo Professional bola vytvorená ďalšia účelová aplikácia (autor Dr. Slaninka), ktorá k vodnému útvaru automaticky generovala čiastkové povodie. Po vyčlenení plošných entít korešpondujúcich s vodnými útvarmi bolo možné priradiť jednotlivým odberovým miestam príslušný vodný útvar (obr. 2.13).

Tab. 2.7 Výstup z aplikácie výpočtu požadovaných štatistických parametrov – príklad pre dve monitorovacie lokality (údaje sú uvedené v $\mu\text{g.l}^{-1}$)

NEC	Hg	Cd	Pb	As	Cu	Cr celk	Ni	Zn
A006000D iteracny priemer	0,025	0,08	4,215	6,09	9,85	0,025	3,97	91,765
A006000D iteracna odchylka	0	0	5,4942	3,6911	8,1317	0	2,8991	46,706
A006000D pocet vylucenych hodnot	0	0	0	0	0	28	0	14
A006000D percento vylucenych	0	0	0	0	0	18,3	0	9,15
A006000D pocet iteracii	1	1	1	1	1	13	1	10
A006000D povodny priemer	0,025	0,08	4,215	6,09	9,85	2,0578	3,97	141,27
A006000D povodna odchylka	0	0	5,4942	3,6911	8,1317	4,3352	2,8991	129
A006000D pocet vzoriek	2	2	2	2	2	48	2	69
A006000D pocet vz pod limit	2	2	1	0	0	21	1	1
A006000D percento vz pod limit	100	100	50	0	0	43,8	50	1,4
A006000D MAD	0	0	3,885	2,61	5,75	0,375	2,05	39,2
A006000D median	0,025	0,08	4,215	6,09	9,85	0,4	3,97	100
A006000D median+2*MAD	0,025	0,08	11,985	11,31	21,35	1,15	8,07	178,4
A006000D PovPriem+2*stdev	0,025	0,08	15,203	13,472	26,113	10,728	9,7682	399,27
A006000D IterPriem+2*stdev	0,025	0,08	15,203	13,472	26,113	0,025	9,7682	185,18
A053010D iteracny priemer	0,0187	0,2003	2,0352	2,6218	2,7932	0,3249	1,92	97,586
A053010D iteracna odchylka	0,0095	0,156	1,3543	1,1884	2,0504	0,1568	0	45,651
A053010D pocet vylucenych hodnot	15	12	18	3	21	33	4	5
A053010D percento vylucenych	9,62	7,69	11,54	1,92	13,46	21,15	2,56	3,21
A053010D pocet iteracii	5	5	6	4	10	12	5	3
A053010D povodny priemer	0,0579	0,3739	3,9121	4,7957	7,1026	1,4856	5,8036	110,05
A053010D povodna odchylka	0,1082	0,6955	3,5764	4,699	9,5652	2,0074	12,531	63,579
A053010D pocet vzoriek	68	68	68	14	68	68	14	68
A053010D pocet vz pod limit	52	21	2	7	0	14	10	0
A053010D percento vz pod limit	76,5	30,9	2,9	50	0	20,6	71,4	0
A053010D MAD	0	0,125	1,8	1,0675	2,8	0,45	0	34,1
A053010D median	0,025	0,2	2,8	2,6175	3,9	0,55	1,92	106,65
A053010D median+2*MAD	0,025	0,45	6,4	4,7525	9,5	1,45	1,92	174,85
A053010D PovPriem+2*stdev	0,2743	1,7649	11,065	14,194	26,233	5,5004	30,866	237,21
A053010D IterPriem+2*stdev	0,0377	0,5123	4,7438	4,9986	6,894	0,6385	1,92	188,89

5. Spracovanie požadovaných koncentrácií do mapových podkladov.

Po získaní z kladných matematicko-štatistických informácií bolo realizované spracovanie vypočítaných požadovaných koncentrácií pre jednotlivé vodné útvary do mapových podkladov za účelom zistenia priestorových vzťahov vypočítaných hodnôt. Najskôr bola vytvorená databáza obsahujúca vypočítané horné limity požadovaných distribúcií pre jednotlivé stopové prvky, a to už len z výsledkov postupu medzi $n + 2\text{MAD}$ (prostredie programu MS Access). Tieto bodové z známych reprezentujúce hodnoty medzi $n + 2\text{MAD}$ pre jednotlivé vodné útvary boli interaktívne prepojené do GIS vrstvy v prostredí programu MapInfo Professional. Následne boli výsledné hodnoty pomocou príkazu na vytvorenie tematickej mapy líniového charakteru vykreslené do mapového podkladu. Vykreslené línie predstavujú určitý zvolený interval vypočítaných požadovaných koncentrácií. Príklad takejto mapy je uvedený na obr. 2.14. V prípade, ak hodnoty spĺňali kritériá aplikovateľnosti danej metódy (predovšetkým vyhovujúci podiel cenzorovaných

56

6. Sumarizácia vodných útvarov bez informácie.

Postupným zobrazením výsledkov vypočítaných požadovaných koncentrácií a prekrytím vrstvy vodných útvarov bolo možné zistiť, pre ktoré vodné útvary nie sú k dispozícii žiadne informácie z nášho monitoringu, resp. databý ŽGÚDŠ. V tab. 2.8 je uvedený prehľad podielu vodných útvarov, pre ktoré neboli k dispozícii žiadne pozorovania pre konkrétny stopový prvok. V týchto prípadoch bola pri stanovení požadovaných koncentrácií využitá predovšetkým analógia s prostredím s podobnými prírodnými danosťami (najmä geológiou, resp. typológiou vodného toku, prípadne bol zohľadnený výskyt rudných ložísk atď.), resp. odborné posúdenie a určenie požadovanej distribúcie na základe komplexného posúdenia príslušných dostupných informácií. Z tab. 2.8 je zrejmé, že pre údaje z databý ŽGÚDŠ boli k dispozícii výsledky z menej ako 60% vodných útvarov (v prípade niklu len necelých 12%) a pre údaje z nášho monitoringu boli k dispozícii výsledky len z približne 10% vodných útvarov. Na druhej strane z vypočítaných údajov, spĺňajúcich výpočtové kritériá danej metódy boli získané konkrétne informácie o požadovanej distribúcii, ktoré je možné považovať za reprezentatívne.

Tab. 2.8 Prehľad podielu vodných útvarov s existujúcimi informáciami o distribúcii stopových prvkov v povrchových tokoch

Celkový počet identifikovaných vodných útvarov (VÚ) – 1826				
Ukazovateľ	Databáza – ŽGÚDŠ		Databáza – monitoring	
	Počet VÚ s existujúcimi meraniami	Počet VÚ s existujúcimi meraniami (%)	Počet VÚ s existujúcimi meraniami	Počet VÚ s existujúcimi meraniami (%)
Al	1034	56,6	103	5,6
As	1048	57,4	191	10,5
Cd	1046	57,3	210	11,5
Cr	1043	57,1	145	7,9
Cu	1046	57,3	212	11,6
Hg	1047	57,3	204	11,2
Ni	217	11,9	194	10,6
Pb	1045	57,2	210	11,5
Zn	1048	57,4	220	12

7. Spracovanie vodných útvarov bez údajov – metóda analógie.

Pre vodné útvary so žiadnymi údajmi boli vyhladané oblasti s podobným prírodným prostredím, pre ktoré bol realizovaný výpočet požadovanej distribúcie. Otvorenou pri riešení tohto problému bola otázka, ktoré ďalšie informácie na základe analógie by mohli byť využité pre stanovenie požadovaných koncentrácií v týchto vodných útvaroch. Bolo zrejmé, že vzhľadom na rozsah problematiky bolo nevyhnutné realizovať určité zjednodušenie. Podobne bolo potrebné postupovať aj v prípade, ak vypočítané výsledky nesplnili kritériá aplikovateľnosti využitých štatistických postupov. Vzhľadom k podstatne výraznejšiemu priestorovému pokrytiu, pri riešení analógie boli využité najmä údaje ŽGÚDŠ.

Najskôr boli vytvorené podskupiny vodných útvarov (rozlíšenie špeciálnym indexom), ktoré majú rovnaký typ povrchovej vody (podľa platnej typológie) a približne rovnaký typ geologického prostredia v prispievajúcej ploche – povodí (na základe podkladov prevzatých z geologickej mapy 1:500 000, celkovo 50 geologických jednotiek). Prekrytím vrstvy vodných útvarov s geológiou vznikla tabuľka (vrstva) percentuálneho zastúpenia hlavných geologických jednotiek vo vodnom útvaru. Vodný útvar bol zaradený k dominantnej geologickej jednotke, ak daná geologická jednotka zaberala viac ako 50% dĺžky vodného útvaru. Aj v tomto prípade bolo potrebné pre zaradenie príslušného vodného útvaru ku geológii vyvinúť špeciálnu aplikáciu (Dr. Slaninka).

Pre získané podskupiny vodných útvarov (ak údaje boli k dispozícii) boli vypočítané priemerné hodnoty horných limitov pozad'ových distribúcií stanovených pre určitý typ prostredia. V prípade, ak neboli k dispozícii žiadne údaje pre konkrétnu podskupinu vodných útvarov (kombinácia typológie s geológiou), určujúce pri využití analógie bolo v tomto prípade geologické prostredie.

V prípade, ak žiadny typ geologického prostredia nebol dominantný pre príslušný vodný útvar, pozad'ová distribúcia nebola riešená automaticky na základe analógie, ale bola individuálne posudzovaná využitím rôznych typov priestorovej informácie a znalostí prírodných pomerov v danej oblasti.

8. Riešenie priestorovej distribúcie vypočítaných a priradených pozad'ových koncentrácií.

Po získaní predbežných výsledkov pozad'ových distribúcií na základe predchádzajúceho postupu bolo možné prejsť od matematicko-štatistického prístupu hodnotenia, resp. od prístupu hodnotenia na základe analógie k samostatnej interpretácii získaných výsledkov na základe poznatkov o prírodných danostiach príslušného prostredia (zväčša príslušného povodia). Vzhľadom na osobitosti hodnotených stopových prvkov (genéza, výskyt a ich správanie sa v prostredí) je ich hodnotenie realizované individuálne. Komplexnosť prístupu spočíva najmä v kombinácii reálne vypočítaných pozad'ových koncentrácií s ďalšími priestorovými informáciami rôzneho charakteru (kombinovaný prístup). Okrem priestorovej informácie o vypočítaných horných limitoch pozad'ovej distribúcie pre jednotlivé vodné útvary boli pri interpretácii využité najmä nasledovné priestorové informácie (vrstvy):

- geologický podklad (obsah prvku vo vyčlenených litogeochemických typoch),
- výskyt mineralizovaných zón a zrudnených oblastí (ak hodnotený prvok vystupoval v danej minerálnej asociácii ako hlavný), databáza hľad, banských diel a environmentálnych záťaží,
- chemické zloženie riečnych sedimentov Slovenska,
- chemické zloženie podzemných vôd Slovenska,
- hlavné, resp. čiastkové povodia Slovenska,
- typológia povrchových vôd, prípadne iné.

V záverečnej fáze stanovovania pozad'ových distribúcií bolo teda pre každý konkrétny prvok realizované štúdium priestorovej distribúcie vypočítaných alebo priradených hodnôt. Tento krok spočíval v odbornom posudzovaní vypočítaných alebo priradených pozad'ových koncentrácií v rámci celého Slovenska, t.j. opodstatnenosť týchto hodnôt na základe dostupných poznatkov. Predovšetkým veľmi citlivou a náročnou problematikou bola interpretácia odľahlých (extrémnych) pozad'ových koncentrácií. V zásade bolo potrebné určiť, či ide o geogénny charakter anomálie, alebo sú odľahlé hodnoty spôsobené antropogénnou kontamináciou. Vypočítané hodnoty boli po odbornej recenzii manuálne upravované.

Zhrnutím vyššie uvedeného pozad'ové koncentrácie predstavujú:

- vypočítané hodnoty pre individuálny vodný útvar v prípade dostatočného počtu reprezentatívnych údajov a aplikovateľnosti matematicko-štatistického výpočtu,
- priradené hodnoty na základe analógie reprezentujúcej buď kombináciu typológie a geológie, alebo len geológie (ak nie sú k dispozícii hodnoty pre prostredie vytvorené kombináciou typológie a geológie); v takomto prípade pozad'ové koncentrácie reprezentujú priemer pre danú podskupinu vodných útvarov,
- hodnoty upravené na základe odborného posúdenia.

Typ stanovenia pozad'ovej koncentrácie je uvedený v poznámke pre každý hodnotený prvok (priamo výpočtom, na základe analógie, resp. odborným odhadom).

3. Stanovenie požadov ch koncentrácií vybran ch kovov pre vodné útvary na Slovensku

Stanovenie požadových koncentrácií vybraných kovov pre vodné útvary Slovenskej republiky vychádza predovšetkým z existujúcich vstupných údajov celoslovenského charakteru, ktoré reprezentuje n rodný monitoring SR a monitoring SVP, š.p. a ďalej jednor zových odberov vôd povrchových tokov z geologickej úlohy „Súbor m p geofaktorov životného prostredia“. Tieto údaje odr žajú súčasný stav inform cií o kvalite povrchových vôd na Slovensku. Reprodukovateľnosť týchto údajov pre stanovenie požadových koncentrácií je daná predovšetkým reprezentatívnosťou monitorovacej siete a jednor zových odberov a tiež reprodukovateľnosťou chemických analýz, z toho najmä medzou stanovenia. Uvedenému stavu inform cií potom zodpoved aj výsledn požadov koncentrácia (distribúcia) stanovená pre každý vodný útvar. Postup a samotné stanovenie požadových koncentrácií je uvedené jasným spôsobom pri deklarovaní hodnovernosti a neistôt výsledku tak, aby mohlo slúžiť v budúcnosti ako základ pre ďalšie možné interpretácie a aby zohľadňovalo nové výsledky. Takýto postup zabezpečuje n sledné upresňovanie požadových koncentrácií a prakticky všetky zmeny, ktoré sa v budúcnosti udejú.

3.1. *Práva a zjednotenie zdrojových údajov*

Významná informačná hodnota, ktorú primárne d tá reprezentujú, podlieha viacerým limitáciám, ktoré bolo nevyhnutné zohľadniť pri členení a štruktúrovaní datab z chemického zloženia (chemické analýzy boli získavané z rôznych zdrojov, obsahy chemických parametrov reprezentujú rôzne časové obdobia, vzorky boli analyzované v rôznych laboratóriách, resp. rôznymi analytickými metódami s rôznymi medzami stanovenia a pod.). Údaje z datab z musia byť georeferencované, aby bolo možné datab z pre účely ďalšieho spracovania interaktívne prepojiť do GIS (bodové entity vzťahujúce sa na odberové miesta povrchových tokov).

3.1.1 Národná databáza a databáza SVP, š.p.

Príprava zdrojových údajov spočívala v zosúladení formy exportu údajov z n rodnej datab z spravovanej SHMÚ a datab z SVP, š.p., pričom obidve inštitúcie používajú datab z MAGIC (OAV datab za) a koncovým užívateľom ŠGÚDŠ, ktorý údaje importoval do datab zového prostredia MS Access.

V prvom kroku boli d tové súbory z datab zového výstupu .txt (obr. 3.1) pretransformované do .xls formáty (obr. 3.2).

V rámci Pracovnej Skupiny 2.2 „Výrazne zmenené vodné útvary“ spracoval Ing. Matok (VÚVH) komplexný zoznam vodných útvarov identifikovaných v Slovenskej republike. V m ji 2007 bola priebežná verzia zoznamu vodných útvarov Slovenskej republiky poskytnut Pracovnej Skupine 2.3. „Typológia a referenčné lokality“. Na obr. 3.3 je uveden uk ťka z tohto súboru.

Vodné útvary boli n sledne prepojené s odberovými miestami, ktoré sa v danom vodnom útvare nachádzajú. Obr. 3.4 ilustruje spojenie vodných útvarov a odberových miest.

Prostredníctvom Pracovnej Skupiny 3.1. „GIS“ bola poskytnutá GIS vrstva vodných útvarov, ktorá bola rozdistribuovaná na ďalšie spracovanie. Taktiež boli poskytnuté z tejto pracovnej skupiny súradnice k odberovým miestam n rodného monitoringu za rok 2007 (obr. 3.5).

m_37uk93-06_kk.TXT - Poznámkový blok				
Súbor	Úpravy	Formát	Zobrazit	Pomocník
M003000F	A01	20.02.2006	12.20000	12.20
M003000F	A01	25.04.2006	9.30000	9.30
M003000F	A01	30.05.2006	10.00000	10.00
M003000F	A01	29.06.2006	9.20000	9.20
M003000F	A01	26.07.2006	9.40000	9.40
M003000F	A01	10.10.2006	8.30000	8.30
M003000F	B01	20.02.2006	8.00000	8.000
M003000F	B01	25.04.2006	8.18000	8.180
M003000F	B01	30.05.2006	8.00000	8.000
M003000F	B01	29.06.2006	7.86000	7.860
M003000F	B01	26.07.2006	7.86000	7.860
M003000F	B01	10.10.2006	7.69000	7.690
M003000F	B02	20.02.2006	0.60000	0.6
M003000F	B02	25.04.2006	13.00000	13.0
M003000F	B02	30.05.2006	10.30000	10.3
M003000F	B02	29.06.2006	16.20000	16.2
M003000F	B02	26.07.2006	24.80000	24.8
M003000F	B02	10.10.2006	11.80000	11.8
M003000F	B10	20.02.2006	1.38000	1.380
M003000F	B10	25.04.2006	0.98900	0.989
M003000F	B10	30.05.2006	1.21900	1.219
M003000F	B10	29.06.2006	0.73600	0.736
M003000F	B10	26.07.2006	1.84000	1.840
M003000F	B10	10.10.2006	1.08100	1.081
M003000F	B27	20.02.2006	6.00000	6.00
M003000F	B27	25.04.2006	4.30000	4.30

Ln 1, Col 1

Obr. 3.1 Ukážka dátového výstupu z OAV databázy – povodie Moravy

Microsoft Excel - Dunaj1_93-06.xls

SúborÚpravyZobrazitVložiťFormátNástrojeÚdajeOknoPomocník

Zadajte otázku

Arial10B

<

Obr. 3.2 Ukážka pretransformovaného súboru .txt do .xls – povodie Dunaja

Microsoft Excel - WB_hydromorf_monitoring_nad100km2.xls

SúborÚpravyZobraziťVložiťFormátNástrojeÚdajeOknoPomocník

Zadajte otázku

MS Sans Serif8BILU

85%

Odoslať odpoveď so zmenami...Ukončiť revíziu...

B45BELIANSKY P._3

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	
	ID	NAZOV_TOKU	POVOD	TYP	POVODIE	kod_WB	rkm_d	rkm_e	NV_Zd	NV_EN	Zd	Nap	Za	K	Zr	Ha	Inde	Klasifik. W	
2	502	VISNOVSKY P.	BODROG	P1M	BODROG	SKB0138	7,1	0				1	3	1	6	5	1	3,05	Kandidát
3	1630	ANDAC	NITRA	P1M	VAH	SKN0076	15,9	0	183,26	145,77		1	5	5	8	7	7	6,11	Kandidát
4	132	ANDREJOV P.	BODROG	K2M	BODROG	SKB0052	7,6	0	395,19	243,08		1	1	1	7	7	1	3,22	Kandidát
5	220	ANTALOV P.	HORNAD	K3M	HORNAD	SKH0117	5,9	0	923,91	538,33		1	1	5	6	4	8	4,59	Kandidát
6	1509	ARDOVSKY POTOK	SLANA	K2M	HRON	SKS0099	2,4	0	258,86	206,11		5	1	1	8	7	1	3,63	Kandidát
7	853	ASOD-CERGOV	VAH	P1M	VAH	SKV0185	15,7	0	110	109,02		1	1	7	5	5	7	4,7	Kandidát
8	1314	BABI POTOK	IPEL	K2M	HRON	SKI0097	4,9	0	632,93	307,78								0	----
9	1635	BABINDOLSKY POTOK	NITRA	P1M	VAH	SKN0140	7,5	0	185,19	147,69								0	----
10	1199	BABSKY P._1	IPEL	K2M	HRON	SKI0118	15,7	0	299,98	172,22		1	1	1	5	4	1	2,28	O.K.
11	765	BABSKY POTOK	VAH	P1M	VAH	SKV0343	10,1	0	170,81	129,49		1	6	8	8	7	9	7,2	HMWB
12	4	BACKOVSKY P.	BODROG	K2M	BODROG	SKB0108	18,2	10,4	701,37	110,45		1	1	2	1	1	1	1,15	O.K.
13	5	BACKOVSKY P.	BODROG	P1M	BODROG	SKB0109	10,4	0	701,37	110,45		1	1	2	5	5	7	3,95	Kandidát
14	1370	BACUSSKY P.	HRON	K3M	HRON	SKR0201	2,9	0	1282,02	567,76								0	----
15	1369	BACUSSKY P.	HRON	K4M	HRON	SKR0200	5,6	2,9	1282,02	567,76								0	----
16	1396	BADINSKY P.	HRON	K2M	HRON	SKR0127	4,4	0	1124,88	312,2		1	1	2	7	6	8	4,71	Kandidát
17	1395	BADINSKY P.	HRON	K3M	HRON	SKR0126	16,4	4,4	1124,88	312,2		1	1	4	2	1	7	2,94	Kandidát
18	1039	BAHNO	MORAVA	P1M	DUNAJ	SKM0092	6,2	0	219,47	180		1	1	6	5	4	7	4,35	Kandidát
19	1187	BAJTAVSKY P.	HRON	P1M	HRON	SKR0154	7	0	173,79	106,24		1	1	8	6	5	8	5,24	Kandidát
20	994	BALAZOV POTOK	MORAVA	P1M	DUNAJ	SKM0067	5,9	0	181,84	149,98		1	1	6	6	6	7	4,92	Kandidát
21	413	BALKÁ	HORNAD	K2M	HORNAD	SKH0145	12,4	0	534,05	204,97		1	1	3	4	2	7	3,33	Kandidát
22	1219	BANSKY P.	IPEL	K2M	HRON	SKI0064	10,25	0	843,11	244,27		1	3	1	8	6	1	3,59	Kandidát
23	1218	BANSKY P.	IPEL	K3M	HRON	SKI0063	19,3	10,25	843,11	244,27		1	1	4	1	1	8	2,99	Kandidát
24	1347	BARINA	HRON	K3M	HRON	SKR0148	6,3	0	1070,44	440,69								0	----
25	61	BARNOV	LABOREC	K2M	BODROG	SKB0167	9,5	0	753,63	200,11		1	1	2	5	3	5	3,11	Kandidát
26	1028	BAROSKOV K.	MORAVA	P1M	DUNAJ	SKM0086	6,1	0	180,44	154,44		1	1	1	8	7	1	3,39	AWB
27	283	BATIZOVSKY P.	POPRAD	K3M	POPRAD	SKP0076	5,85	0	2039,3	704,54		1	1	3	1	1	8	2,84	Kandidát
28	282	BATIZOVSKY P.	POPRAD	K4M	POPRAD	SKP0075	15,6	5,85	2039,3	704,54		1	1	1	1	1	1	1	O.K.
29	318	BATOV	HRON	P1M	HRON	SKR0149	7	0	139,55	138,56		1	1	1	1	1	1	1	O.K.
30	234	BATOVEC	BODROG	P1M	BODROG	SKB0125	4,05	0	165,77	111,76		1	1	7	6	5	8	5,09	Kandidát
31	1115	BEBRAVA_2	IPEL	K2M	HRON	SKI0034	11,6	0	564,37	252,59		1	1	8	5	6	8	5,27	Kandidát
32	1742	BEBRAVA_1	NITRA	K2M	VAH	SKN0012	48,3	23,5	672,08	164,67		1	1	1	7	4	1	2,62	Kandidát
33	1292	BEBRAVA_1	NITRA	K2S	VAH	SKN0014	23,5	0	672,08	164,67		1	1	7	6	5	7	4,87	Kandidát
34	1840	BEDZIANSKY POTOK	NITRA	P2M	VAH	SKN0158	10,3	0	0	0		1	1	7	6	5	7	4,87	Kandidát
35	369	BELA_2	HORNAD	K2M	HORNAD	SKH0012	13	0	741,3	316,25		1	1	3	3	2	7	3,16	Kandidát
36	842	BELA_1	VAH	K4M	VAH	SKV0010	23,5	12	916,61	915,95		1	1	1	1	1	1	1	O.K.

vodné útvary_SR / monitoring_vsetko / monitoring_nad100km2 / monitoring_10-100km2+testovanie / toky_bez_dat_sept06

KresliťAutomatické tvary

Prípravený123

Obr. 3.3 Ukážka zo zoznamu vodných útvarov (Matok, m j 2007)

Microsoft Excel - WB_monitoring.xls

SúborÚpravyZobrazitVložiťFormátNástrojeÚdajeOknoPomocník

Zadajte otázku

MS Sans Serif10B I U

%000

70%

Odoslať odpoveď so zmenami...Ukončiť revíziu...

L328

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	
1	ID	NAZOV TOKU	POVOD	TYP	POVODIE	kod	W	rkm	rkm	NEC	odberové m	r km od	X	Y	NV Z	NV E	Z	Na	Za
226	1656	CICOVSKE RAMENO	DUNAJ	P1M	DUNAJ	SKD0012	6,6	0							113,41	110,94			
242	1662	CIERNY POTOK_1	DUNAJ	K2M	DUNAJ	SKD0007	4,5	0							198,17	183,51	10	8	4
328	1772	DUNAJ	DUNAJ	D1 (P1V)	DUNAJ	SKD001E	1880	1852	D001000	HAINBURG	1878,870				128,95	114,3	1	3	9
329	1772	DUNAJ	DUNAJ	D1 (P1V)	DUNAJ	SKD001E	1880	1852	D002010	nad Bratislavou	1877,300								
330	1772	DUNAJ	DUNAJ	D1 (P1V)	DUNAJ	SKD001E	1880	1852	D002011	WOLFS THAL	1873,500				128,95	114,3	1	3	9
331	1772	DUNAJ	DUNAJ	D1 (P1V)	DUNAJ	SKD001E	1880	1852	D002012	KARLOVA VES	1873,000	-576522,19000	-1280514,88000		128,95	114,3	1	3	9
332	1772	DUNAJ	DUNAJ	D1 (P1V)	DUNAJ	SKD001E	1880	1852	D002020	Bratislava	1871,000								
333	1772	DUNAJ	DUNAJ	D1 (P1V)	DUNAJ	SKD001E	1880	1852	D002000	BRATISLAVA (s	1869,000								
334	1772	DUNAJ	DUNAJ	D1 (P1V)	DUNAJ	SKD001E	1880	1852	D002030	BRATISLAVA (j	1869,000								
335	1772	DUNAJ	DUNAJ	D1 (P1V)	DUNAJ	SKD001E	1880	1852	D002040	BRATISLAVA (p	1869,000								
336	1772	DUNAJ	DUNAJ	D1 (P1V)	DUNAJ	SKD001E	1880	1852	D002050	BRATISLAVA (s	1869,000	-574066,88000	-1281331,38000		128,95	114,3	1	3	9
337	1772	DUNAJ	DUNAJ	D1 (P1V)	DUNAJ	SKD001E	1880	1852	D002051	BRATISLAVA (s	1869,000	-574066,88000	-1281331,38000		128,95	114,3	1	3	9
338	1772	DUNAJ	DUNAJ	D1 (P1V)	DUNAJ	SKD001E	1880	1852	D002052	BRATISLAVA (p	1869,000	-574066,88000	-1281331,38000		128,95	114,3	1	3	9
339	1773	DUNAJ	DUNAJ	D1 (P1V)	DUNAJ	SKD0017	1852	1790	D011000	RAJKA	1848,000	-564421,80000	-1297832,16000		128,95	114,3	1	5	9
340	1773	DUNAJ	DUNAJ	D1 (P1V)	DUNAJ	SKD0017	1852	1790	D007000	HRUSOV	1842,000								
341	1773	DUNAJ	DUNAJ	D1 (P1V)	DUNAJ	SKD0017	1852	1790	D007010	HRUSOV	1842,000								
342	1773	DUNAJ	DUNAJ	D1 (P1V)	DUNAJ	SKD0017	1852	1790	D013000	GABCIKOVO	1819,600	-545130,56000	-1315303,63000		128,95	114,3	1	5	9
343	1773	DUNAJ	DUNAJ	D1 (P1V)	DUNAJ	SKD0017	1852	1790	D017000	MEDVEDOV	1806,000	-537076,63000	-1323571,38000		128,95	114,3	1	5	9
344	1774	DUNAJ	DUNAJ	D2 (P1V)	DUNAJ	SKD001E	1790	1708	D034000	nad Komárnom	1770,100								
345	1774	DUNAJ	DUNAJ	D2 (P1V)	DUNAJ	SKD001E	1790	1708	D034010	nad Komárnom	1770,100								
346	1774	DUNAJ	DUNAJ	D2 (P1V)	DUNAJ	SKD001E	1790	1708	D034040	nad Komárnom	1770,100								
347	1774	DUNAJ	DUNAJ	D2 (P1V)	DUNAJ	SKD001E	1790	1708	D034050	KOMARNO (r.b	1768,000								
348	1774	DUNAJ	DUNAJ	D2 (P1V)	DUNAJ	SKD001E	1790	1708	D034051	KOMARNO (stre	1768,000	-502543,31000	-1331446,00000		128,95	114,3	1	1	1
349	1774	DUNAJ	DUNAJ	D2 (P1V)	DUNAJ	SKD001E	1790	1708	D034052	KOMARNO (p.e	1768,000								
350	1774	DUNAJ	DUNAJ	D2 (P1V)	DUNAJ	SKD001E	1790	1708	D034030	Iža									
351	1774	DUNAJ	DUNAJ	D2 (P1V)	DUNAJ	SKD001E	1790	1708	D059000	Radvaň	1748								
352	1774	DUNAJ	DUNAJ	D2 (P1V)	DUNAJ	SKD001E	1790	1708	D084000	STUROVO	1719	-456814,94000	-1330191,50000						
431	1661	HOLIARE-KOSIHY	DUNAJ	P1M	DUNAJ	SKD0004	11,7	0							110,18	108,77	1	1	8
496	1765	HURBANOVSKY KANAL	DUNAJ	P1M	DUNAJ	SKD0001	16,1	0							111,72	106,31	1	1	1
520	1654	CHOTINSKY KANAL	DUNAJ	P1M	DUNAJ	SKD0010	6,8	0							114,65	109,72			
553	1655	IZIANSKY KANAL	DUNAJ	P1M	DUNAJ	SKD0011	14,15	0							108,82	105,8	1	6	7
674		PRIVODNY K. - GABCIKOVO - C	DUNAJ	D1 (P1V)	DUNAJ	SKD0015	38	0	D091000	SAP (Palkovičo	0,500	-540271,31000	-1319809,99000		109,25	108,1	1	10	10
948	1658	MODRIANSKY KANAL	DUNAJ	P1M	DUNAJ	SKD0014	11,1	0							134,4	109,81			
972	1665	MUZLIANSKY POTOK	DUNAJ	P1M	DUNAJ	SKD0006	14,05	0							130,16	105,6			
1009	1660	OBIDSKY KANAL	DUNAJ	P1M	DUNAJ	SKD0003	18,9	0							109,19	107,54	1	1	5
1082	1659	PATINSKY KANAL	DUNAJ	P1M	DUNAJ	SKD0002	22,2	0							109,96	108,51	1	1	8
1190	1657	RADVANSKY KANAL	DUNAJ	P1M	DUNAJ	SKD0013	10,7	0							120	108,5			
1675	1490	VOJNICKY KANAL	DUNAJ	P1M	DUNAJ	SKD0008	10,3	0							135,97	110,6			
1696	1663	VYDRICA	DUNAJ	K2M	DUNAJ	SKD0005	16,3	0							451,89	138,61	8	1	8
1778																			
1779																			
1780																			

Obr. 3.4 Prepojenie vodných útvarov a odberových miest – povodie Dunaja

Microsoft Excel - suradnice odberovych miest.xls

Úbör Úpravy Zobrazit Vložit Formát Nástroje Údaje Okno Pomocník

Zadajte otázku

Arial 10 B I U

Odoslať odpoveď so zmenami... Ukončiť revíziu...

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
	MAP	P	NEC	TOK	POVODIE	OBL_PC	MIESTO_ODB	RKM_KM	X	Y	
48	D61	47	D002012D	DUNAJ	DUNAJ	DUNAJ	KARLOVA VES	1873,000	-576522,19000	-1280514,88000	
49	D62	48	D002050D	DUNAJ	DUNAJ	DUNAJ	BRATISLAVA (l.b.)	1869,000	-574066,88000	-1281331,38000	
50	D63	49	D002051D	DUNAJ	DUNAJ	DUNAJ	BRATISLAVA (stred)	1869,000	-574066,88000	-1281331,38000	
51	D64	50	D002052D	DUNAJ	DUNAJ	DUNAJ	BRATISLAVA (p.b.)	1869,000	-574066,88000	-1281331,38000	
52	D21	51	D013000D	DUNAJ	DUNAJ	DUNAJ	GABČÍKOVO	1819,600	-545130,56000	-1315303,63000	
53	D77	52	D091000D	ODPADOVY KANAL	DUNAJ	DUNAJ	SAP (Palkovičovo)	0,500	-540271,31000	-1319809,99000	
54	D65	53	D011000D	DUNAJ	DUNAJ	DUNAJ	RAJKA	1848,000	-564421,80000	-1297832,16000	
55	D76	54	D085001D	MOSONSKE RAMENO	DUNAJ	DUNAJ	ŠT. HRANICA	0,000	-567038,84184	-1295584,64347	
56	D75	55	D092001D	PRIESAKOVY KANAL	DUNAJ	DUNAJ	ČUNOVO	0,000	-568032,83000	-1295364,52000	
57	D67	56	D017000D	DUNAJ	DUNAJ	DUNAJ	MEDVEĎOV	1806,000	-537076,63000	-1323571,38000	
58	D69	57	D034051D	DUNAJ	DUNAJ	DUNAJ	KOMÁRNO (stred)	1768,000	-502543,31000	-1331446,00000	
59	D28	58	D084000D	DUNAJ	DUNAJ	DUNAJ	ŠTÚROVO	1718,800	-456814,94000	-1330191,50000	
99	D78	98	M008000R	MORAVA	MORAVA	DUNAJ	HODONÍN	100,300	-564307,44000	-1204170,95000	
100	D1	99	M083000D	MORAVA	MORAVA	DUNAJ	BRODSKÉ	79,000	-576245,38000	-1219923,00000	
101	D2	100	M032020D	MYJAVA	MORAVA	DUNAJ	NAD MYJAVOU	67,800	-533412,63000	-1215696,00000	
102	D3	101	M032010D	MYJAVA	MORAVA	DUNAJ	POD MYJAVOU	60,400	-537916,75000	-1217443,13000	
103	D8	102	M072010D	MYJAVA	MORAVA	DUNAJ	DOJČ	23,900	-556273,75000	-1224234,38000	
104	D9	103	M082000D	MYJAVA	MORAVA	DUNAJ	KÚTY	3,000	-576538,94000	-1225715,63000	
105	D10	104	M103001D	MORAVA	MORAVA	DUNAJ	MORAVSKÝ JÁN	67,300	-581285,06000	-1228873,50000	
106	D11	105	M095000D	RUDAVA	MORAVA	DUNAJ	MALÉ LEVÁRE	4,100	-580163,88000	-1241195,50000	
107	D12	106	M118020D	MORAVA	MORAVA	DUNAJ	GAJARY	44,500	-587366,88000	-1243306,00000	
108	D44	107	M111000D	MALINA	MORAVA	DUNAJ	JAKUBOV	19,600	-584814,50000	-1249803,75000	
109	D13	108	M117010D	MALINA	MORAVA	DUNAJ	ZOHOR	4,200	-582209,19000	-1262325,50000	
110	D14	109	M128040D	MLAKA	MORAVA	DUNAJ	POD DEV.N. VSOU	0,500	-583177,81000	-1272120,38000	
111	D15	110	M128021D	MORAVA	MORAVA	DUNAJ	DEVÍN	1,000	-583032,61119	-1275546,89715	
228											
229											
230											
231											

mo triedy kvality roc_05_06/

Kreslit Automatické tvary

nájdenných 25 z 226 záznamov

123

Obr. 3.5 Súradnice odberových miest - zoznam – Povodie Dunaja a Moravy

Zjednotený databázový systém je tvorený dokumentačným materiálom reprezentujúcim vybrané ukazovatele chemického zloženia povrchových vôd a predstavuje kľúčovú informačnú vrstvu pri stanovení požadovaných koncentrácií. V rámci spracovávania databázového priebežne prebiehalo overovanie vstupných údajov za účelom posúdenia ich reprezentatívnosti. Údaje z monitoringu zohľadňujú časový faktor koncentrácií stanovovaných ukazovateľov.

Ako zdroj informácií slúžili databázové chemických analýz povrchových vôd z n-rodnej databázy a databázy SVP, š.p.. V rámci rokovania autorského kolektívu sa dohodol rozsah ukazovateľov, ako aj obdobie rokov 1993-2007, z ktorého sa uvedené analýzy spracovávali. Pri zlučovaní a harmonizácii databáz z SHMÚ a SVP, š.p. boli zistené určité okruhy problémov, ktoré je možné definovať nasledovne:

- prekrývanie databáz – rovnaké analýzy,
- rozdielne formy databáz, v ktorých boli údaje poskytnuté,
- odberové miesta neboli jednoznačne georeferencované,
- nejednotnosť informácií NEC.

Na riešenie vyššie uvedených okruhov problémov sa interaktívne podieľal celý autorský kolektív. Problémy boli konzultované aj so zástupcami jednotlivých podnikov SVP, š.p.. Problémy s čiastočným prekrývaním obsahu n-rodnej databázy a databázy SVP, š.p., ako aj rozdielne formy importovaných databáz sa podarilo vyriešiť kombináciou konzultácií a databázových riešení. Bol prijatý princíp, že ako identifikátor analýzy/stanovenia je možné použiť kombináciu NEC a dátumu odberu vzorky.

Najzložitejším problémom bola neexistencia, príp. nejednoznačnosť súradníc odberových miest povrchových vôd. Problém sa podarilo vyriešiť postupnou digitalizáciou odberových miest v spolupráci so zástupcami jednotlivých podnikov SVP, š.p. a SHMÚ. Súradnice k časti odberových miest n-rodného monitoringu boli poskytnuté aj z VUVH v spolupráci s Mgr. Holubcom, ml.. Po realizácii celého procesu georeferencovania sa podarilo získať súradnice pre 629 odberových miest (ukážka - obr. 3.5). Databázový systém predstavuje 46409 analýz vzoriek povrchových vôd rôzneho rozsahu stanovených ukazovateľov a je finalizovaný v štandardnom kompatibilnom databázovom formáte .mdb (MS Access) a k dispozícii je aj vo formáte .xls (MS Excel).

Príklady databázových okien v prostredí programu MS Access sú prezentované na obr. 3.6 a 3.7.

Microsoft Access

dunaj : Database (Access 2000 file format)

Objects

- Tables
- Queries
- Forms
- Reports
- Pages
- Macros
- Modules
- Groups
- Favorites

Create table in Design view

Create table by using wizard

Create table by entering data

Dunaj

dunaj_objekty

Dunaj : Table

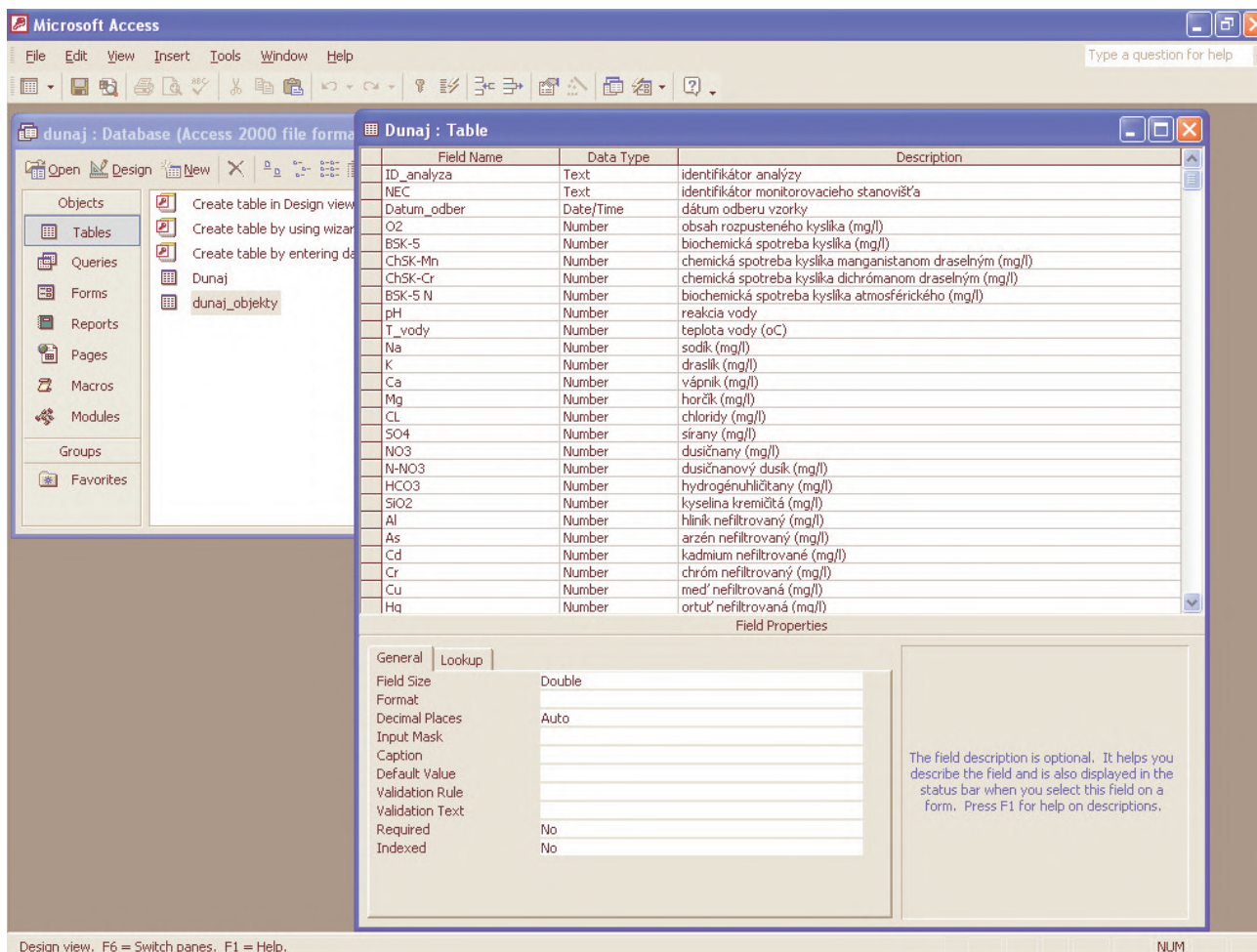
NEC	Datum	O2	BSK-5	ChSK-Mn	ChSK-Cr	BSK-5 N
D017000R	11.1.1993	10,82	2,25	4,35	13,85	
D017000R	8.2.1993	10,45	2	3,7	13,8	
D017000R	22.2.1993	11,52	3,25	3,8	12,5	
D017000R	8.3.1993	12,55	3,18	5,4	16,3	
D017000R	22.3.1993	10,32	2,8	7,1	16,35	
D017000R	5.4.1993	13,31	5,16	5,55	15,7	
D017000R	19.4.1993	11,02	2,95	4,9	16,55	
D017000R	3.5.1993	10,97	3,55	4,2	12,05	
D017000R	17.5.1993	10,7	4,06	6	17,55	
D017000R	1.6.1993	10,74	4,3	4,85	13,25	
D017000R	14.6.1993	9,2	2,4	3,6	12,05	
D017000R	28.6.1993	8,3	2,4	3,55	11,8	
D017000R	12.7.1993	9,5	3,8	5	14,5	
D017000R	9.8.1993	8,5	1,6	4,8	8,9	
D017000R	6.9.1993	8,5	1,6	4,1	12	
D017000R	4.10.1993	8,5	1,9	3,6	10,1	
D017000R	1.11.1993	9,5	2,5	4,3	10,8	
D017000R	15.11.1993	10,2	1,9	3	8,6	
D017000R	29.11.1993	10,3	2,4	2,9	9,4	
D017000R	13.12.1993	10,9	1,6	3,3	8,3	
D017000R	11.1.1994	9,8	2	3,9	14,3	
D017000R	8.2.1994	11,2	2,4	3,5	10,7	
D017000R	8.3.1994	10,2	2,9	3,7	12,8	
D017000R	6.4.1994	9,2	1,2	3,6	10,6	
D017000R	3.5.1994	9,3	1,9	4,4	12,8	
D017000R	14.6.1994	10,3	2	2,8	13,1	
D017000R	12.7.1994	8,9	2,4	2,7	10	

Record: 1 of 1586

Datasheet View

NUM

Obr. 3.6 Príklad datab zového okna v prostredí programu MS Access pre povodie Dunaj



Obr. 3.7 Štruktúra databázy v prostredí programu MS Access pre povodie Dunaj

3.1.2 Databáza ŠGÚDŠ

Databáza za povrchových vôd ŠGÚDŠ predstavuje ďalšiu významnú informačnú vrstvu pri stanovení požadovaných koncentrácií. Podobne ako pri údajoch z monitoringu, v rámci spracovávania databázy priebežne prebiehala analýza vstupných údajov za účelom posúdenia ich reprezentatívnosti. Databáza reprezentuje predovšetkým údaje získané v rámci spracovávania map geofaktorov životného prostredia, ktoré bolo realizované od roku 1991 a priebežne prebieha aj v súčasnosti. Mapy geofaktorov boli vypracované pre vybrané regióny Slovenska a údaje povrchových vôd zohľadňujú predovšetkým priestorovú distribúciu fyzikálno-chemických ukazovateľov. V tab. 3.1 je uvedený zoznam spracovaných regiónov map geofaktorov životného prostredia spolu s uvedením evidenčného archívneho čísla, pod ktorým sú údaje evidované v archíve ŠGÚDŠ – Geofond.

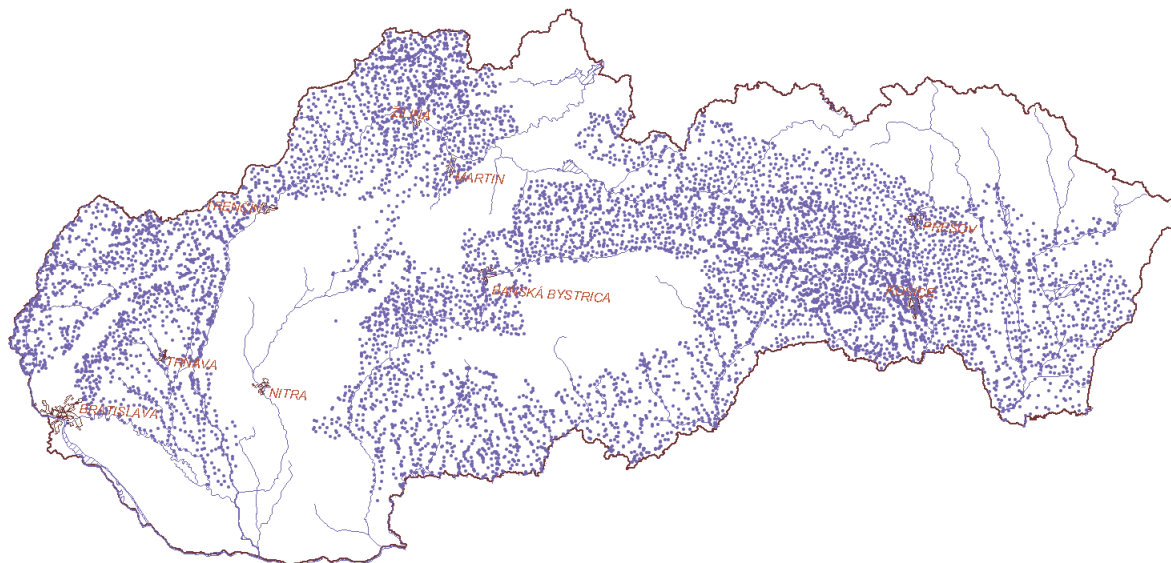
Pri spracovaní prvej databázy bolo potrebné zohľadniť viaceré limitácie (napr. chemické analýzy boli získané z rôznych zdrojov, obsahy chemických parametrov reprezentujú rôzne časové obdobia, vzorky boli analyzované v rôznych laboratóriách, resp. rôznymi analytickými metódami s rôznymi medzami stanovenia a pod.).

V priebehu spracovania databázy sa vyskytli aj ďalšie problémy. Napriek tomu, že v archíve boli k dispozícii všetky spracované údaje uvedené v tab. 3.1, pri reálnom štúdiu niektorých z nich sa zistilo, že neobsahujú primerané údaje (chemické analýzy povrchových vôd) a v niektorých prípadoch chýbali ku chemickým analýzám súradnice odberových miest. Pri získavaní týchto informácií bolo potrebné kontaktovať riešiteľské organizácie (niektoré z nich už zanikli), resp. samotných autorov. Po takýchto pomerne časovo náročných aktivitách sa nakoniec podarilo získať takmer všetky potrebné informácie v rámci regionálneho výskumu geologických faktorov životného prostredia.

Konečnú datab zu ŠGÚDŠ je možné interaktívne prepojiť do informačného systému pre účely ďalšieho spracovania. Datab za bola finalizovaná v štandardnom datab zovom formáte .mdb (MS Access) a k dispozícii je aj vo formáte .xls (MS Excel). Obsahuje 10159 znamov z viac ako 8000 odberových miest. Situácia odberových miest povrchových vôd v rámci Slovenska z datab zy ŠGÚDŠ je uvedená na obr. 3.8.

Tab. 3.1 Zoznam regiónov spracovaných v rámci zostavovania súborov m p geofaktorov životného prostredia a uložených v archíve Geofondu ŠGÚDŠ

	Geofaktory životného prostredia	GEOFOND
1	Horná Nitra	79038
2	Nízke Tatry a Starohorské vrchy	79062
3	Horná dolina kotlina a východná časť Slovenského rudohoria	80782
4	Košická kotlina a Slánske vrchy	82918
5	Žiarska kotlina a banskoštievnická oblasť	79682
6	Malá Fatra a časť priľahlých kotlín	79869
7	Okres Galanta	82900
8	Levice, severovýchodná časť okresu	84111
9	Stredné Považie	85742
10	Povodie Kysuce	85488
11	Banská Bystrica – Zvolen	83226
12	Liptovský Mikuláš, Ružomberok a Vysoké Tatry	81454
13	Jelšava – Lubeník – Hnúšťa	82802
14	Povodie Slanej	84323
15	Košice – mesto	83050
16	TIBREG	84569
17	Trnavská pahorkatina	85743
18	Vranov – Strážske – Humenné	85339
19	Povodie Popradu a Hornej Torysy	84086
20	Chvojnícka pahorkatina	86019
21	Myjavská pahorkatina a Biele Karpaty	86620
22	Lučenská kotlina a Rimavská kotlina	86746
23	Záhorská nížina	86921
24	IPREG	-



Obr. 3.8 Situácia odberových miest povrchových vôd v rámci zostavovania map geologických faktorov životného prostredia

3.2. Chemické analýzy

Analytické metódy

Analytické metódy na stanovenie kadmia, niklu, olova, ortuti, arzénu, chrómu, medi, zinku a hliníka, ktoré je možné aplikovať pri stanovení prioritných polutantov a relevantných i tok anorganického pôvodu, spolu s niektorými operačnými charakteristikami, sú uvedené v tab. 3.2, sumarizujúcej v súčasnosti na Slovensku platné normy na stanovenie týchto prvkov. Výber sa nemusí obmedziť len na tieto metódy, no v takom prípade analytické laboratóriá musia splniť ďalšie požiadavky na zabezpečenie kvality analytických meraní.

Tab. 3.2 Analytické metódy vhodné na stanovenie vybraných stopových prvkov vo vodách

analyt	norma pre vodu	koncentračný rozsah /limity
kadmium a jeho zlúčeniny	STN EN ISO 5961: 1998 Kvalita vody. Stanovenie kadmia atómovou absorpčnou spektrometriou ¹ (GF-AAS)	0,3 µg.l ⁻¹ až 3 µg.l ⁻¹ pri d v kovanom objeme 10 µl
kadmium a jeho zlúčeniny nikel a jeho zlúčeniny olovo a jeho zlúčeniny hliník a jeho zlúčeniny arzén a jeho zlúčeniny chróm a jeho zlúčeniny meď a jej zlúčeniny zinok a jeho zlúčeniny	STN EN ISO 15586: 2004 Kvalita vody. Stanovenie stopových prvkov atómovou absorpčnou spektrometriou s grafitovou pieckou ¹ (GF-AAS) STN EN ISO 11885: 2000 Kvalita vody. Stanovenie 33 prvkov atómovou emisnou spektroskopiou s indukčne viazanou plazmou ² (ICP-AES) STN EN ISO 17294-2: 2005 Kvalita vody. Použitie hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) ³ . Časť 2: Stanovenie 62 prvkov	optimálny pracovný rozsah pri d v kovanom objeme 20 µl 0,4 – 4 µg.l ⁻¹ Cd, LOQ _{Cd} = 0,1 µg.l ⁻¹ 7 – 70 µg.l ⁻¹ Ni, LOQ _{Ni} = 1 µg.l ⁻¹ 10 – 100 µg.l ⁻¹ Pb, LOQ _{Pb} = 1 µg.l ⁻¹ 10 – 100 µg.l ⁻¹ As, LOQ _{As} = 1 µg.l ⁻¹ 2 – 20 µg.l ⁻¹ Cr, LOQ _{Cr} = 0,5 µg.l ⁻¹ 3 – 30 µg.l ⁻¹ Cu, LOQ _{Cu} = 0,5 µg.l ⁻¹ 0,5 – 5 µg.l ⁻¹ Zn, LOQ _{Zn} = 0,5 µg.l ⁻¹ 6 – 60 µg.l ⁻¹ Al, LOQ _{Al} = 1 µg.l ⁻¹ (LOQ = 3-n sobok smerodajnej odchýlky opakovaných meraní slepého pokusu) udaná medza stanovenia (najmenšie množstvo alebo koncentrácia analytu v skúšobnej vzorke, ktorú je možné stanoviť s danou presnosťou, udanou napr. relatívnou smerodajnou odchýlkou 33,33%) LOQ _{Cd} = 1 µg.l ⁻¹ LOQ _{Cr} = 1 µg.l ⁻¹ LOQ _{Ni} = 2 µg.l ⁻¹ LOQ _{Zn} = 0,3 µg.l ⁻¹ LOQ _{Pb} = 4 µg.l ⁻¹ LOQ _{Cu} = 3 µg.l ⁻¹ LOQ _{As} = 11 µg.l ⁻¹ LOQ _{Al} = 1 µg.l ⁻¹ udané medze aplikácie (najnižšia koncentrácia analytu, ktorú je možné stanoviť s definovanou presnosťou a správnosťou) Cd ¹¹¹ 0,1 µg.l ⁻¹ , Ni ⁵⁸ 1 µg.l ⁻¹ , Pb ²⁰⁸ 0,1 µg.l ⁻¹ Al ²⁷ 5 µg.l ⁻¹ , As ⁷⁵ 1 µg.l ⁻¹ , Cr ⁵³ 5 µg.l ⁻¹ , Cu ⁶³ 1 µg.l ⁻¹ , Zn ⁶⁶ 2 µg.l ⁻¹

Tab. 3.2 pokračovanie

analyt	norma pre vodu	koncentračn rozsah /limity
ortuť a jej zlúčeniny	STN EN 12338: 2000 Kvalita vody. Stanovenie ortuti. Metódy obohatenia amalgam ciou ⁴ (CV-AAS) STN EN 13506: 2003 Kvalita vody. Stanovenie ortuti atómovou fluorescenčnou spektrometriou ⁵ (CV-AFS) STN EN 1483: 2007 Kvalita vody. Stanovenie ortuti. Metóda s použitím atómovej absorpčnej spektrometrie ⁶ (CV-AAS)	0,01 µg.l ⁻¹ až 1 µg.l ⁻¹ potenciálne 1 ng.l ⁻¹ až 100 µg.l ⁻¹ , v praxi 10 ng.l ⁻¹ až 10 µg.l ⁻¹ 0,1 µg.l ⁻¹ až 10 µg.l ⁻¹
arzén a jeho zlúčeniny	STN EN ISO 11969: 1999 Kvalita vody. Stanovenie arzénu. Metóda atómovej absorpčnej spektrometrie (hydridový postup, HG-AAS ⁷) STN EN 26595: 1998 Kvalita vody. Stanovenie celkového arzénu. Spektrofotometrická metóda s dietylditiokarbamom a striedavým prúdom ⁸	1 µg.l ⁻¹ až 10 µg.l ⁻¹ 1 µg.l ⁻¹ až 100 µg.l ⁻¹
hliník a jeho zlúčeniny	STN ISO 10566: 1997 Kvalita vody. Stanovenie hliníka. Spektrometrická metóda s pyrokatecholovou fialovou ⁹ STN EN ISO 12020: 2001 Kvalita vody. Stanovenie hliníka. Metódy atómovej absorpčnej spektrometrie ¹	LOQ 2 µg.l ⁻¹ (5 cm kyveta a 25 ml skúšobnej vzorky) rozsah do 100 µg.l ⁻¹ (5 cm kyveta) rozsah do 500 µg.l ⁻¹ (1 cm kyveta) 10 µg.l ⁻¹ do 100 µg.l ⁻¹ pri d v kovanom objeme 20 µl

Vysvetlivky k tabuľke 3.2:

¹ Atómová absorpčná spektrometria je založená na schopnosti atómov v základnom stave absorbovať žiarenie. Zdroj žiarenia (napr. výbojka s dutou katódou, bezelektrická výbojka) emituje žiarenie so špecifickou vlnovou dĺžkou, ktoré je charakteristické pre každý prvok. Pri prechode takéhoto žiarenia cez oblak atómov v základnom stave, vytvorených zahrevom v grafitovej piecke, žiarenie je selektívne pohltené týmito atómami, ktoré sú schopné emitovať žiarenie rovnakej vlnovej dĺžky ako to, ktoré oblakom voľných atómov prechádza (Kirchhoffov zákon). Pokles intenzity žiarenia emitovaného výbojkou v dôsledku jeho pohltienia voľnými atómami je zaznamenaný detektorom. Úbytok žiarenia je priamo úmerný množstvu voľných atómov, teda koncentrácii daného prvku v skúmanom roztoku. Kvantitatívne sa vyhodnocuje pomocou kalibračnej krivky. Pri tejto technike sa viac ako pri plameňovej prejavujú rušivé vplyvy, ktoré sa kompenzujú prídavkom roztokov modifikátorov.

² Základom metódy je meranie emitovaného žiarenia optickou spektroskopickou technikou. Vzorka je v podobe jemného aerosolu vytvoreného v zhmlovači vnášaná prúdom nosného plynu do plazmy, kde dochádza k excitácii atómov t.j. prechodu elektrónov na vyššiu energetickú hladinu vyvolanému tepelnou energiou indukčne viazanej plazmy. Ich návrat na pôvodnú energetickú hladinu je sprevádzaný emisiou žiarenia špecifickej vlnovej dĺžky charakteristickej pre daný prvok.

Emitované žiarenie je dispergované na mriežke spektrometra a intenzity spektrálnych čiar sú vyhodnotené detekčným zariadením. Získané signály sú spracované počítačom. Príspevky pozadia sú pri stanovení stopových koncentrácií prvkov kompenzované vhodným kompenzátorom pozadia. Vzhľadom na rôzne konštrukcie a typy vyhovujúcich prístrojov nie je možné uviesť podrobné pracovné návody. Obsluha prístroja je odkázaná na návody dodávané výrobcom.

³ V hmotnostnej spektrometrii s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) dochádza po zavedení roztoku do rádiofrekvenčne udržiavanej plazmy v dôsledku procesov prenosu energie z plazmy k desolvatácii, atomizácii a ionizácii prvkov. I ny sú z plazmy extrahované cez viacstupňový podtlakový systém vstupných kužeľov do priestoru s elektronickými šošovkami a ďalej do hmotnostného filtra, kde dochádza k ich separácii na základe pomeru hmotnosti i nu a jeho náboja. Požadované i ny, ktoré prešli separáciou dopadajú na detektor, cez zosilňovacie zariadenie prechádzajú do systému na spracovanie signálu na vyhodnotenie údajov. Na kvantitatívnu analýzu sa využíva vyhodnotenie pomocou kalibračnej krivky. Vzťah medzi intenzitou signálu a hmotnostnou koncentráciou je obvykle lineárny v rozsahu 9 a viac koncentračných rádov. Pracovný rozsah závisí od matrice a od rušivých vplyvov. V pitnej vode a v relatívne málo znečistených vodách sa pre väčšinu prvkov pohybuje od $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$ do $1,0 \mu\text{g.l}^{-1}$.

⁴ Určuje dve met dy na stanovenie ortuti, v ktorých sa ako redukčné činidlo používa buď chlorid cínatý, alebo tetrahydridoboritan sodný. Jednomocná alebo dvojmocná ortuť sa redukuje v kyslom prostredí na elementárnu formu redukčným činidlom - chloridom cínatým, SnCl_2 alebo tetrahydridoboritanom sodným, NaBH_4 . Elementárna ortuť sa potom z roztoku vytesní prúdom inertného plynu a je ním unášaná cez veľký povrch ušľachtilého kovu, napr. jemnú zlatú alebo platinovú sieťku, na ktorej sa ortuť sorbuje. Rýchlym zahriatím sa z povrchu sieťky uvoľní a v prúde nosného plynu privádza do absorpčnej kyvety, v ktorej sa meria absorbanca pri vlnovej dĺžke 253,7 nm.

⁵ Špecifikuje met du stanovenia ortuti v pitnej, povrchovej, podzemnej a zrážkovej vode. Alikv tny podiel vzorky sa rozloží použitím chemicky pripraveného br mu reakciou bromidu draselného s bromičnanom draselným v kyslom prostredí. Toto zmesové činidlo sa používa na rozklad všetkých obvykle sa vyskytujúcich organických zlúčenín ortuti, pričom dochádza k uvoľneniu ortuti vo forme Hg^{2+} . Tesne pred analýzou sa nadbytočný br m odstráni prídavkom kyseliny askorbovej. Hg^{2+} sa redukuje roztokom chloridu cínateho na elementárnu ortuť, ktorá je prúdom inertného plynu vypudená z roztoku. Pary atomárnej ortuti po pohltení žiarenia emitovaného ortuťovou výbojkou emitujú fluorescenčné žiarenie, ktorého intenzita je priamo úmerná koncentrácii voľných at mov ortuti. Kvantitavne sa koncentrácia vyhodnocuje pomocou kalibračnej krivky.

⁶ Rovnako ako v norme STN EN 12338, aj tu sú uvedené dve met dy, v ktorých sa ako redukčné činidlo používa buď chlorid cínatý, alebo tetrahydridoboritan sodný. Výber met dy závisí od dostupného vybavenia a od matrice vzorky. Obe met dy sú vhodné na stanovenie ortuti vo vode, napr. v pitnej, podzemnej, povrchovej a odpadovej vode.

Jednomocná a dvojmocná ortuť sa redukuje na elementárnu formu chloridom cínatým alebo tetrahydridoboritanom sodným v kyslom prostredí. Po tejto redukcii sa vzniknutá elementárna ortuť vytesní z roztoku prúdom inertného plynu alebo vzduchu neobsahujúceho ortuť a vo forme atomizovaného plynu sa privádza do reakčnej kyvety. Meria sa absorbanca pri vlnovej dĺžke 253,7 nm v predchádzajúcom žiarení at mového absorpčného spektrometra. Koncentrácia ortuti sa vypočíta pomocou kalibračnej krivky.

⁷ Met da generovanie hydridov v spojení s at movou absorpčnou spektrometriou (HG-AAS) je založená na meraní absorpcie žiarenia at mami arzenu vzniknutými tepelným rozkladom hydridu arzenitého (arzenovodíka, arzenu, AsH_3). Za podmienok tejto met dy sa hydrid kvantitatívne tvorí z As v oxidačnom stupni 3, a preto je nutné arzén prítomný v skúšobnej vzorke vo vyššom oxidačnom stupni konvertovať na jednotnú formu As^{3+} prídavkom zmesového roztoku jodidu draselného s kyselinou askorbovou v kyslom prostredí. Plynňý arzán vzniká v predredukovanej skúšobnej vzorke redukciou tetrahydridoboritanom sodným a v prúde nosného plynu sa privádza do

vyhrievanej kremennej trubice, kde dochádza k jeho tepelnému rozkladu a vzniku voľných atómov arzenu schopných absorbovať žiarenie emitované výbojkou. Meria sa množstvo pohlteneho žiarenia, ktoré je priamo úmerné koncentrácii arzenu v skúšobnej vzorke.

⁸ Vo vode a odpadovej vode sa arzén viazaný v organických zlúčeninách alebo sulfidoch uvoľní oxidáciou zázehvom v prítomnosti manganistanu draselného a peroxodisíranu draselného, po ktorom nasleduje predredukcia As^{5+} na As^{3+} . Ten v kyslom prostredí ďalej reaguje s vodíkom v stave zrodu na arzán. Arzán sa absorbuje v chloroformovom alebo pyridínovom roztoku dietylditiokarbamátu, pričom vzniká červenofialový komplex, ktorého absorbanca sa pri vlnovej dĺžke 510 nm alebo 525 nm v závislosti od použitého rozpúšťadla. Stanovenie je rušené antimonom, chrómom, kobaltom, molybdénom, niklom, ortuťou, striebrom a platinou do koncentrácie 5 mg.l⁻¹ stanovenie neruší.

⁹ Hliník v okyslenej vzorke vody (pH od 1,2 do 1,5) reaguje pri pH = 5,9±0,1 s pyrokatecholovou fialovou za vzniku farebného komplexu, ktorý sa meria spektrometricky pri vlnovej dĺžke 580 nm (modré sfarbenie je viditeľné len pri vysokých koncentráciách hliníka).

Vo všeobecnosti je možné koncentračný rozsah udávaný v týchto normách podľa potreby upraviť – vyššie koncentrácie je možné stanoviť po zriedení vzorky a nižšie koncentrácie po opatrnom odparení rozpúšťadla (napr. Cd, Ni a Pb), zvýšením dávkovaného objemu pri atómovej absorpčnej spektrometrii s atomizáciou v grafitovej piecke (GF-AAS), atómovej absorpčnej spektrometrii v spojení s technikou studených pár CV-AAS alebo opakovaným dávkovaním a sušením pri technike GFT-AAS, prípadne inými nabohacovacími technikami. Všetky ďalšie operácie a manipulácie so vzorkou však zvyšujú riziko kontaminácie, alebo straty analytu.

V posledných rokoch v odbornej literatúre výrazne dominuje trend skoncentrovávania (a separovania rôznych foriem toho istého prvku - špeciácie) stopových a ultrastopových množstiev prvkov z vodnej matrice použitím dvoch prístupov – extrakciou v bode zákalu (CPE-cloud point extraction) a extrakciou na tuhých fázach (SPE-solid phase extraction) s použitím koliek naplnených chemickým alebo biologickým adsorbentom-biosorbentom (Butler et al., 2007, Butler et al., 2008). Nakoľko SPE technika je relatívne známa a pomerne často aplikovaná, bude vhodné zmeniť sa o techniku CPE vzhľadom na jej niektoré výhody a sľubnú perspektívu.

Extrakcia v bode zákalu je jednou z techník solubilizácie v micelárnych systémoch, ktorých aplikácie sa objavili už v polovici 80-tych rokov (Pramauro – Prevot, 1995). V prítomnosti novej povrchovo-aktívnej látky hydrofilné i nekovy v roztoku prechádzajú do fázy chudobnej na povrchovo aktívnu látku, a naopak, látky hydrofóbneho charakteru sa kumulujú vo fáze bohatej na povrchovo aktívnu látku. Pri zmene teploty (zázehvom alebo ochladením) na určitú kritickú teplotu sa vrstva s povrchovo aktívnou látkou zakalí, t.j. dosiahne bod zákalu, a tieto dve vrstvy sa oddelia. Nakoľko však ich hustota nie je veľmi odlišná, na ich separáciu sa využíva odstredzovanie. Pri použití tejto techniky na separovanie a nabohacovanie i nových foriem prvkov sa obvykle ku vzorkám pridáva vo vode rozpustné chelatačné činidlo, ktoré i ney viaže do komplexov. Táto technika bola aplikovaná aj na separáciu a extrakciu organických zlúčenín. Jej hlavnou výhodou je jednoduchý postup, nízka cena, vysoké faktory nabohatenia a environmentálna bezpečnosť, atribúty ktoré túto techniku zaraďujú k technikám založeným na princípe „zelenej chémie“ (Bezerra et al., 2005).

Okrem analytických metód uvedených v tab. 3.2 je možné v zmysle STN EN ISO/IEC 17025 použiť aj *in vhodné metódy, ktoré boli zverejnené v medzinárodných, regionálnych alebo národných normách* (napr. aj normy US EPA, elektrochemické techniky a pod.) *alebo v príslušných vedeckých textoch alebo v časopisoch alebo ich určil výrobca zariadenia*. Tie môžu byť použité vlastné, v laboratóriu vyvinuté metódy, alebo aj normované metódy mimo oblasti ich použitia, avšak všetky tieto metódy musia byť validované, t.j. skúšaním a podaním objektívneho dôkazu musí byť potvrdené, že boli splnené konkrétne požiadavky na ten špecifický účel, na ktorý boli

vyvinuté. V rámci validácie metódy, ktorá vychádza z definovaných požiadaviek, sa musia zistiť (experimentálne a použitím štatistických metód vyhodnotenia meraní) základné charakteristiky meracieho procesu, napr. rozsah, linearita, presnosť, medza dôkazu a medza stanovenia, opakovateľnosť, reprodukovateľnosť, robustnosť voči vonkajším vplyvom, selektivita, rušivé vplyvy spôsobené maticou vzorky, neistota a pod. Tieto metódy tiež musia byť preverené porovnaním výsledkov získaných validovanou metódou s výsledkami dosiahnutými inou, nezávislou analytickou technikou a účasťou na medzilaboratórnych porovnávacích skúškach.

Metrologické charakteristiky meracieho procesu

Podnetom pre vypracovanie tejto kapitoly bol návrh smernice Komisie EÚ (Anonym, 2008), ktorá definuje minimálne technické požiadavky kladené na analytickú techniku použitú na stanovenie prioritných znečisťujúcich látok v povrchových vodách. Základné pojmy, ktoré táto smernica používa, sú medza dôkazu (LOD), medza stanovenia (LOQ), rozšírená neistota s koeficientom pokrytia $k=2$. Nakoľko ešte donedávna panovala nejednotnosť v terminológii, použíwanej rôznymi uznávanými medzinárodnými organizáciami, proces zavádzania konceptu neistoty do analytickej chémie bol pomerne dlhodobý, rozpačitý, v začiatkoch bez praktickej pomoci, a preto v laboratóriách prijímaný kriticky a tiež v súvislosti s novo zavádzanými požiadavkami na stanovenie neistôt vzorkovania, je potrebné ozrejmiť tieto pojmy, vzťahy a súvislosti. Táto kapitola obsahuje odkazy na medzinárodné normy súvisiace s metrológiou a chemometriou. Aj podľa mnohých novozavedených noriem je možné usúdiť, že v tejto oblasti sa intenzívne pracuje a tiež poukazuje na dôležitosť, ktorá sa chemometrii a kvalite analytických meraní pripisuje. Tieto normy majú byť pomôckou pre ich užívateľov, aby sa vedeli v danej problematike zorientovať a plnohodnotne a racionálne bez zbytočne vynaložených financií na analýzy zhodnotiť výsledky stanovení.

Analýza údajov a ich prezentácia spolu s interpretáciou výsledkov a písaním správ sú posledným krokom v procese hodnotenia kvality vody. Práve táto fáza ukazuje, do akej miery boli úspešné monitorovacie aktivity pri dosahovaní ich cieľov. Je tiež krokom, ktorý poskytuje informácie, na základe ktorých sa odvíjajú následné rozhodnutia, týkajúce sa, napr. výberu najoptimálnejšieho riešenia problémov súvisiacich s kvalitou vody, zhodnocovaním stavu životného prostredia alebo úpravy a precizovania samotného procesu zhodnocovania kvality vody (Chapman, 1992). Hoci je táto fáza hodnotenia kvality vody náročná na znalosti základných princípov analytických metód použitých pri monitorovaní, komplexných vedomostí o sledovaných lokalitách a najmä štatistického spracovania údajov monitoringu a ich následnej interpretácie, tento krok sa postupne stáva nevyhnutnou a integrálnou súčasťou monitorovacích programov.

Pri stopovej analýze zloenia povrchových vôd sa namerané údaje zvyčajne porovnávajú s konkrétnymi, obvykle legislatívne danými medznými hodnotami. V niektorých prípadoch tieto zákonné dokumenty obsahujú aj ďalšie požiadavky na pracovné charakteristiky analytických techník, ktoré sa používajú na stanovenia, ako je napr. medza dôkazu/detekcie, presnosť a správnosť stanovení vyjadrené percentom hodnoty ukazovateľa (napr. v Nariadení vlády Slovenskej republiky 354/2006 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu).

Z metrologického hľadiska sú detekčné a kvantifikačné schopnosti základnými pracovnými charakteristikami meracieho procesu (Currie, 1997). Hoci záujem o tieto charakteristiky primárne vyšiel z akademickej obce, nadobúdali narastajúci praktický význam, pretože s prehĺbujúcimi sa vedomosťami o esenciálnych a toxických účinkoch prvkov bolo nutné rozvíjať také meracie procesy, ktoré boli schopné spoľahlivo detegovať a kvantifikovať kontaminanty alebo esenciálne zložky v potravinách, vo vode, atmosfére, bio-geosfére a vo výrobkoch.

Koncept medze dôkazu (LOD) v chemických analýzach bol publikovaný Kaiserom (1966) a Currieom (1968). Druhá práca, ktorá vychádzala z pozície testovania hypotéz, poukázala na to, že čo sa v tej dobe rozumelo pod pojmom medza dôkazu, viedlo pri aplikovaní rovnakého

špecifického meracieho procesu k hodnotám, ktoré sa líšili o tri rády (t.j. 10^3 koncentračných jednotiek). Existovali dva koncepty, z ktorých zástancovia konceptu pomeru signálu k šumu rozlišovali iba falošne pozitívnu chybu α (chyba typu – I, t.j. chyba spočívajúca na zamietnutí nulovej hypotézy (preto e štatistika nadobudla hodnotu z kritickej oblasti) napriek tomu, e nulová hypotéza je pravdivá - STN ISO 3534-1)), dôsledkom čoho bolo, e pravdepodobnosť výskytu falošne negatívnej chyby β (chyba typu-II, t.j. chyba spočívajúca v nezamietnutí, t.j. prijatí nulovej hypotézy (preto e hodnota príslušnej štatistiky je mimo kritickej oblasti), pričom nulová hypotéza je nepravdivá)) dosiahne hodnotu 50%. Zástancovia druhej školy – testovania hypotéz – pou ívali pri testovaní nezávislé hodnoty pre α , β (obvykle obe buď 0,05 alebo 0,01). V najextrémnejšom prípade obe školy pou ívajú rovnakú hodnotu medze dôkazu, t.j. 3,3-násobok σ_0 , kde σ_0 je smerodajná odchýlka odhadu koncentrácie analytu, keď jej koncentrácia sa rovná 0. V prípade konceptu pomeru signál/šum je pomer $\beta/\alpha = 0,50/0,0005$, t.j. 1000, čo sa podstatne odlišuje od hodnoty získanej druhou školou 0,05/0,05, t.j. 1. Nanešťastie však mnohí nie sú si vedomí týchto jemných rozdielov v konceptoch a terminológii alebo o pozornosti a opatrnosti, ktorú načim venovať formulácii predpokladov nutných k výpočtu zmysluplnej medze dôkazu.

Tieto nejednoznačnosti v terminológii, ponímaní a formulovaní pojmu medza dôkazu viedli k desaťročia trvajúcemu obdobiu nedorozumení vo vnútri vedeckej komunity a medzi vedcami a verejnosťou, čo je mo né ilustrovať výrokom predsedu podskupiny technickej komisie ISO pre aplikácia štatistickým metód (ISO/TC69/SC6): „*Je maximálne nutné zodpovedať otázky..rastúci počet zákonov a odporúčení v rámci EÚ, ktoré sa t kajú medzn ch hodnôt stopov ch zložiek v potravinách, vode, vzduchu, pôde .. takmer vo všetk ch ch ba spoľahlivé v chodisko pre medze dôkazu*” (Currie, 1997). Druhým významným faktorom bola formálna po iadavka o usmernenie v oblasti pou ívania výrazov medza dôkazu a medza stanovenia adresovaná komisiou CODEX (Codex Alimentarius Committee on Methods of Analysis and Sampling, FAO a WHO) organizáciám ISO a IUPAC, nakoľko bolo veľmi naliehavé podporiť a odsúhlasiť také analytické metódy, ktoré boli zalo ené na schopnosti spoľahlivo stanoviť esenciálne a toxické prvky v potravinách.

Význam jednoznačne definovaného a jednotného medzinárodne akceptovaného názoru na takú dôle itú metrologickú charakteristiku, akou je schopnosť detekcie a kvantifikácie, nie je nutné zdôrazňovať. Vzhľadom na postavenie ISO a IUPAC a ich vplyv na činnosť na ne naviazaných národných organizácií a vedeckých inštitúcií všeobecne, tieto dve organizácie predstavujú veľmi účinný nástroj, ako prekonať zásadné terminologické a koncepčné rozdiely. Obe nezávisle vypracovali návrhy dokumentov týkajúcich sa týchto metrologických charakteristík a v roku 1993 sa zišli na konferencii venovanej harmonizácii, ktorej cieľom bola identifikácia a riešenie rozdielov v nomenklatúre. Koncepčný rámec oboch organizácií bol podobný, líšili sa však terminologicky. Nasledovalo dvojročné obdobie, počas ktorého obe organizácie revidovali svoje návrhy a v roku 1995 predlo ili terminológiu, v ktorej dospeli k zásadnej zhode. Táto terminológia by teraz mala slú iť ako formálne východisko pre pou ítie na národnej a medzinárodnej úrovni.

Medza dôkazu a medza stanovenia

IUPAC poníma medzu dôkazu (LOD) a stanovenia (LOQ) ako základné charakteristiky meracieho procesu v chémii, od ktorého po aduje, aby bol úplne definovaným a riadeným procesom, ktorý zohľadňuje rušivé vplyvy a dokonca obsahuje aj algoritmus na redukciu dát. Snáď najdôle itejším zmyslom zavedenia týchto charakteristík je plánovanie, t.j. výber alebo vývoj takého meracieho procesu (metódy), ktorý bude vyhovovať vedeckým alebo legislatívnym po iadavkám.

Podľa definície IUPAC (IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 1997) je v *chemickej anal ze* medza detekcie vyjadrená ako koncentrácia c_L alebo množstvo q_L , odvodené od najmenšieho množstva/koncentrácie x_L , ktoré je možné v danom analytickom postupe detegovať s rozumnou mierou istoty. Hodnota x_L je daná rovnicou

$$x_L = x_{bi} + ks_{bi}$$

x_{bi} - priemerná hodnota meraní slepého pokusu,

s_{bi} je smerodajná odchýlka meraní slepého pokusu,

k – je číselný faktor zvolený na základe hladiny spoľahlivosti.

Neistota merania

V súčasnosti existuje niekoľko oficiálnych dokumentov, ktoré explicitne vyjadrujú požiadavku, aby akreditované skúšobné a kalibračné laboratórium *musí mať a používať postupy na určovanie neistoty meraní* (STN EN ISO/IEC 17025). O význame neistôt ako súčasti výsledku merania svedčia aj revízie starších verzií a návrhy nových ISO noriem v oblasti neistôt, ktoré sú v súčasnosti v procese prípravy. Takýmito základnými dokumentmi sú, napr. 92-stranový návod ISO/IEC Guide 99:2007 publikovaný 14.12.2007, ktorý nahrádza ISO Guide 99:1993. ISO/IEC Guide 99:2007 poskytuje definície a s nimi súvisiacu terminológiu pre systém základných a všeobecných konceptov používaných v metrológii vrátane diagramov, ktoré poukazujú na ich vzájomné vzťahy. Tento slovník obsahuje základnú terminológiu pre všetkých, ktorí sa zaoberajú plánovaním meraní alebo meraním samotným bez ohľadu na úroveň meranej neistoty alebo oblasti, v ktorej sa aplikuje. Je tiež určená pre štátne orgány a medzirezortné organizácie, obchodné združenia, akreditačné orgány, kontrolné, regulačné a profesijné organizácie. Ďalším dokumentom, momentálne od 10. 9. 2007 prebieha procesom schvaľovania, bude ISO/IEC NP Guide 98-3, ktorý nahradí ISO/IEC Guide 98:1995. V procese prípravy je tiež príručka ISO/IEC D Guide 98-1, ktorého odsúhlasený návrh bol 28.4.2008 odoslaný na zaregistrovanie ako konečný návrh ISO normy. Všetky tieto dokumenty zdôrazňujú potrebu znalosti, ako odhadnúť štandardnú neistotu merania, identifikovať tiež zdroje chýb, ktoré sú významné pre daný merací proces za použitia uznanej analytickej metódy a v danom koncentračnom rozsahu.

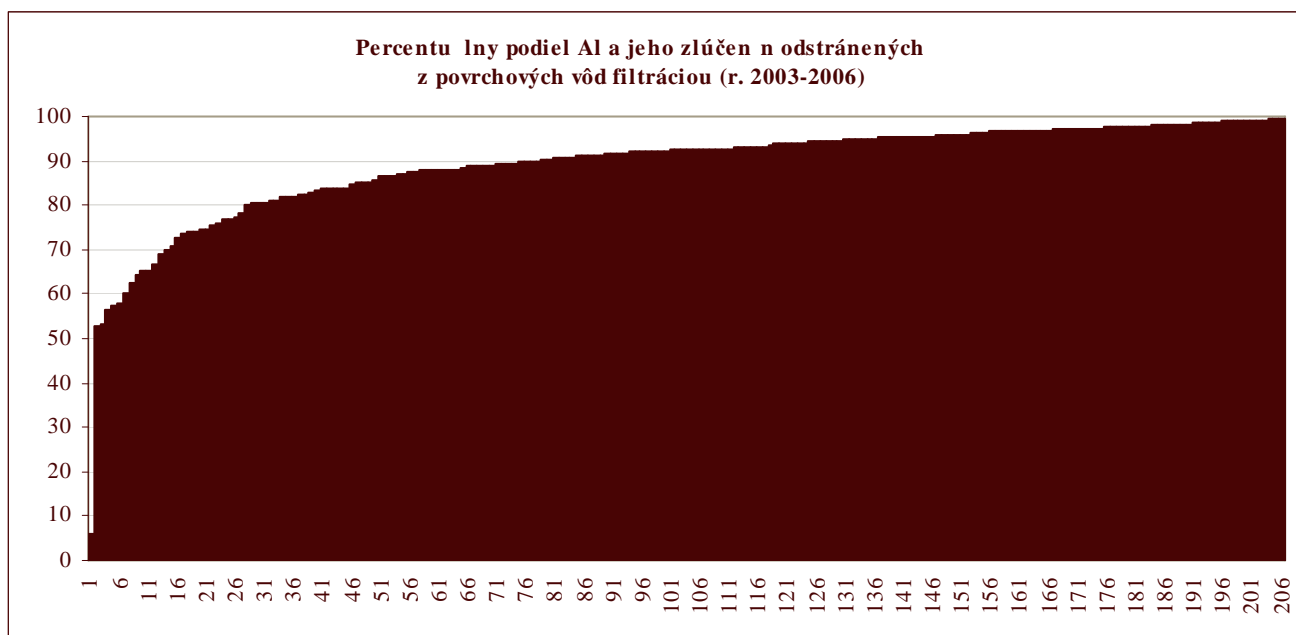
Vo východiskovom a základnom dokumente na kvantifikáciu neistôt v analytických meraniach vydanom Eurachem/CITAC (Eurachem/CITAC Guide, 2000 – GUM) je neistota definovaná ako parameter priradený k výsledku merania, ktorý charakterizuje rozptyl hodnôt, ktoré môžu byť oprávnené priradené meranej veličine. Takýmto parametrom môže byť, napr. smerodajná odchýlka, alebo jej násobok, alebo šírka intervalu spoľahlivosti. Neistota predstavuje teda interval hodnôt, v ktorých sa pri zvolenej pravdepodobnosti nachádza meraná veličina.

V tejto súvislosti je nutné rozlišovať pojmy neistota a chyba a navzájom ich nezamieňať. Chyba je definovaná ako rozdiel medzi individuálnym výsledkom a skutočnou hodnotou meranej veličiny. Chyba, na rozdiel od neistoty, ktorá je intervalom, je jediná číselná hodnota (Eckschlager, 1980). Výsledky meraní sú zatienené chybami a podľa toho, ako sa vo výsledkoch prejavujú, sa delia na náhodné, sústavné/systematické a hrubé.

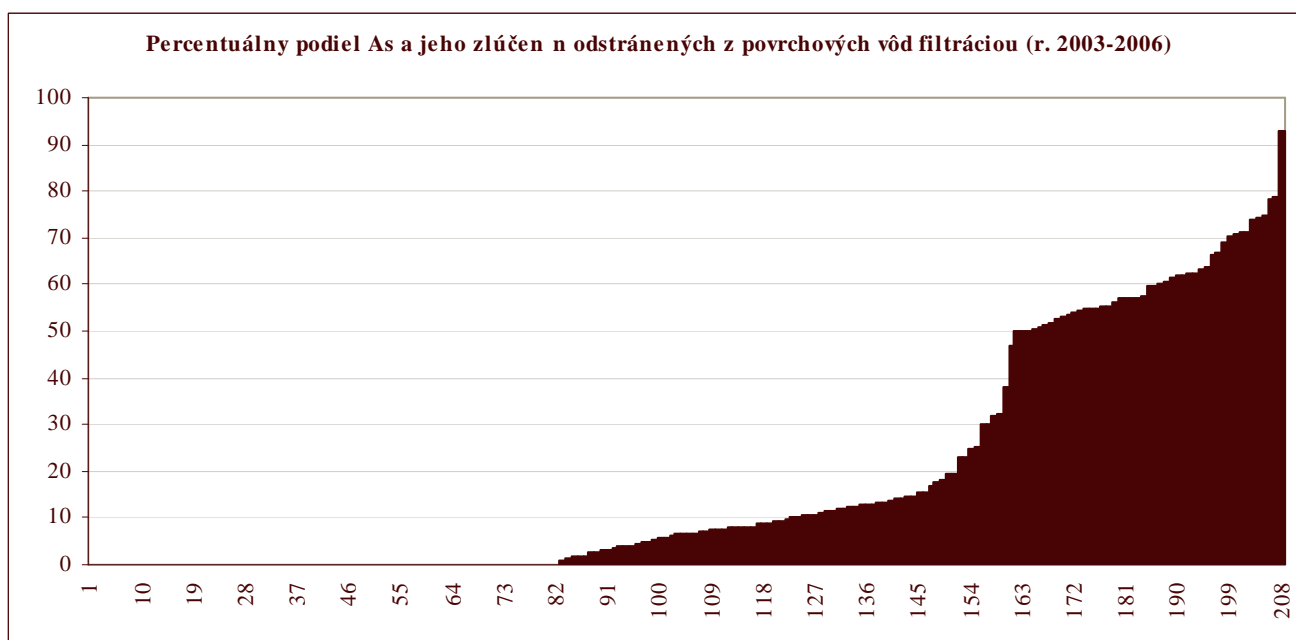
V praxi neistota výsledku môže mať pôvod v rôznych zdrojoch, vrátane takých, ako je neúplná definícia, vzorkovanie, maticový efekt a rušivé vplyvy, neistota vážení, pipetácie a odmerných nádob, referenčné hodnoty, aproximácie a predpoklady spojené s experimentálnou hodnotou a pracovným postupom, ako i náhodné zmeny a podobne.

Jedným z aspektov hodných ďalšej diskusie, prípadne prehodnotenia, je vplyv filtrácie na množstvo anorganických prioritných znečisťujúcich látok a relevantných látok pre Slovensko. Hlavným argumentom pre zavedenie požiadavky filtrácie do rámcovej smernice o vode bola okamžitá biodostupnosť vybraných prvkov a ich zlúčenín prítomných vo filtrovanej vode v kvázi rozpustenej forme pre vodnú biotu. Zhodnotenie výsledkov analýz prvkov vo filtrovaných a nefiltrovaných vzorkách poukazujú na to, že pri mnohých z vybraných prvkov je podiel viazaný na frakciu individuálny. Podiel, ktorý sa odstráni filtráciou je ilustrovaný na obr. 3.9 a 3.17. Graficky je spracovaných 208 údajov pre nefiltrovanú a filtrovanú povrchovú vodu z Dunaja a jeho ľavoberejných prítokov, ktoré boli sledované v rámci ich monitorovania v rokoch 2003 a 2006 v

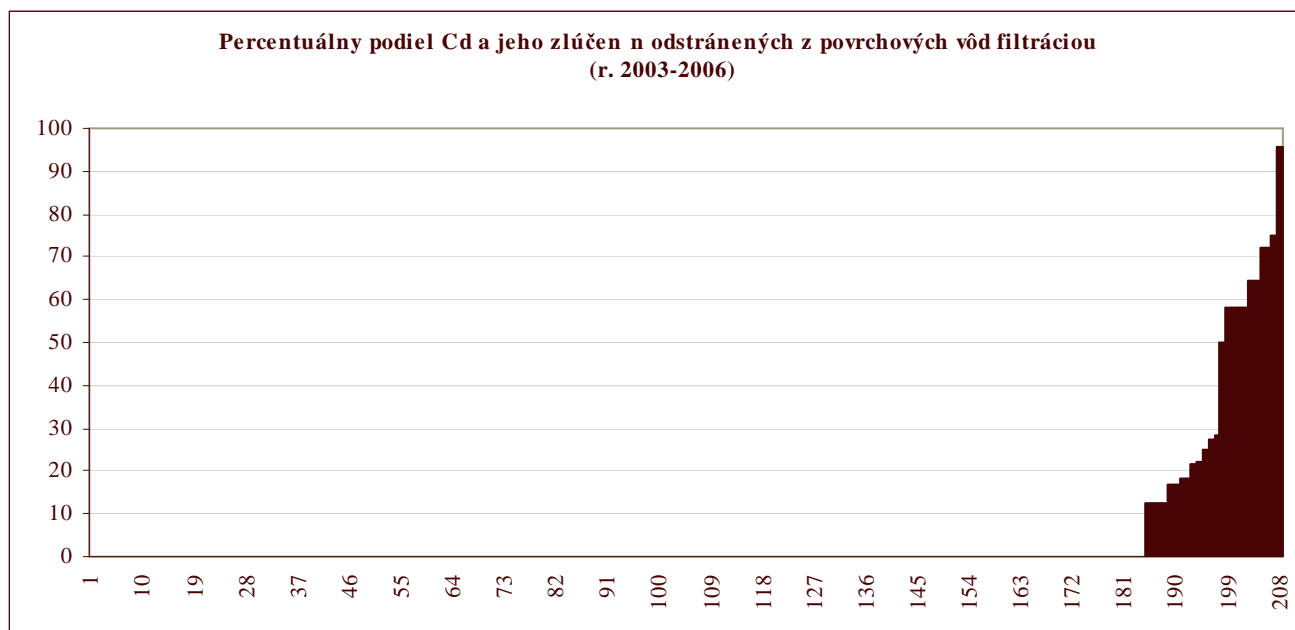
Národnom referenčnom laboratóriu VÚVH Bratislava. Od roku 2007 sa v rámci monitoringu uskutočňovaného VÚVH sledujú ukazovatele iba vo filtrovaných vodách.



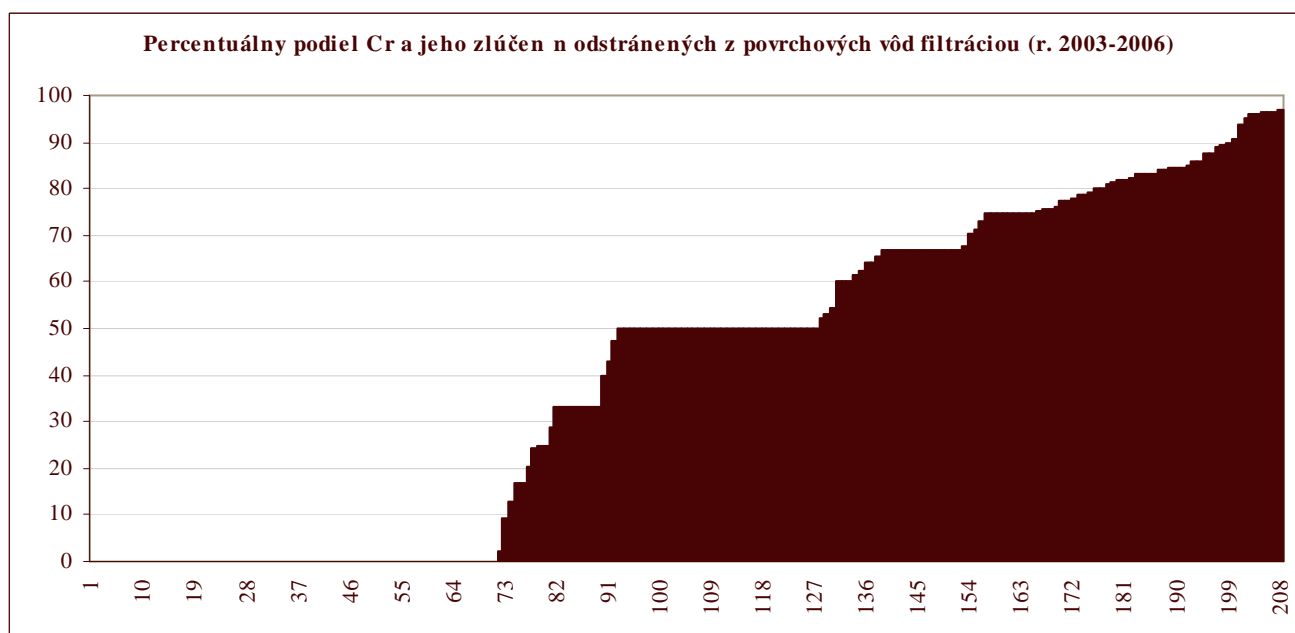
Obr. 3.9 Zhodnotenie vplyvu filtrácie na množstvo hliníka a jeho zlúčenín v povrchových vodách (údaje pre Dunaj a jeho ľavostranné prítoky na území Slovenskej republiky za obdobie január 2003 až december 2006)



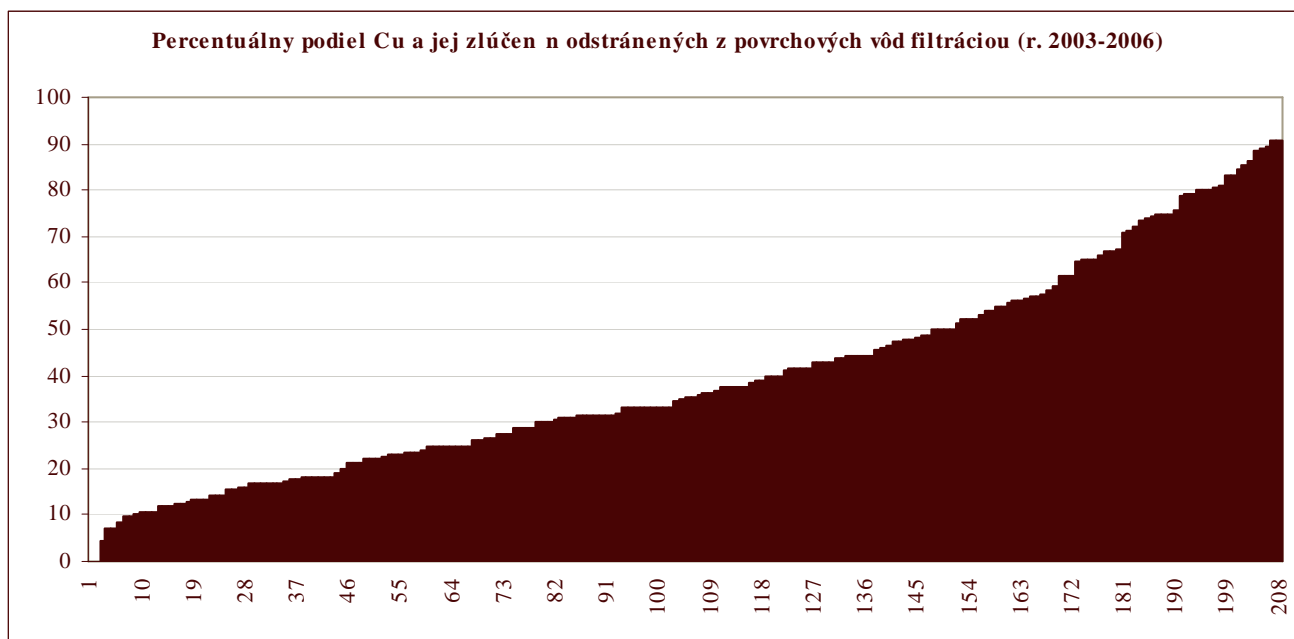
Obr. 3.10 Zhodnotenie vplyvu filtrácie na množstvo arzénu a jeho zlúčenín v povrchových vodách (údaje pre Dunaj a jeho ľavostranné prítoky na území Slovenskej republiky za obdobie január 2003 až december 2006) – hodnoty 0% na osi y zodpovedajú hodnotám pod medzou stanovenia, vo výpočtoch boli hodnoty pod medzou stanovenia nahradené polovičnou hodnotou medze stanovenia



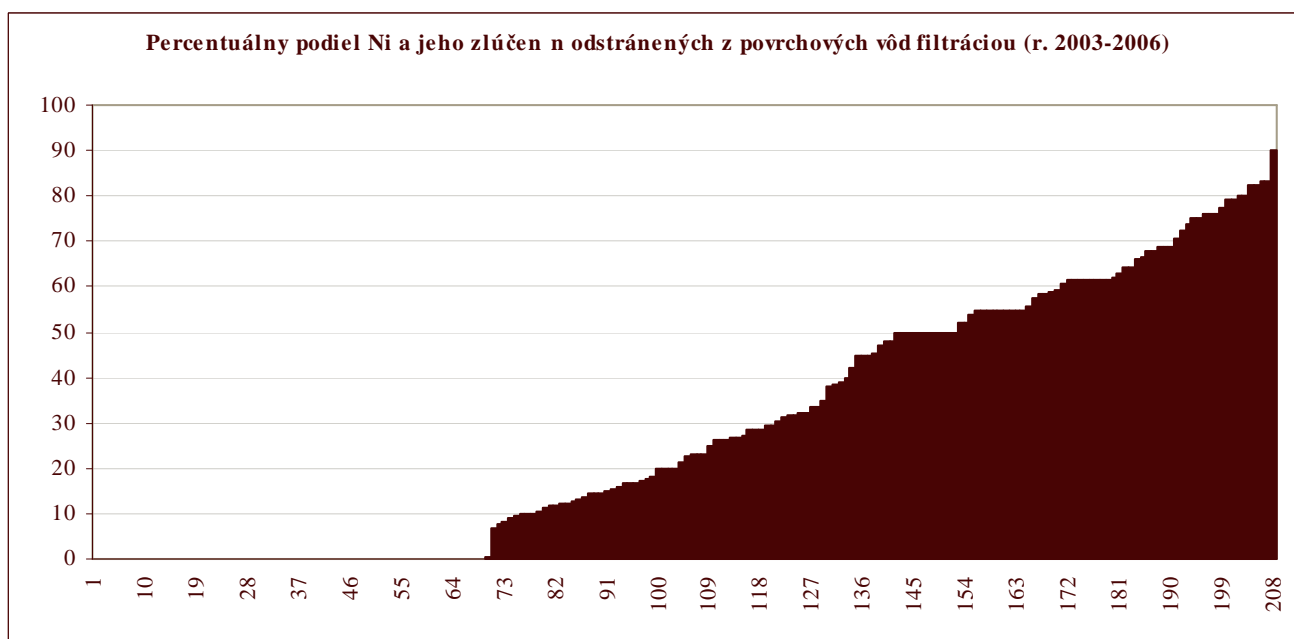
Obr. 3.11 Zhodnotenie vplyvu filtrácie na množstvo kadmia a jeho zlúčenín v povrchových vodách (údaje pre Dunaj a jeho ľavostranné prítoky na území Slovenskej republiky za obdobie január 2003 až december 2006) – hodnoty 0% na osi y zodpovedajú hodnotám pod medzou stanovenia, vo výpočtoch boli hodnoty pod medzou stanovenia nahradené polovičnou hodnotou medze stanovenia



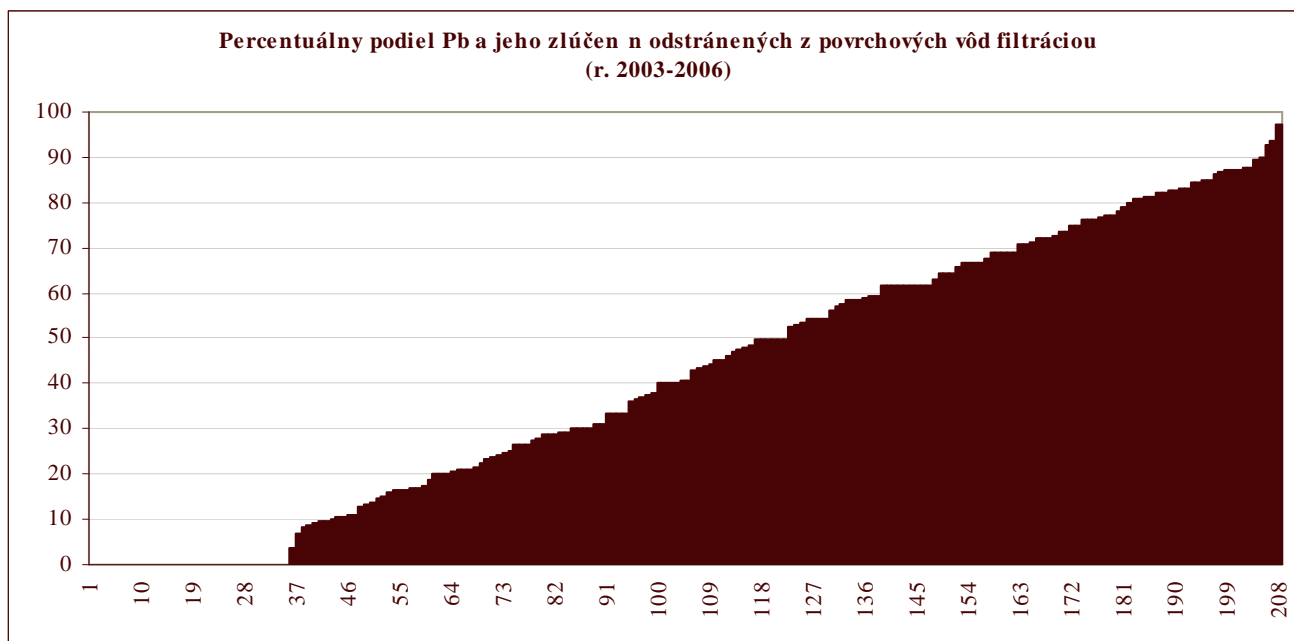
Obr. 3.12 Zhodnotenie vplyvu filtrácie na množstvo chrómu a jeho zlúčenín v povrchových vodách (údaje pre Dunaj a jeho ľavostranné prítoky na území Slovenskej republiky za obdobie január 2003 až december 2006) – hodnoty 0% na osi y zodpovedajú hodnotám pod medzou stanovenia, vo výpočtoch boli hodnoty pod medzou stanovenia nahradené polovičnou hodnotou medze stanovenia



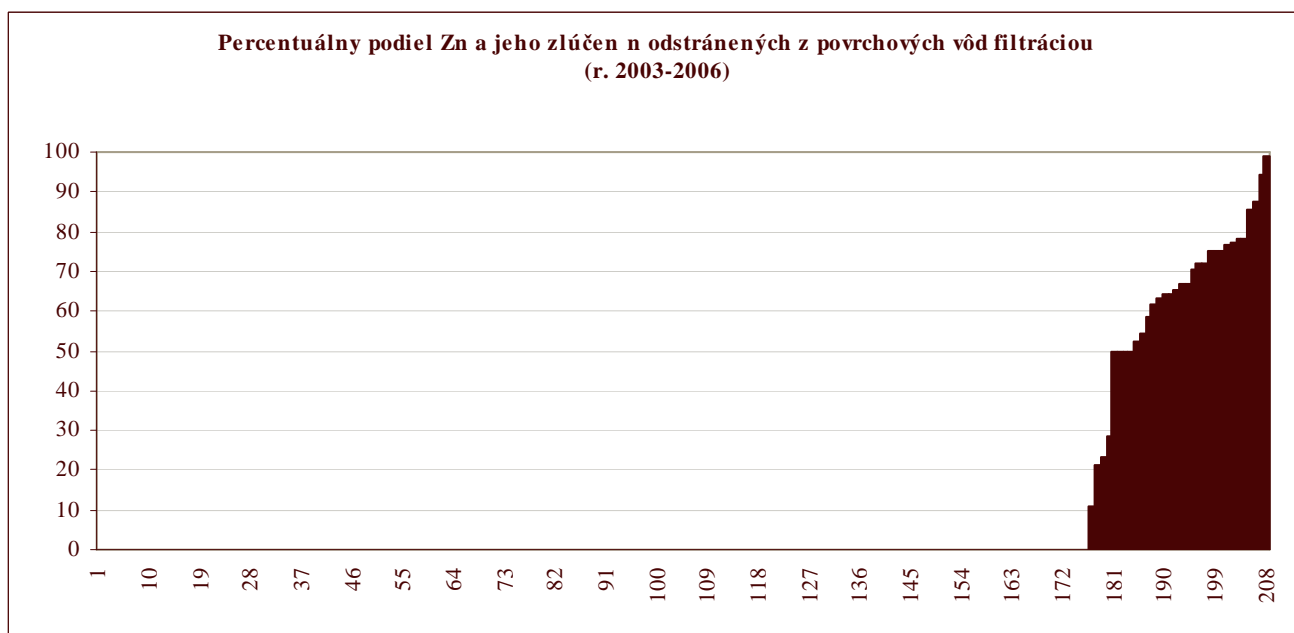
Obr. 3.13 Zhodnotenie vplyvu filtrácie na množstvo medi a jej zlúčenín v povrchových vodách (údaje pre Dunaj a jeho ľavostranné prítoky na území Slovenskej republiky za obdobie január 2003 až december 2006) – hodnoty 0% na osi y zodpovedajú hodnotám pod medzou stanovenia, vo výpočtoch boli hodnoty pod medzou stanovenia nahradené polovičnou hodnotou medze stanovenia



Obr. 3.14 Zhodnotenie vplyvu filtrácie na množstvo niklu a jeho zlúčenín v povrchových vodách (údaje pre Dunaj a jeho ľavostranné prítoky na území Slovenskej republiky za obdobie január 2003 až december 2006) – hodnoty 0% na osi y zodpovedajú hodnotám pod medzou stanovenia, vo výpočtoch boli hodnoty pod medzou stanovenia nahradené polovičnou hodnotou medze stanovenia



Obr. 3.15 Zhodnotenie vplyvu filtrácie na množstvo olova a jeho zlúčenín v povrchových vodách (údaje pre Dunaj a jeho ľavostranné prítoky na území Slovenskej republiky za obdobie január 2003 až december 2006) – hodnoty 0% na osi y zodpovedajú hodnotám pod medzou stanovenia, vo výpočtoch boli hodnoty pod medzou stanovenia nahradené polovičnou hodnotou medze stanovenia

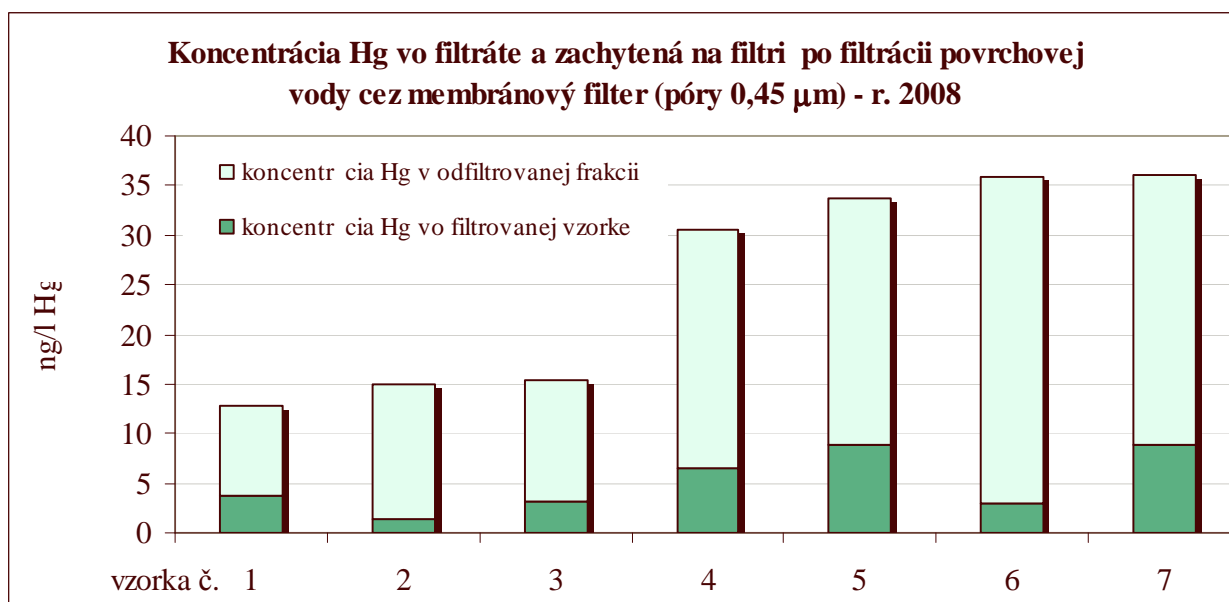


Obr. 3.16 Zhodnotenie vplyvu filtrácie na množstvo zinku a jeho zlúčenín v povrchových vodách (údaje pre Dunaj a jeho ľavostranné prítoky na území Slovenskej republiky za obdobie január 2003 až december 2006) – hodnoty 0% na osi y zodpovedajú hodnotám pod medzou stanovenia, vo výpočtoch boli hodnoty pod medzou stanovenia nahradené polovičnou hodnotou medze stanovenia



Obr. 3.17 Zhodnotenie vplyvu filtrácie na množstvo ortuti a jej zlúčenín v povrchových vodách (údaje pre Dunaj a jeho ľavostranné prítoky na území Slovenskej republiky za obdobie január 2003 až december 2006) – hodnoty 0% na osi y zodpovedajú hodnotám pod medzou stanovenia, vo výpočtoch boli hodnoty pod medzou stanovenia nahradené polovičnou hodnotou medze stanovenia

Ortuť bola v nefiltrovaných a filtrovaných vzorkách povrchovej vody pre ilustráciu stanovená (obr. 3.18) v 7 odberových miestach v roku 2008 po zvalidovaní metódy na stanovenie Hg v nižšom koncentračnom rozsahu (Shearman, 2008). Filtráciou sa z týchto vzoriek odstránilo 71 až 95% ortuti a jej zlúčenín.



Obr. 3.18 Štatistické spracovanie údajov pre ortuť a jej zlúčeniny v povrchových vodách pred a po filtrácii (údaje pre Dunaj a jeho ľavostranné prítoky na území Slovenskej republiky v roku 2008)

Tieto grafy jednoznačne ukazujú, že pri niektorých prvkoch dochádza k zisadenému odstráneniu ich zlúčenín filtráciou. Niektoré, napr. diskutované monometylortuť ako jedna z najtoxickejších zlúčenín ortuti, sa vyznačuje nízkou rozpustnosťou vo vode, avšak má vysoký bioakumulačný faktor. Akumuluje sa v tukovom tkanive vodných živočíchov v závislosti od typu vodného

živočích, jeho veku, typu potravy, ktorou sa živí, a preto jej obsah v biote bude veľmi úzko súvisieť s týmito parametrami. Vo vodnom prostredí sa môže v závislosti od geologického podložia, resp. zloženia dnového sedimentu vytvárať z anorganického ortuti prirodzená činnosť mikroorganizmov v anaeróbnom prostredí, ale aj abiotickou činnosťou (Point et al., 2008). Prejavuje vysokú afinitu k sulfhydrylovým skupinám aminokyselín, a prednostne zrejme bude viazaný v bielkovinách a ich rozkladných produktoch (napr. polymérnych peptidoch), prípadne sorbovaný na suspendovaných častiach.

3.3. Analýza výsledkov štatistického spracovania vybraných kovov

V zmysle metodiky bolo realizované štatistické spracovanie z kladných informácií o dvoch nezávislých dátových súboroch (databáza údajov z rodného monitoringu a monitoringu SVP, š.p. resp. databáza ŠGÚDŠ). Aj napriek tomu, že tieto údaje sú značne nehomogénne, z výsledkov spracovania bolo možné získať z kladný obraz o charaktere distribúcie jednotlivých stopových prvkov v povrchových vodách s možnosťou porovnania oboch dátových súborov.

Samotné štatistické spracovanie je pre údaje z rodného monitoringu uvedené v tab. 3.3 a pre údaje z databázy ŠGÚDŠ v tab. 3.4.

V prípade hliníka sú štatistické parametre vyjadrujúce jeho distribúciu porovnateľné pre obe sady údajov. Na druhej strane je však potrebné poukázať na nízky počet stanovení hliníka v rámci rodného monitoringu v porovnaní s ostatnými stopovými prvkami. Tento fakt výrazne limitoval použitie údajov monitoringu pri stanovení požadovaných koncentrácií hliníka pre jednotlivé vodné útvary.

Podobne porovnateľné výsledky údajov ŠGÚDŠ a monitoringu boli zistené v prípade arzénu. Výraznejší rozdiel bol zistený predovšetkým v hornej časti distribúcie, kde boli zistené všeobecne vyššie hodnoty pre údaje získané v rámci monitoringu (napr. pre 90 percentil je hodnota $3,7 \mu\text{g.l}^{-1}$ z údajov ŠGÚDŠ, resp. $9,15 \mu\text{g.l}^{-1}$ z údajov monitoringu).

Koncentrácie kadmia sú veľmi nízke pre obe sady údajov. V tomto prípade je potrebné upozorniť najmä na výrazný rozdiel citlivosti analytických postupov – vo všeobecnosti podstatne nižšie hodnoty medze stanovenia v rámci rodného monitoringu. Tento fakt sa odrazil aj v charaktere distribúcie kadmia v povrchových tokoch a bol zohľadnený pri stanovení požadovaných koncentrácií tohto prvku.

Výraznejšie rozdiely v distribúcii chrómu sú podobne ako v prípade kadmia spôsobené pravdepodobne na jednej strane rozdielnosťou analytických postupov a na strane druhej výrazne vyššími koncentraciami chrómu v rámci údajov ŠGÚDŠ v hornej časti jeho distribúcie (údaje ŠGÚDŠ poskytujú priestorovo hustejšiu informáciu s pravdepodobne výraznejšou možnosťou zachytenia anomálnych koncentrácií, ktoré môžu byť aj prírodného charakteru).

V zásade podobný charakter distribúcie bol sledovaný v prípade medi v oboch dátových súboroch. Určité rozdiely sú spôsobené najmä priestorovým charakterom informácie, resp. čiastočne rôznorodosťou analytických postupov.

Veľmi nízke koncentrácie (nižšie alebo na úrovni medze stanovenia) boli sledované pre väčšinu pozorovaní v prípade ortuti. Tento fakt výrazne ovplyvnil aj štatistické výsledky oboch dátových súborov, a to predovšetkým v dôsledku použitia podstatne citlivejších analytických metód v rámci monitorovania povrchových vôd. Uvedené zistenia boli zohľadnené pri určovaní požadovaných koncentrácií.

V prípade niklu je čo sa týka plošného pokrytia k dispozícii najmenej informácií, a preto pri stanovení požadovaných koncentrácií je možné hovoriť len o veľmi hrubom odhade pre väčšinu vodných útvarov.

Najporovnateľnejšie výsledky štatistického spracovania dátových súborov ŠGÚDŠ, resp. monitoringu boli zistené v prípade olova, ktorého koncentrácie sú v povrchových tokoch vo všeobecnosti veľmi nízke.

Naopak najvýraznejšie rozdiely vo vypočítaných štatistických parametroch boli zistené pre zinok. V rámci rodného monitoringu boli zistené výrazne vyššie koncentrácie zinku v povrchových vodách. V tomto prípade sa dá predpokladať, že situovanie monitorovacích objektov výraznejšie odráža aj oblasti s očakávaným antropogénnym prínosom do povrchových vôd.

V rámci kladného štatistického spracovania sú v Prílohe 1 uvedené vybrané výsledky štatistického spracovania povrchových vôd z údajov rodného monitoringu a z databázy ŠGÚDŠ, a to pre súbory údajov štruktúrovaných podľa geologickej stavby, resp. čiastkových a hlavných povodí Slovenska. Príloha 1 bola zaradená k správe najmä z dôvodu použitia na komplexnosť riešenia danej problematiky, pretože distribúcia hodnotených stopových prvkov v povrchových vodách je v rámci Slovenska veľmi variabilná. Z vyššie uvedeného je zrejmé, že bolo potrebné pri určovaní požadovaných koncentrácií zohľadňovať špecifika prírodné danosti príslušných oblastí povodí (vodných útvarov), kde ako sa ukázalo, pomerne významnú úlohu zohrával aj geologický podklad.

Tab. 3.3 Z kladné štatistické parametre vybraných stopových prvkov z údajov rodného monitoringu

monitoring	Al	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
N	2055	8371	11403	7222	10986	11369	7034	10655	14323
priemer	177,1	3,275	0,154	0,69	4,83	0,077	2,324	1,763	50,47
medián	84,9	1,55	0,08	0,5	2,9	0,05	1,7	1	17,3
smerodajná odchýlka	363	5,071	0,684	0,824	9,226	0,167	2,76	2,263	293,4
Minimum	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Maximum	4487	161,8	38,7	24,8	133	4,49	53,5	39,4	11800
Percentily									
5	0	0,25	0,02	0,025	0,515	0,005	0,3	0,25	2,16
10	0	0,5	0,025	0,063	1	0,005	0,5	0,5	4
20	0	0,5	0,03	0,2	1,5	0,02	0,8	0,5	7
30	25,8	1	0,05	0,3	2	0,025	1	0,5	10
40	60	1,28	0,075	0,425	2,4	0,025	1,4	0,71	13
50	84,9	1,55	0,08	0,5	2,9	0,05	1,7	1	17,3
60	115	2,025	0,1	0,5	3,4	0,05	1,9	1,396	20
70	155	3	0,1	0,8	4,3	0,055	1,92	2	27,2
80	209	4,7	0,15	1	5,836	0,1	2,75	2,1	54
90	329,3	9,148	0,27	1,3	8,58	0,19	5	4,5	114
95	657,2	12	0,5	2	12,1	0,25	8	6,2	170,3
99	2081	18,84	1,262	3,677	49,56	0,606	13,2	9,6	308,8

Tab. 3.4 Z kladné štatistické parametre vybraných stopových prvkov z údajov datab z y ŠGÚDŠ

ŠGÚDŠ	Al	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
N	8383	8484	8488	8443	8518	8481	1448	8515	8525
priemer	216,1	4,128	0,556	2,273	3,764	0,2	1,852	1,931	16,14
medi n	80	1	0,25	1	1,7	0,1	1	0,6	6
smerodajn odchýlka	1361	107,6	5,246	4,669	21,44	0,278	5,017	25,93	152,4
Minimum	1	0,005	0,005	0,05	0,025	0,005	0,05	0,05	0,05
Maximum	70050	7150	400	154,5	1730	12,2	126	2370	9176
Percentily									
5	5	0,16	0,02	0,25	0,25	0,05	0,1	0,1	0,5
10	10	0,44	0,05	0,25	0,25	0,05	0,4	0,4	0,5
20	20	0,5	0,1	0,5	0,7	0,1	0,7	0,5	1,6
30	30	0,5	0,15	1	1	0,1	1	0,5	3
40	50	0,53	0,25	1	1,3	0,1	1	0,5	4
50	80	1	0,25	1	1,7	0,1	1	0,6	6
60	123	1	0,25	1,8	2	0,1	1,5	1	9
70	170	1,5	0,25	2	2,5	0,2	2	1,2	12
80	243,8	2	0,3	3,1	3,4	0,3	2	2,1	17
90	424,4	3,7	1	5	7	0,4	3	4	28
95	660	7	2	6,4	14	0,6	4	5	42
99	1774	29	3,711	14,66	36	1,16	9,5	10	103,7

3.4. Pozad'ov koncentracie vybraných kovov vo vodných útvaroch SR

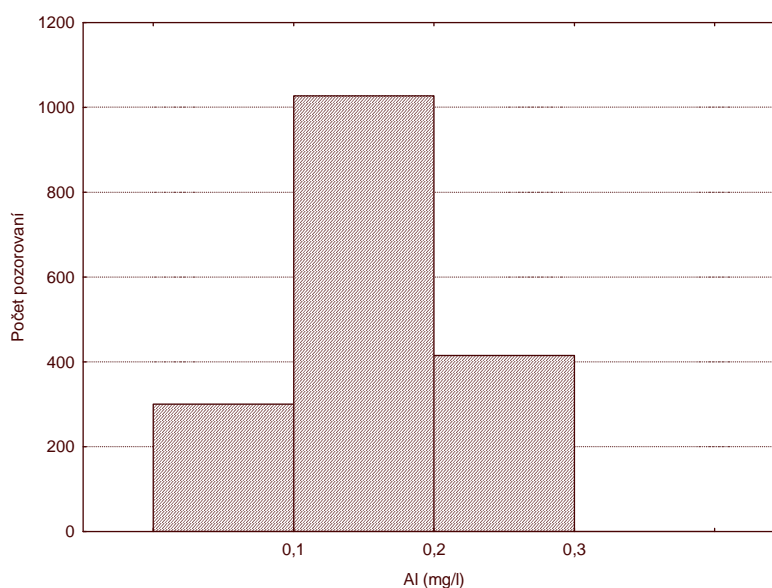
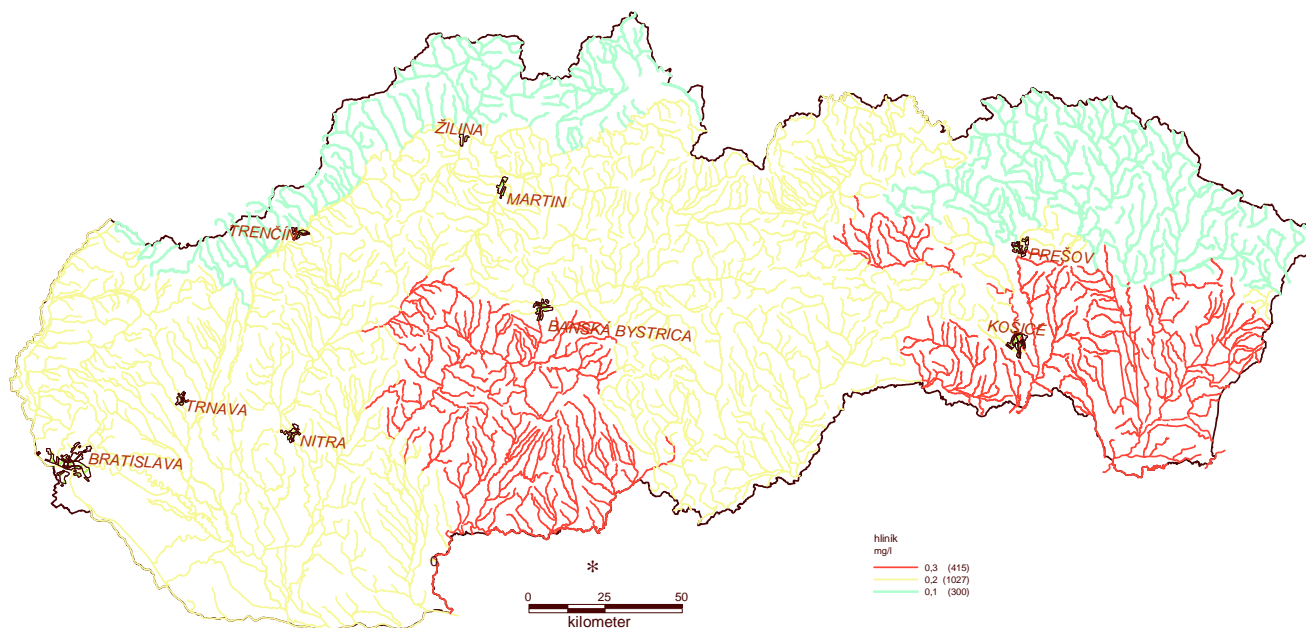
Na z klade vlastného postupu v zmysle navrhnutej metodiky boli pre 9 vybraných stopových prvkov (Al, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) vypočítané, resp. odborným odhadom určené horné limity pozad'ových distribúcií týchto prvkov pre vyčlenené vodné útvary Slovenska. V tejto časti je uveden z kladn interpret cia získaných výsledkov spolu so zmenšenou mapovou vizualiz ciou výsledkov. Kompletne výsledky vypočítaných, resp. odborným odhadom určených pozad'ových koncentracií pre jednotlivé vodné útvary Slovenska sú uvedené v Prílohe 2 (tabuľkov príloha) a Prílohe 3 (mapov príloha). Typ stanovenia pozad'ovej koncentracie pre vodný útvar je uvedený pre každý prvok v samostatnom stĺpci, pričom rozlišujeme typ stanovenia priamo výpočtom (označenie „m2D_SGUDS“), na z klade analógie (označenie „x_m2D_geo“, alebo „x_m2D_geo_typ“), resp. odbornou recenziou (označenie „odb_posud“).

3.4.1 Hliník

V prípade hliníka boli k dispozícii len veľmi limitované údaje získané v r mci n rodného monitoringu. Z tohto dôvodu boli pri určení pozad'ových koncentracií využité predovšetkým údaje ŠGÚDŠ.

Pôvodne vypočítané horné limity pozad'ovej distribúcie hliníka pre vodné útvary sa vyznačovali veľkou variabilitou v priestore, ale aj pozdĺž jednotlivých tokov (vodných útvarov). Vzhľadom k tejto variabilite bolo veľmi obtiažne interpretovať súvislosti a rozdielnosti medzi vypočítanými hodnotami. Po detailnom štúdiu distribúcie hliníka v povrchových tokoch a štúdiu prírodných pomerov sme dospeli k z veru, že nie je možné exaktnejším spôsobom kategorizovať pozad'ovú distribúciu hliníka pre jednotlivé vodné útvary. Odborným posúdením boli stanovené len tri hodnoty horných limitov pozad'ovej distribúcie $100 \mu\text{g.l}^{-1}$, $200 \mu\text{g.l}^{-1}$, resp. $300 \mu\text{g.l}^{-1}$ (obr. 3.19).

Prevažn väčšina vodných útvarov Slovenska sa vyznačuje koncentraciami hliníka do $200 \mu\text{g.l}^{-1}$. Vodné útvary vonkajšieho flyšového pásma je možné charakterizovať koncentraciami hliníka na úrovni do $100 \mu\text{g.l}^{-1}$. Na základe priestorovej distribúcie hliníka ako aj štatistického spracovania sa zistilo, že najvyššie požadované koncentrácie hliníka je možné očakávať predovšetkým vo vodných útvaroch v oblasti stredoslovenských a východoslovenských neovulkanitov, Východoslovenskej nížiny a v časti Spišsko-gemerského rudohoria (do $300 \mu\text{g.l}^{-1}$).



Obr. 3.19 Požadované koncentrácie hliníka pre vodné útvary Slovenska

3.4.2 Arz n

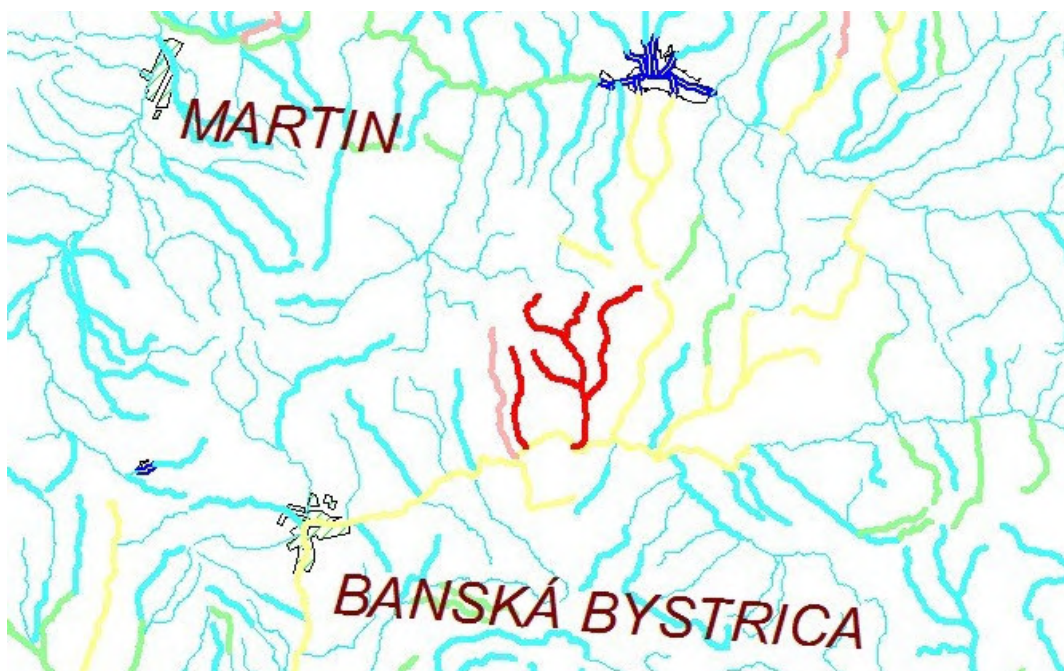
V prípade arz nu boli výpočtom, alebo využitím analógie získan hodnoty celkovo pre 1598 vodných útvarov. Vzhľadom k nejednoznačne definovanej príslušnej geológii ku vodn mu útvaru, pre celkovo 144 vodných útvarov nebolo možn získať požad'ov koncentrácie výpočtom, resp. ani využitím analógie. Požad'ov koncentrácie pre tieto vodn útvary boli individuálne odborne posudzovan s využitím dostupných informácií o geologickej stavbe príslušnej oblasti, charaktere prírodn ho prostredia, výskyte zrudnenia a pod.

Vypočítan hodnoty nižšie ako $1 \mu\text{g.l}^{-1}$ boli vzhľadom na citlivosť analytick ho spracovania (prevládajúca hodnota medze stanovenia) nahraden hodnotou $1 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Na základe konkr tnych výsledkov štatistick ho spracovania a geochemických poznatkov bolo možn za anomálne označiť hodnoty horných limitov požad'ovej distribúcie arz nu vyšších ako $4 \mu\text{g.l}^{-1}$. Ich reprezentatívnosť bola následne hodnotená individuálne, pričom išlo najmä o opodstatnenosť koncepcie ich prírodn ho pôvodu v povrchovom toku. V prípade preukázanej možnosti antropog nneho ovplyvnenia boli hodnoty po odbornom posúdení upravovan . Všetky úpravy sú dokumentovan v samostatnom stĺpci v Prílohe 2. Požad'ov koncentrácie arz nu pre vodn útvary Slovenska sú prezentovan v mape obr. 3.21.

Celkovo bolo individuálne riešených 128 vodných útvarov s hodnotami horných limitov požad'ovej distribúcie 4 a viac $\mu\text{g.l}^{-1}$. Z významnejších anomálnych oblastí, ktor boli riešen individuálne, je možn uviesť predovšetkým:

- Oblasť Jasenia. Ide o geog nno-antropog nnu anomáliu (obr. 3.20), pričom anomálie sa pohybujú od cca 60 do $258 \mu\text{g.l}^{-1}$ arz nu pre jednotliv vodn útvary. Anomália As bola potvrdená aj v podzemných vodách, riečnych sedimentoch a podobne aj monitoring Jasenianskeho potoka poukázal na zvýšen koncentrácie arz nu s maximami do $60 \mu\text{g.l}^{-1}$ (napr. rok 2005). Na základe odborn ho posúdenia bol vodným útvarom širšej oblasti priradený horný limit požad'ovej distribúcie arz nu na úrovni $60 \mu\text{g.l}^{-1}$.
- Oblasť Mýta pod Ďumbierom a Jarabej – zrudnenie (obr. 3.20).



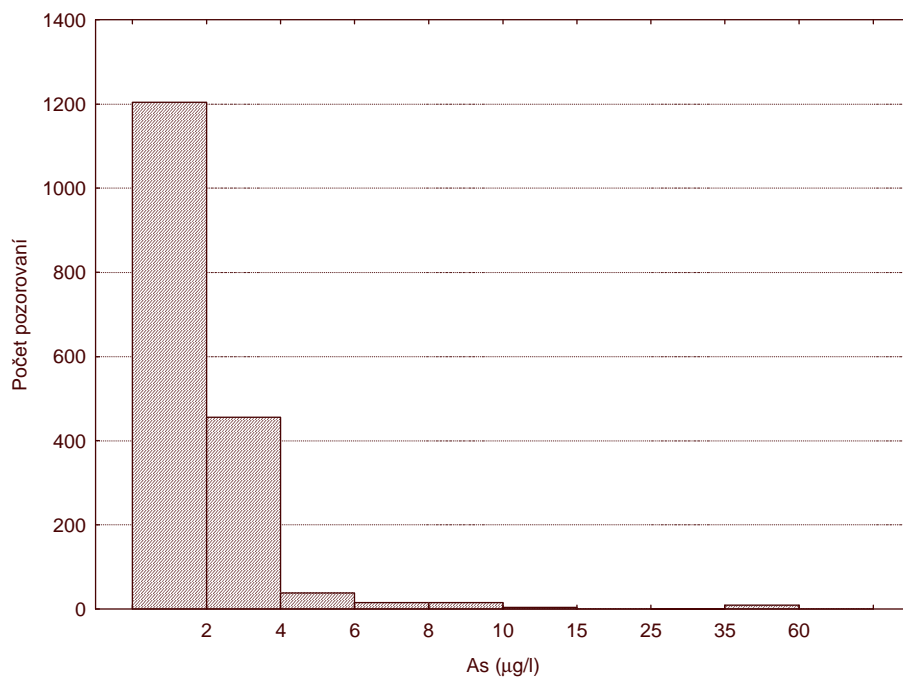
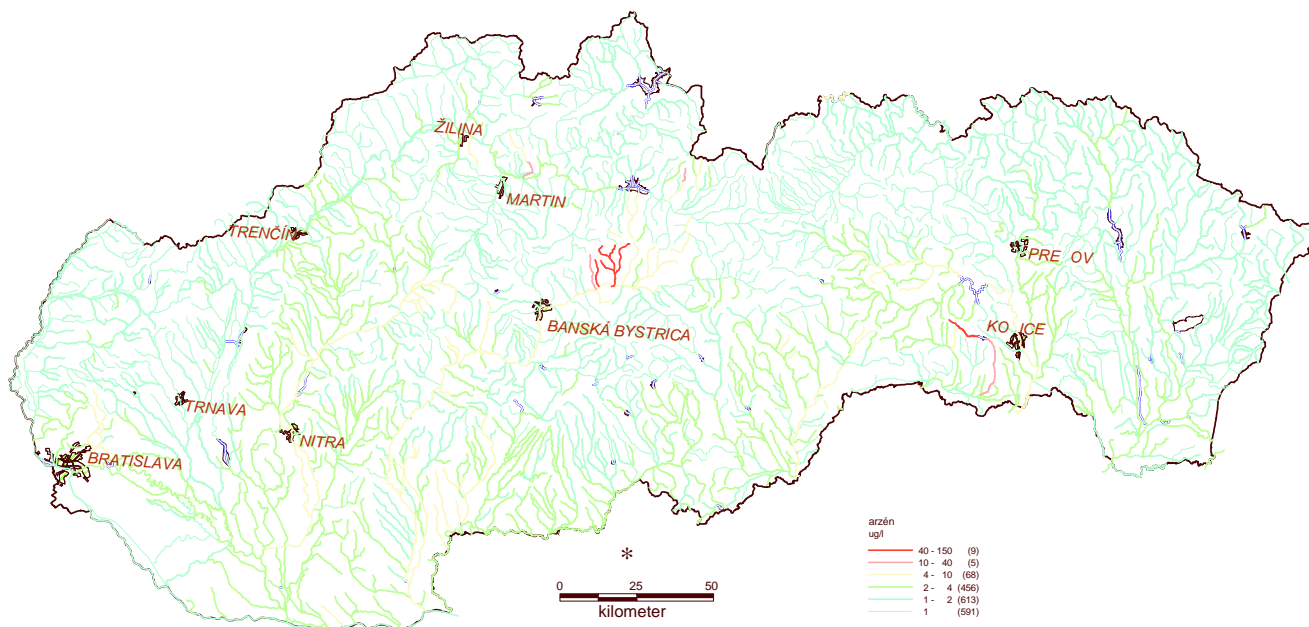
Obr. 3.20 Oblasť Jasenia s najvýraznejšími anomálnymi prírodnými obsahmi arz nu v povrchových tokoch Slovenska

- Vodný útvar Hrona (časť medzi Breznom a Banskou Bystricou). Horný limit požadovej distribúcie arz nu bol v tomto prípade zvýšený z vypočítanej hodnoty $2,6 \mu\text{g.l}^{-1}$ na $8 \mu\text{g.l}^{-1}$. Nevýhodou pri stanovení požadových koncentrácií vodn ho útvaru Hrona je jeho veľká dĺžka, pričom nebolo možn pozdĺž jeho toku dostatočne presne zohľadniť jednak veľmi nízke požadov koncentrácie v časti nad sútokom s Jasenianskym potokom, a jednak geog nne anomálie vyplývajúce na kvalitu toku predovšetkým v oblasti sútoku s Jasenianskym potokom, resp. Lomnistou.
- Vodný útvar Hrona (pod Banskou Bystricou). Podobne ako v predchádzajúcom prípade, horný limit požadovej distribúcie arz nu bol upravený na $8 \mu\text{g.l}^{-1}$ opäť z dôvodu jeho značnej dĺžky (ťažk je zohľadniť na jednej strane nízke požadov koncentrácie arz nu viacerých prítokov Hrona v tejto oblasti, resp. na druhej strane potenciálne geog nne zvýšen koncentrácie arz nu zo zrudnenia pochádzajúceho z banskoštiavnickej oblasti).
- Pezinok – geog nno-antropog nna anomália. Hodnota horn ho limitu požadovej distribúcie arz nu bola upravená zo $16 \mu\text{g.l}^{-1}$ na $10 \mu\text{g.l}^{-1}$, resp. $8 \mu\text{g.l}^{-1}$ (časť koncentrácie nie je geog nneho pôvodu).
- Vysok Tatry – geog nno-antropog nna anomália.
- Spišsko-gemersk rudohorie – geog nno-antropog nna anomália. Najvýraznejšie sa zvýšený obsah arz nu prejavil v oblasti Zlatej Idky. Odborným posúdením boli v príslušnej doline pre horný limit požadovej distribúcie arz nu stanoven hodnoty $40 \mu\text{g.l}^{-1}$, resp. $20 \mu\text{g.l}^{-1}$. Z pohľadu uvedených hodnôt sa pomerne závažný javí fakt, že na toku je situovaná VN Bukovec využívaná ako zdroj pitnej vody pre Košice. Podobne prírodne zvýšen požadov koncentrácie pre arz n boli v oblasti SGR určen aj v oblasti Rožňavy (horný limit požadovej distribúcie arz nu upravený na $10 \mu\text{g.l}^{-1}$).
- Krivánska Malá Fatra – oblasť Belej a Studenca, pravdepodobne geog nna anomália (horný limit požadovej distribúcie arz nu upravený na $10 \mu\text{g.l}^{-1}$) (obr. 3.21).
- Malá Fatra – oblasť Višňov ho, pravdepodobne geog nna anomália (horný limit požadovej distribúcie arz nu upravený na $10 \mu\text{g.l}^{-1}$) (obr. 3.21).
- Antropog nne anomálie. Pri preukázanom, príp. predpokladanom antropog nnom ovplyvnení bolo snahou upraviť vypočítan , resp. analógiou určen požadov koncentrácie takým spôsobom, aby sa na základe odbornej recenzie priblížili čo najviac k požadovým podmienkam. Takýmto spôsobom boli upravovan predovšetkým toky Dudváh, Vlára, Nitrica, prakticky celý tok Nitra s prítokmi v oblasti Cígľa a Lehoty pod Vtáčnikom (úprava hodnoty z cca $16,4 \mu\text{g.l}^{-1}$ na $6 \mu\text{g.l}^{-1}$) a niektor ďalšie, najmä nížinn toky (obr. 3.21).

3.4.3 Kadmium

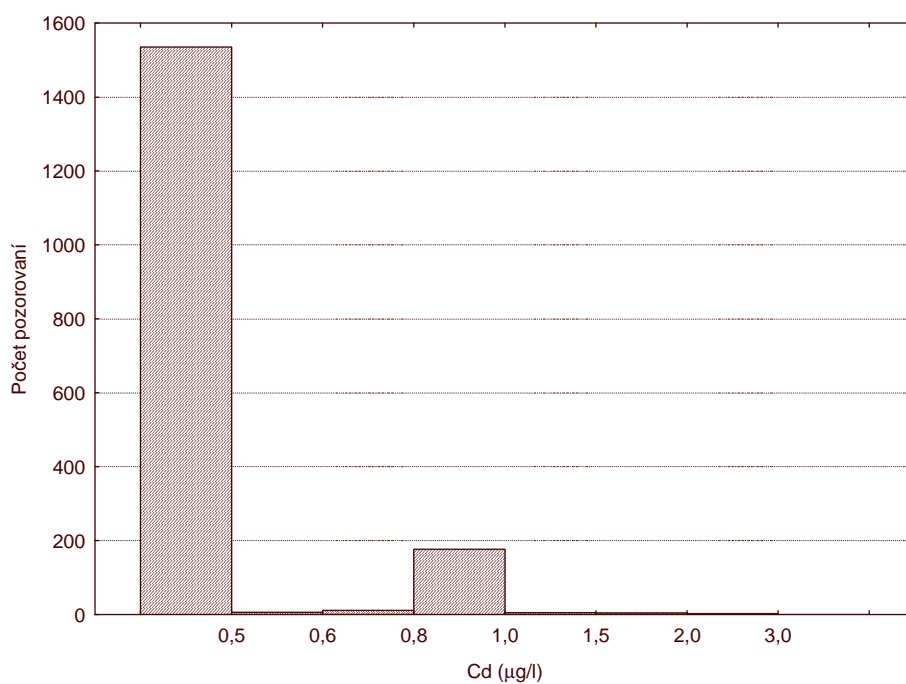
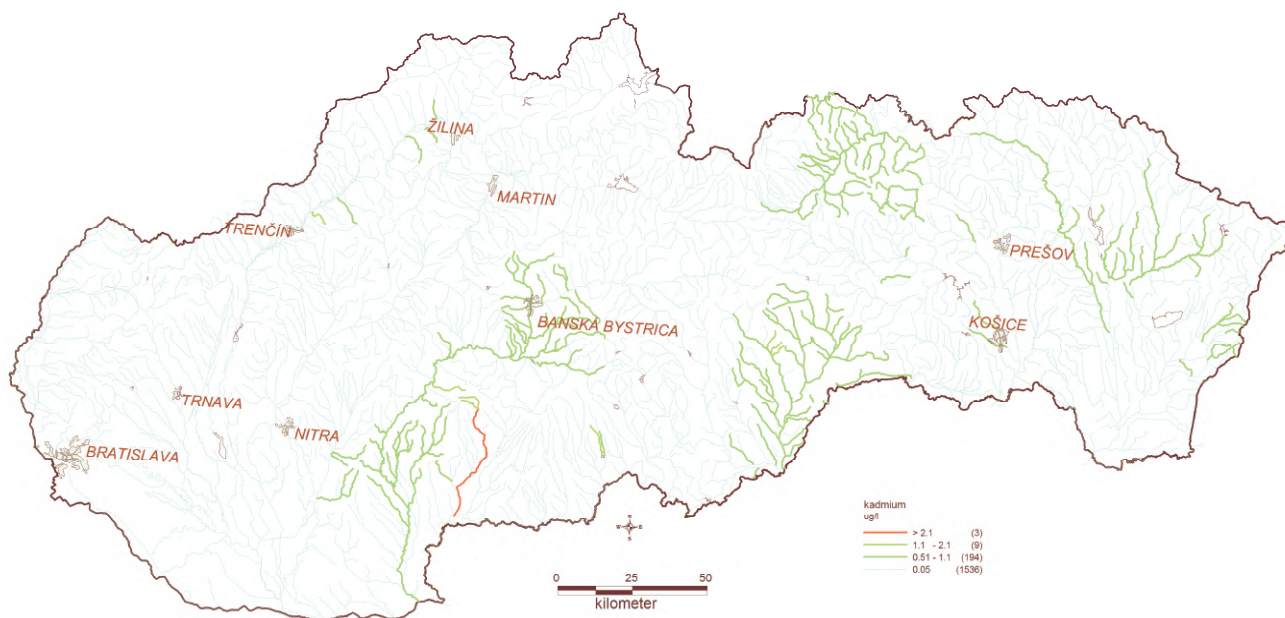
Koncentrácie kadmia v povrchových tokoch sú veľmi nízke a prakticky vo viac ako 70 % prípadov nameran hodnoty nedosiahli medzi stanovenia príslušnej analytickej metódy. V zmysle koncepčn ho modelu a metodiky spracovania bola väčšine vodných útvarov priradená ako požadová koncentrácia (resp. horný limit požadovej distribúcie) prevládajúca medza stanovenia $0,05 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Na základe výsledkov štatistick ho spracovania a geochemických poznatkov boli za anomálne označen požadov koncentrácie vyššie ako $1 \mu\text{g.l}^{-1}$, pričom bol individuálne posudzovaný ich prírodný, resp. antropog nny pôvod v povrchovom toku na základe odbornej recenzie dostupných informácií. V prípade preukázan ho alebo pravdepodobn ho antropog nneho ovplyvnenia bolo potrebn požadov koncentrácie prehodnotiť, prípadne upraviť.



Obr. 3.21 Pozad'ov koncentracie arz nu pre vodn útvary Slovenska

Celkovo bolo individuálne riešených 100 vodných útvarov s hodnotami horných limitov požadovej distribúcie nad $1 \mu\text{g.l}^{-1}$. Najvyššie požadov koncentrácie boli stanoven pre vodn útvary v oblasti Banskej Bystrice, Štiavnických vrchov, Levočských vrchov a v povodí Slanej (zväčša na úrovni cca do $1 \mu\text{g.l}^{-1}$) – obr. 3.22.



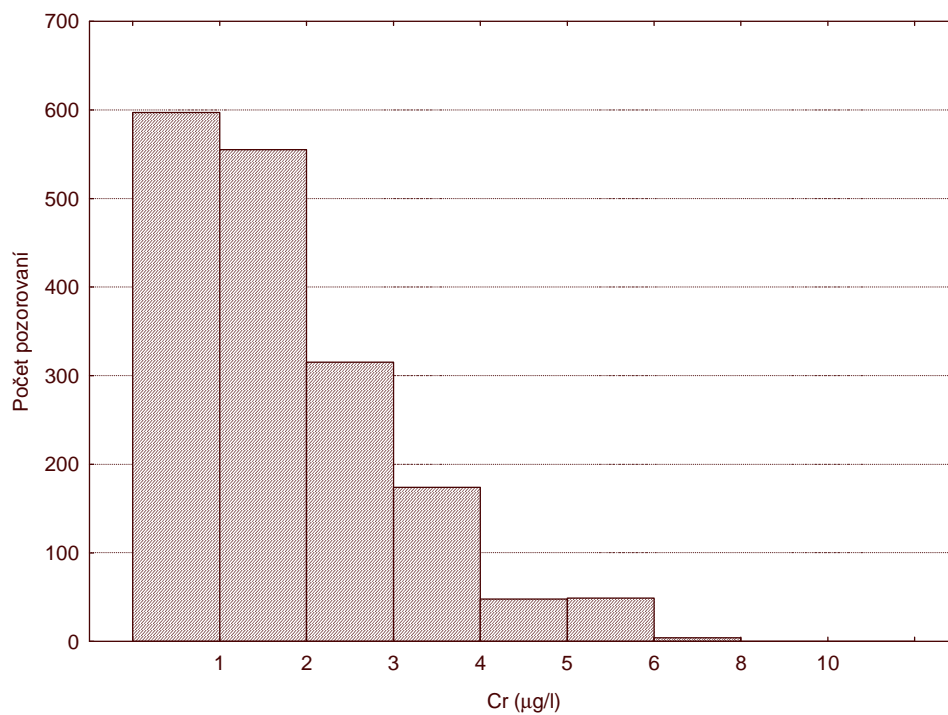
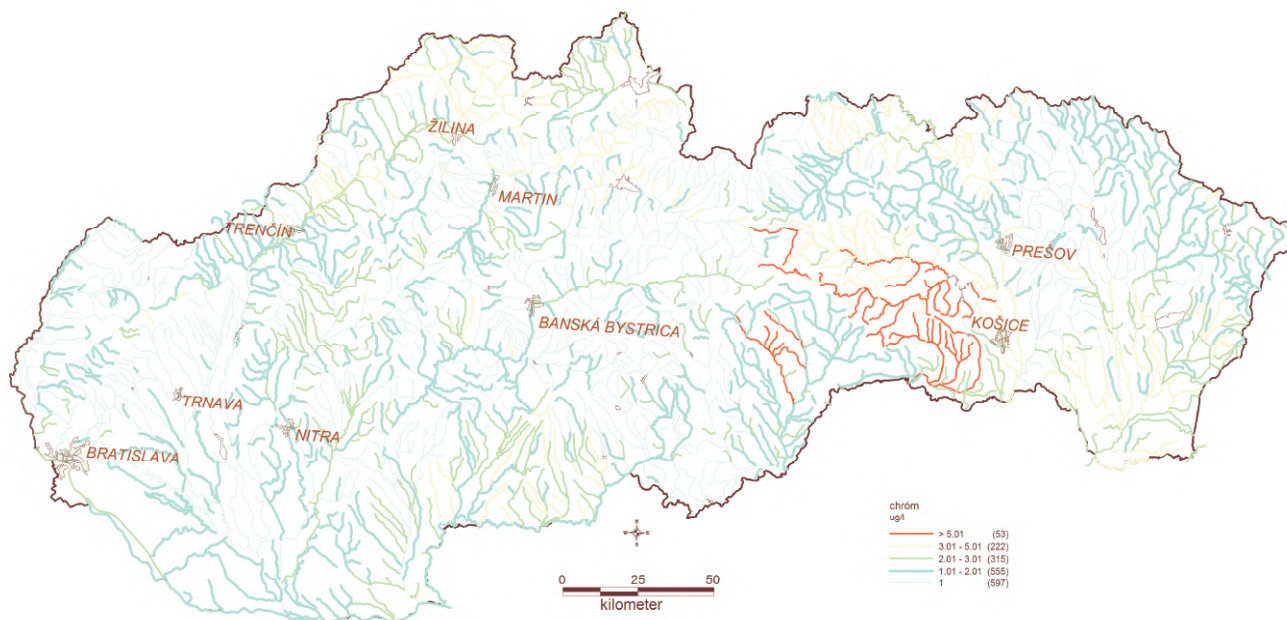
Obr. 3.22 Požadov koncentrácie kadmia pre vodn útvary Slovenska

3.4.4 Chrom

Vypočítaný požadovok koncentrácie nižšie ako $1 \mu\text{g.l}^{-1}$ boli vzhľadom na citlivosť analytického spracovania (prevládajúca hodnota medze stanovenia) nahradený hodnotou $1 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Na základe konkrétnych výsledkov štatistického spracovania a geochemických poznatkov bolo možné za anomálne označiť hodnoty horných limitov požadovej distribúcie chrómu vyššie ako $6 \mu\text{g.l}^{-1}$. Vysoké hodnoty boli hodnotené individuálne, najmä ich prírodný pôvod v povrchovom toku. V prípade preukázanej alebo predpokladanej antropogénnej ovplyvnenosti boli hodnoty po odbornom posúdení prehodnotené a upravené. Požadovok koncentrácie Cr pre vodné útvary Slovenska sú prezentované v mape na obr. 3.23. Medzi takto riešenými zvýšenými hodnotami je možné zaradiť:

- Oblasť Horehronia – vysoké horné limity požadovej distribúcie až nad $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ nie sú prírodne odôvodniteľné a boli upravené na $3 \mu\text{g.l}^{-1}$,
- Oblasť Zliechova, Hornej Poruby a Košece – podobne ako v prípade Horehronia vysoké horné limity požadovej distribúcie sú nejasného pôvodu a boli upravené na $3 \mu\text{g.l}^{-1}$,
- Vernárska dolina – vysoké horné limity požadovej distribúcie upravené na $7 \mu\text{g.l}^{-1}$,
- Anomálie obsahov Cr vo vonkajšom flyšovom pásme boli zaokrúhlené na $3 \mu\text{g.l}^{-1}$,
- Spišsko-gemerská rudohorie – oblasť Poproča a Zlatej Idky – v tomto prípade je možné očakávať aj vplyv prírodných procesov, predovšetkým zrudnenia (horné limity požadovej distribúcie boli upravené na $6 \mu\text{g.l}^{-1}$).

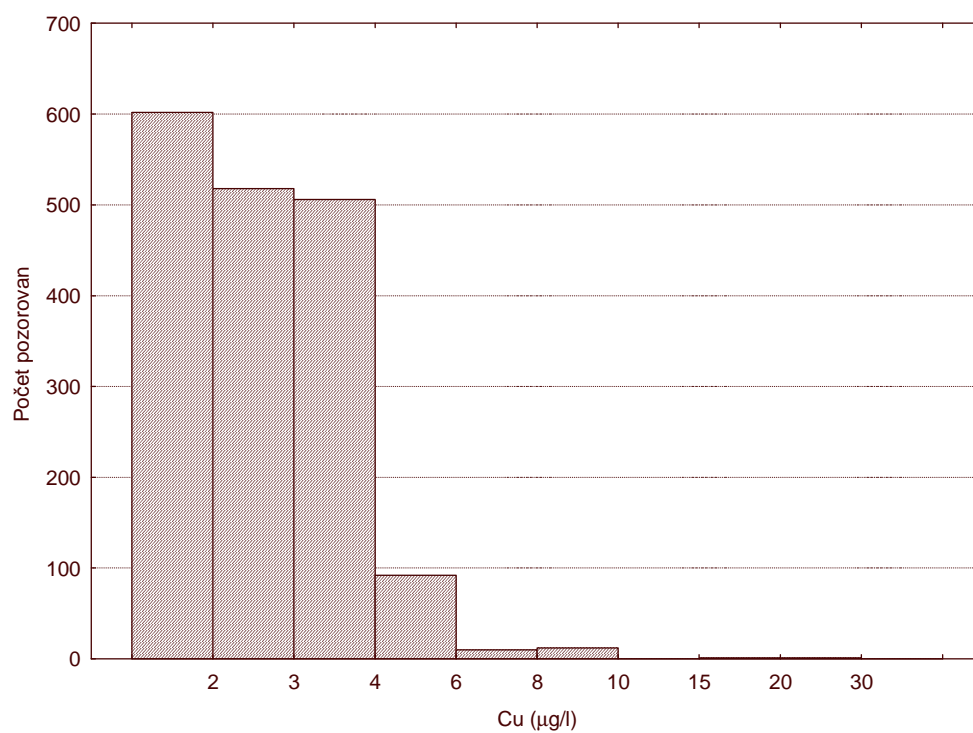
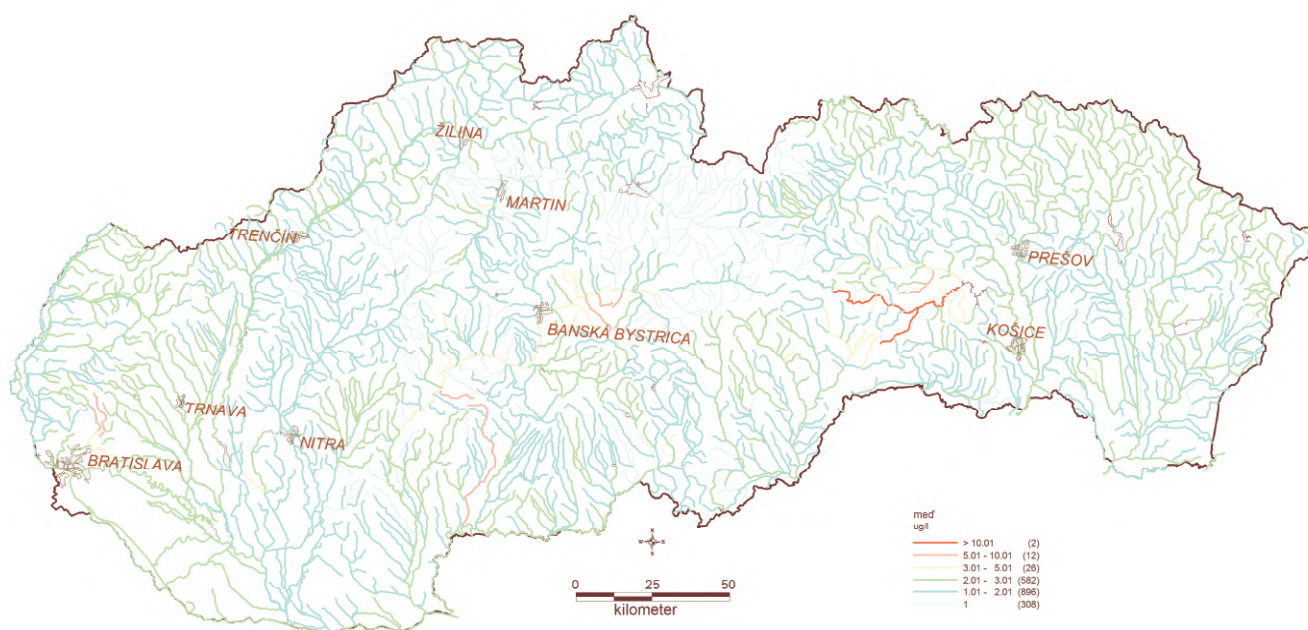


Obr. 3.23 Pozad'ov koncentracie chrómu pre vodn útvary Slovenska

3.4.5 Med'

Vypočítané požadované koncentrácie nižšie ako $1 \mu\text{g.l}^{-1}$ boli vzhľadom na citlivosť analytického spracovania (prevládajúca hodnota medze stanovenia) nahradené hodnotou $1 \mu\text{g.l}^{-1}$. Na základe výsledkov štatistického spracovania a poznatkov o migrácii medi v prúdových systémoch bolo možné za anomálne označiť hodnoty horných limitov požadovej distribúcie medi vyššie ako $8 \mu\text{g.l}^{-1}$. Vysoké hodnoty boli hodnotené individuálne, najmä ich prúdový pôvod v povrchovom toku. V prípade preukázaného alebo predpokladaného antropogénneho ovplyvnenia boli hodnoty po odbornom posúdení prehodnotené a upravené (obr. 3.24). Prehodnocované oblasti so zvýšenými obsahmi boli najmä:

- Chvojnická a Trnavská pahorkatina – problém so zvýšenými hodnotami pravdepodobne vznikol nepresnosťou záznamu analýzy (plošne o jeden rád vyššie koncentrácie). Vzhľadom k všeobecným poznatkom boli horné limity požadovej distribúcie upravené na hodnotu typickú pre flyšovú oblasť, resp. neogénne sedimenty – $3,5 \mu\text{g.l}^{-1}$.
- Oblasť Limbachu a Pezinka – zrudnenie (zvýšená požadovaná koncentrácia upravená na $10 \mu\text{g.l}^{-1}$).
- Oblasť Zvolenskej Slatiny – potok Slatina (horné limity požadovej distribúcie upravené na základe údajov monitoringu na $5 \mu\text{g.l}^{-1}$).
- Bánovská kotlina, povodie Nitry a Žitavy – vzhľadom k predpokladaným antropogénnym zdrojom úprava horného limitu požadovej distribúcie na $3 \mu\text{g.l}^{-1}$.
- Žitavská pahorkatina – úprava horného limitu požadovej distribúcie na $3,5 \mu\text{g.l}^{-1}$ na základe analógie.
- Oblasť Moštenice a Hiadeľa – pravdepodobne zrudnenie – úprava horného limitu požadovej distribúcie na 5 až $6 \mu\text{g.l}^{-1}$.
- Banskštiavnická oblasť – zrudnenie sa výraznejšie v údajoch ŠGÚDŠ neprejavilo, zaznamenané bolo viac v údajoch monitoringu – úprava horného limitu požadovej distribúcie na $10 \mu\text{g.l}^{-1}$.
- Hodrušská dolina – zrudnenie sa prejavilo v oboch sádach údajov (ŠGÚDŠ, monitoring) – horné limity požadovej distribúcie upravené na $10 \mu\text{g.l}^{-1}$.
- Spišsko-gemerské rudohorie – vplyv zrudnenia – hodnoty horného limitu požadovej distribúcie boli upravené najmä pre Slovinský potok (úprava na $10 \mu\text{g.l}^{-1}$), Hnilec (úprava na $20 \mu\text{g.l}^{-1}$) a Smolný potok (úprava na $25 \mu\text{g.l}^{-1}$).



Obr. 3.24 Pozad'ov koncentracie medi pre vodn útvary Slovenska

3.4.6 Ortuť

Distribúcie ortuti v povrchových tokoch má svoje špecifiká. Podobne ako v prípade kadmia, prakticky pre viac ako 60% vzoriek boli namerané hodnoty pod medzou stanovenia analytickej metódy. Pre údaje ŠGÚDŠ ide vo väčšine prípadov o hodnoty LOQ na úrovni $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$, resp. $0,2 \mu\text{g.l}^{-1}$, zatiaľ čo v prípade údajov monitoringu s hodnoty LOQ väčšinou na úrovni $0,05 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Na základe výsledkov štatistického spracovania (veľký podiel meraní pod LOQ) a výsledkov monitoringu s nízkymi hodnotami medze stanovenia bolo možné vypočítané horné limity požadovej distribúcie nižšie ako $0,2 \mu\text{g.l}^{-1}$ nahradiť hodnotou $0,05 \mu\text{g.l}^{-1}$. Vzhľadom k poznatkom o distribúcii ortuti v prírodných vodách je možné za horný limit požadovej distribúcie považovať hodnotu $0,05 \mu\text{g.l}^{-1}$ aj pre vodné tvary, v ktorých neboli k dispozícii žiadne informácie (v tomto prípade bolo potrebné posúdiť potenciálny vplyv geogénnych procesov na zvýšené koncentrácie Hg – na Slovensku je však zriedkavý). Hodnotou $0,05 \mu\text{g.l}^{-1}$ boli nahradené aj všetky hodnoty vyššie ako $0,02 \mu\text{g.l}^{-1}$, ktoré boli získané analógiou.

Na základe plošnej vizualizácie výsledkov pre jednotlivé vodné tvary a geochemických znalostí bolo možné za anomálne označiť hodnoty horných limitov požadovej distribúcie ortuti nad $0,4 \mu\text{g.l}^{-1}$. Výpovednosť požadových koncentrácií vyšších ako $0,4 \mu\text{g.l}^{-1}$ bola hodnotená individuálne. Posudzovaný bol prírodný, resp. antropogénny pôvod takýchto koncentrácií v povrchovom toku na základe odbornej recenzie dostupných informácií. V prípade preukázaného alebo pravdepodobného antropogénneho ovplyvnenia boli požadové koncentrácie prehodnocované a prípadne upravované.

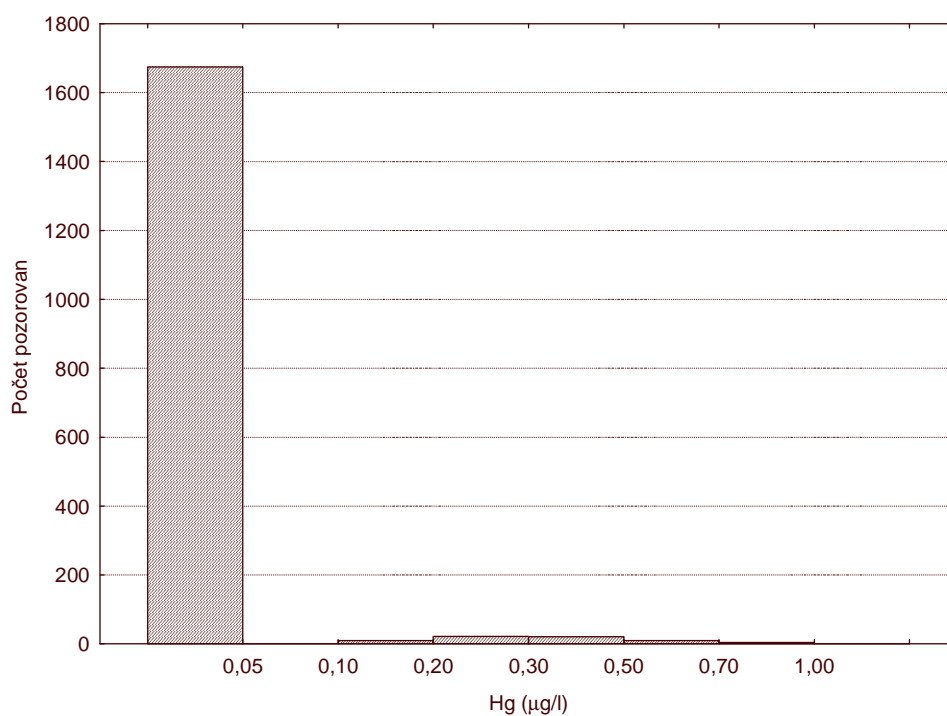
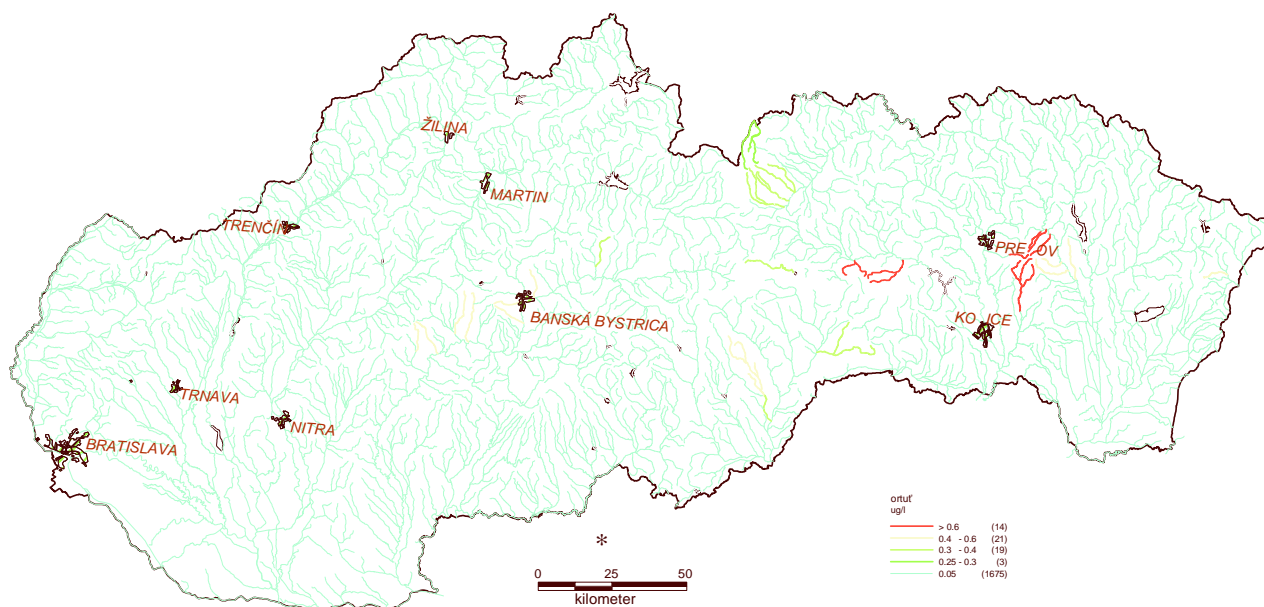
Vzhľadom k uvedeným skutočnostiam je predpoklad, že väčšina plošných anomálnych požadových koncentrácií je spôsobená predovšetkým analytickým spracovaním s hodnotami LOQ vyššími v porovnaní s údajmi z monitoringu, ktoré na väčšine miest s plošnými anomáliami boli na úrovni $0,05 \mu\text{g.l}^{-1}$. Vzhľadom k citlivejším analytickým postupom v tomto prípade pri určovaní požadovej distribúcie boli zohľadnené najmä údaje z národného monitoringu s citlivejšími analytickými postupmi. To znamená, že pre väčšinu anomálnych oblastí antropogénneho charakteru bolo možné stanoviť horný limit požadovej distribúcie na úrovni $0,05 \mu\text{g.l}^{-1}$. Zvlášť bolo potrebné posudzovať najmä oblasti s evidentným prejavom zrudnenia, a to kde ortuť vystupuje ako hlavný prvok. Nakoľko sa jedná o pravdepodobne jediný prírodný zdroj ortuti v povrchových vodách, tieto oblasti sa vyznačujú vyššími požadovými hodnotami. Ide však o ojedinelé prípady, a to najmä v oblastiach (obr. 3.25): Ostrý Grň-Prochoť-Horná Žďaňa, Badín-Malachov, Kopernica-Kremnica, Špania dolina, Jasenie, Ratkovské Bystré-Nandraž-Kameňany, Vysoké Tatry-Starý Smokovec, Telgárt-Stratená, Rožňava-Krásnohorské Podhradie, Rudňany-Poráč-Krompachy, Zlatá Baňa, Ladomírov, Jastrabie nad Topľou-Čičava.

V niektorých regiónoch (TIBREG – východoslovenská nížina, oblasť Galanty, Biele Karpaty) boli vypočítané, resp. určené systematicky vyššie požadové koncentrácie zapríčinené pravdepodobne menej citlivým analytickým spracovaním – boli upravené na hodnotu $0,05 \mu\text{g.l}^{-1}$.

3.4.7 Nikel

Pre stanovenie požadových koncentrácií niklu bolo k dispozícii najmenej informácií (predovšetkým plošné pokrytie údajmi ŠGÚDŠ je veľmi malé). To znamená, že stanovenie požadových koncentrácií predstavuje pomerne hrubý odhad, ktorý bude potrebné v budúcnosti aktualizovať na základe ďalších reprezentatívnych údajov. Vzhľadom k uvedenej skutočnosti nebolo možné detailnejšie študovať požadovú distribúciu v povrchových tokoch. Štatistické výsledky oboch sád údajov (monitoring aj ŠGÚDŠ) sú v zásade podobné. Vzhľadom k poznatkom o distribúcii niklu v povrchových vodách (uvádzajú sa požadové koncentrácie na úrovni $1-3 \mu\text{g.l}^{-1}$) je za horný limit požadovej distribúcie považovaná väčšinou hodnota 80-teho percentilu celého dátového s boru reprezentujúca $2 \mu\text{g.l}^{-1}$. Táto hodnota bola automaticky priradená pre vodné tvary so žiadnou informáciou a pre vodné tvary, v ktorých boli výsledky získané analógiou (pri určení požadovej

distribúcie bolo potrebné posúdiť potenciálny vplyv geogénnych procesov na obsah Ni v povrchovej vode, ktorý je však v prípade Slovenska zriedkavý). Pozad'ové koncentrácie niklu pre vodné útvary Slovenska sú uvedené na obr. 3.26.



Obr. 3.25 Pozad'ové koncentrácie ortuti pre vodné útvary Slovenska

Z významnejších anomálnych oblastí, ktor boli riešen individuálne, je možn uviesť predovšetkým:

- Povodie Smolníckeho potoka – antropog nno-geog nna anomália (horný limit požadovej distribúcie bol upravený na $10 \mu\text{g.l}^{-1}$),
- Oblasť Pružiny a Považskej Bystrice – pravdepodobne z lokálneho výskytu bauxitov, hodnota upravená na $4 \mu\text{g.l}^{-1}$,
- Oblasť Doln ho Váhu a niektorých jeho prítokov (Jarčie, Zajarčie, Derňa), povodie Mal ho Dunaja, Doln ho Dudváhu, Salibsk ho Dudváhu – antropog nny pôvod, hodnota upravená na $2 \mu\text{g.l}^{-1}$.

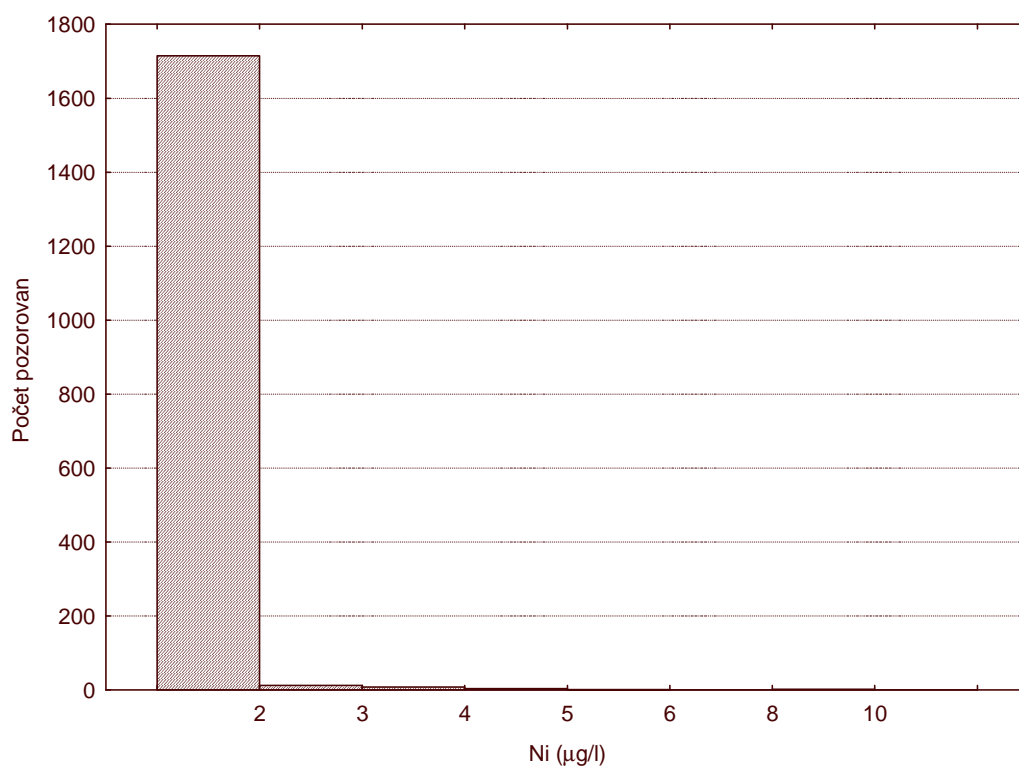
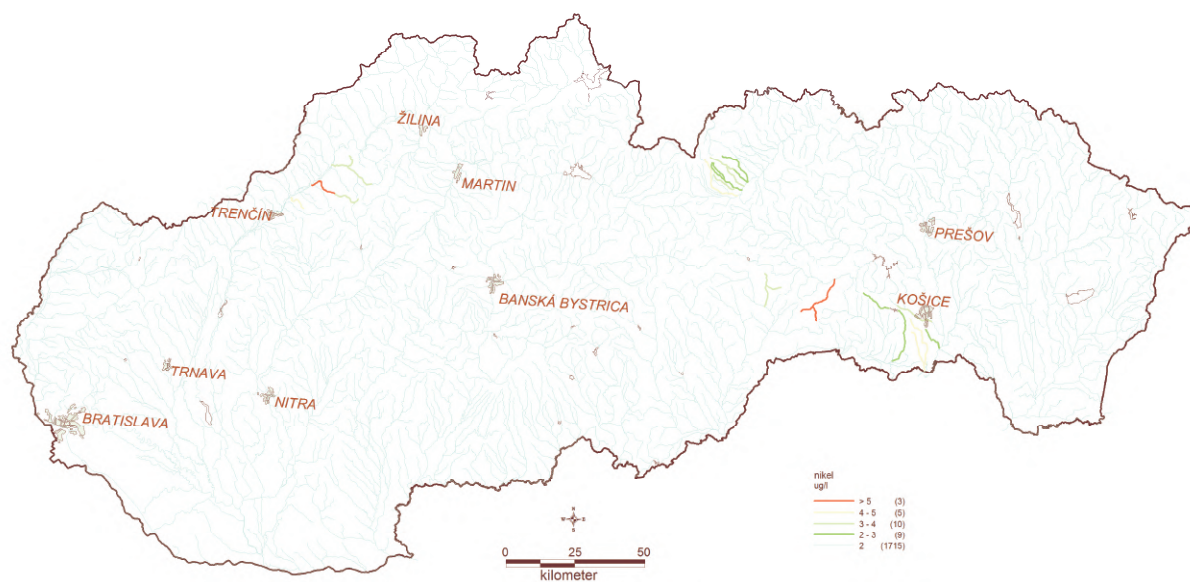
3.4.8 Olovo

Vypočítan hodnoty horných limitov požadovej distribúcie nižšie ako $1 \mu\text{g.l}^{-1}$ boli vzhľadom na citlivosť analytick ho spracovania (prevažujúca hodnota medze stanovenia) nahraden hodnotou $1 \mu\text{g.l}^{-1}$.

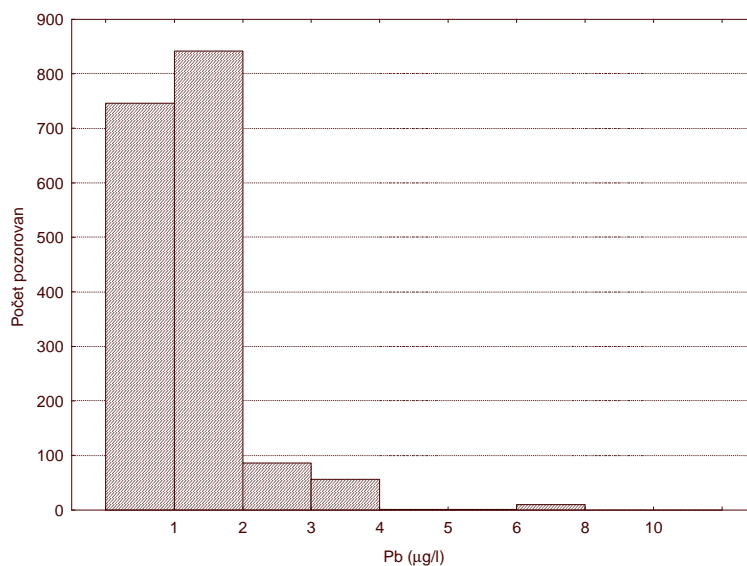
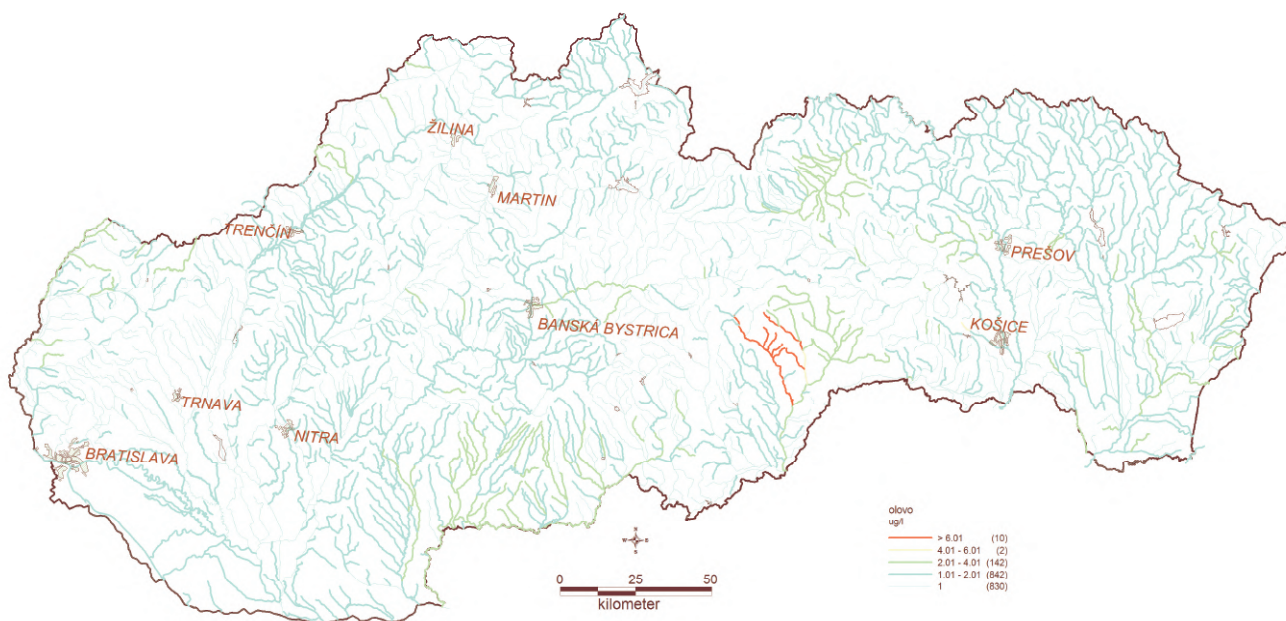
Výsledky boli plošne vizualizovan pre jednotliv vodn útvary (obr. 3.27). Na základe konkr tnych výsledkov štatistick ho spracovania a geochemických znalostí bolo možn za určit anomálie označiť hodnoty horných limitov požadovej distribúcie olova vyššie ako $4 \mu\text{g.l}^{-1}$. Výpovednosť požadových koncentrácií vyšších ako $4 \mu\text{g.l}^{-1}$ bola hodnotená individuálne, najmä opodstatnenosť koncepcie ich prírodn ho pôvodu v povrchovom toku. V prípade preukázanej možnosti antropog nneho ovplyvnenia boli hodnoty po odbornom posúdení ďalších súvislostí prehodnocovan a upravovan . Podobne aj v prípade geog nnych, resp. geog nno-antropog nnych anomálií bolo potrebn realizovať odborn posúdenie vypočítaných hodnôt.

Z významnejších anomálnych oblastí riešených individuálne je možn uviesť predovšetkým:

- Okolie Jelšavy – geog nno-antropog nna anomália – zvýšený horný limit požadovej distribúcie upravený na $8 \mu\text{g.l}^{-1}$
- Spišsko-gemersk rudohorie (oblasť Roštára a Rožňavy) – geog nno-antropog nna anomália – zvýšen hodnoty horných limitov požadovej distribúcie upraven na $4 \mu\text{g.l}^{-1}$,
- Povodie Slanej – zvýšen hodnoty požadovej distribúcie ($4 \mu\text{g.l}^{-1}$) kvôli vysokým hodnotám LOQ v rámci projektu Geofaktorov životn ho prostredia povodia Slanej (hodnoty boli upraven na $1 \mu\text{g.l}^{-1}$, resp $2 \mu\text{g.l}^{-1}$),
- Oblasť Dubnice, Ilavy a Zliechova – ľavostrann prítoky Váhu – zvýšen hodnoty pôvodom z neznámeho zdroja (hodnota bola upravená na $2 \mu\text{g.l}^{-1}$),
- Veľká časť flyšov ho pásma (východn Slovensko) – horn limity požadovej distribúcie pre mnoh vodn útvary na úrovni $5 \mu\text{g.l}^{-1}$ v dôsledku vysokých hodnôt medze stanovenia – využit boli výsledky štatistick ho spracovania (pre flyšov pásma a viac ako 1000 meraní bol vypočítaný horný limit požadovej distribúcie na úrovni $1,3 \mu\text{g.l}^{-1}$).



Obr. 3.26 Pozad'ov koncentracie niklu pre vodn útvary Slovenska



Obr. 3.27 Pozad'ov koncentracie olova pre vodn útvary Slovenska

3.4.9 Zinok

Zinok je špecifický prvok, ktor ho distribúcia v prírodných vodách na jednej strane odráža geog nne prostredie a na druhej strane aj jeho antropog nny prínos. Na základe odbornej literatúry sa koncentracie zinku v prírodných povrchových tokoch pohybujú v rozpätí 5-15 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Z pohľadu

všeobecnej požadovej distribúcie ako aj z pohľadu medze stanovenia boli hodnoty horných limitov požadových distribúcií nižšie ako $3 \mu\text{g.l}^{-1}$ nahraden hodnotou $3 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Výrazne vyššie koncentrácie zinku boli zistené z údajov národného monitoringu, čo limitovalo tieto údaje pre využitie pri stanovení požadových koncentrácií. Tento fakt je pravdepodobne spôsobený situovaním monitorovacích objektov v oblastiach s výraznejším potenciálnym antropogenným vplyvom.

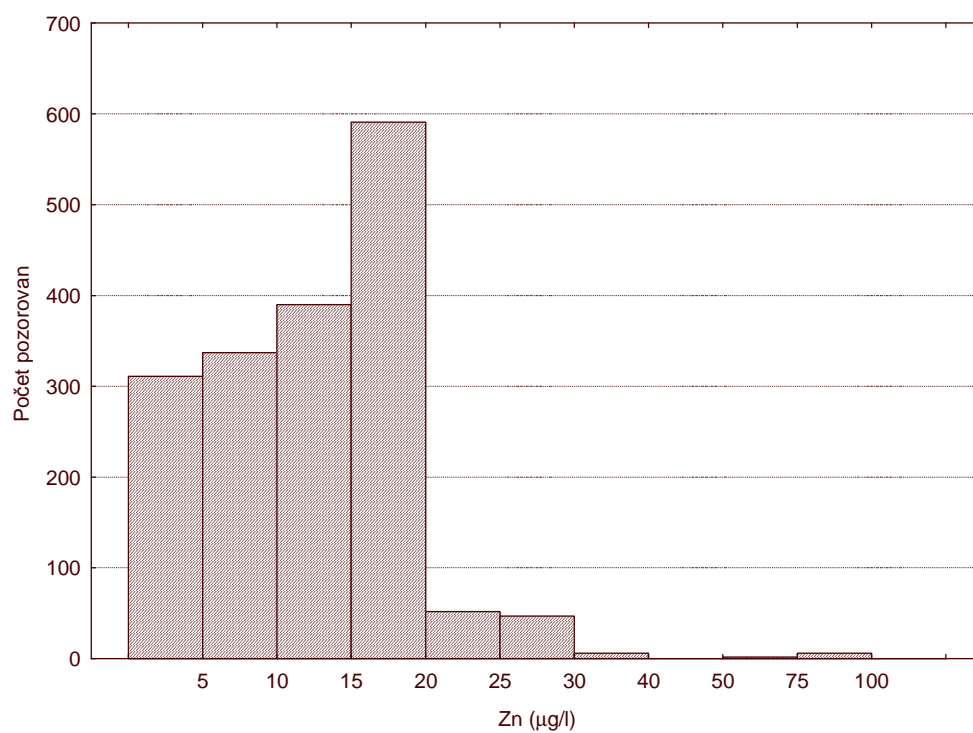
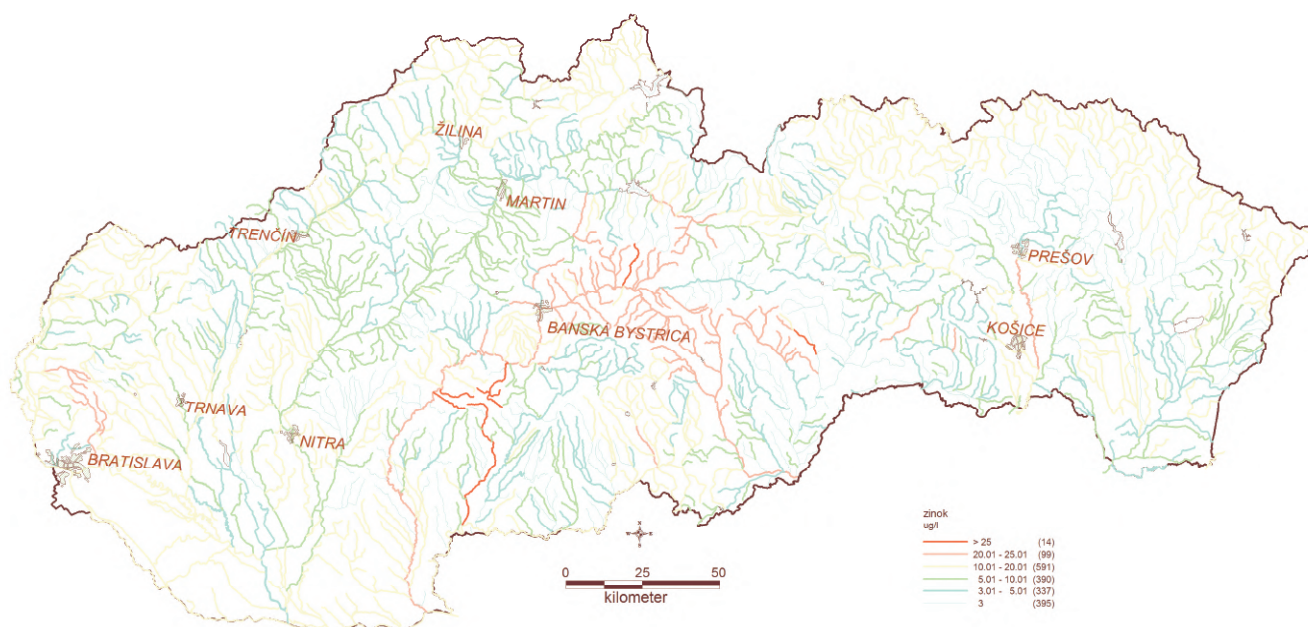
Pri určovaní požadových koncentrácií sa zistila veľká plošná variabilita vypočítaných hodnôt, ale aj veľká variabilita pozdĺž jedného vodného toku. Riešenie výrazne variabilnej distribúcie zinku bolo náročné. Napríklad v prípade neodôvodniteľných vysokých požadových koncentrácií (najmä nad 20 až $25 \mu\text{g.l}^{-1}$) tieto boli nahradzané väčšou horným limitom požadovej distribúcie na úrovni $19 \mu\text{g.l}^{-1}$. Túto hodnotu je možné charakterizovať ako prahovú koncentráciu zohľadňujúcu prevažnú časť distribúcie zinku v povrchových tokoch (v prípade databázy ŠGÚDŠ je to hodnota vyššia ako 80-ty percentil celého dátového súboru).

V dôsledku spomínanej výraznej variability vypočítaných, resp. odhadnutých hodnôt bolo jedným z cieľov stanovenia požadovej distribúcie aj určité vyhladenie takýchto výsledkov, zohľadňujúc predovšetkým rôzne faktory – geologickú stavbu, typ vodného útvaru (kandidát, HMWB, AWB a pod.).

Najvyššie požadové koncentrácie boli vypočítané pre povodie Štiavnice z dôvodu zrudnenia v príslušnej oblasti (antropogénno-geogénna anomália). Výrazne vysoké hodnoty sú ešte znásobené stáročnou banskou činnosťou spojenou s ťažbou rúd v oblasti. V prítokoch Štiavnice aj väčšine ďalších tokov banskoštiavnickej oblasti boli zaznamenané podstatne nižšie koncentrácie zinku. Preto boli pôvodne vypočítané horné limity požadovej distribúcie na úrovni viac ako $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ až $661 \mu\text{g.l}^{-1}$ výrazne znížené na hodnotu $100 \mu\text{g.l}^{-1}$ v prípade vodných útvarov v oblasti Štiavnice.

Z ďalších individuálne posudzovaných oblastí boli riešené napríklad (obr. 3.28):

- Potôčik pri obci Hodejovec – pravdepodobne antropogénna kontaminácia s horným limitom požadovej distribúcie až $274 \mu\text{g.l}^{-1}$ (táto hodnota bola na základe analógie s okolitým prostredím upravená na $18 \mu\text{g.l}^{-1}$),
- Stupavský potok – pravdepodobne antropogénna kontaminácia s horným limitom požadovej distribúcie až $221 \mu\text{g.l}^{-1}$ (táto hodnota bola na základe analógie s okolitým prostredím upravená na $23,4 \mu\text{g.l}^{-1}$),
- Potoky Ľuboreč a Riečka – nejasný pôvod vysokých horných limitov požadovej distribúcie nad $100 \mu\text{g.l}^{-1}$ (hodnota bola na základe analógie s okolitým prostredím upravená na $26,4 \mu\text{g.l}^{-1}$),
- Región Myjava-Senica-Kúty-Skalica-Holíč-Chvojnice – vplyv antropogénneho znečistenia – hodnota bola na základe analógie pre prostredie neogénnych, resp. kvartárnych sedimentov upravená na úroveň $25 \mu\text{g.l}^{-1}$,
- Malužiná, Poproč, Lomnistá dolina, Čučma – vplyv zrudenia (hodnoty boli upravované),
- Oblasť Ružomberok-Ludrová-Liptovská Lúžna-Liptovská Osada – neznámy dôvod zvýšených požadových koncentrácií (horný limit požadovej distribúcie bol upravený na hodnotu $30 \mu\text{g.l}^{-1}$)
- Oblasť Kežmarok-Tvarožná-Vyšný Repaše-Vyšný Slavkov-Tichý Potok-Ihl'any – horný limit požadovej distribúcie bol upravený na hodnotu $30 \mu\text{g.l}^{-1}$.



Obr. 3.28 Pozad'ov koncentracie zinku pre vodn útvary Slovenska

4. Z ver, neistoty a odporúčania

Problematika stanovenia, resp. odhadu požadov ch koncentrácií najmä ťažk ch kovov v povrchovej vode si vyžaduje komplexn odborn prístup. Je to dané oproti podzemnej vode väčšou dynamikou a otvorenosťou systému, alebo jeho väčšou zraniteľnosťou na jednej strane a rádovo nižšími obsahmi prvkov a ich variabilitou. Riešenie si vyžaduje vysokú úroveň teoretick ch a praktick ch znalostí systému a prostredia, v ktorom sa realizuje hydrologick a hydrogeologick režim prírodn ch vôd. V teoretickej oblasti sú to hlboké znalosti prebiehajúcich procesov, znalosti štatistického spracovania, GIS a tvorby účelov ch aplikácií. V praktickej oblasti sú to konkrétne detailné znalosti vodohospodára o vodnom systéme. Z uveden ch dôvodov problematiku riešil širok kolektív špecialistov z SHMÚ, ŠGÚDŠ, SVP, VÚVH a ÚH SAV.

Cieľom úlohy okrem samotného stanovenia požadov ch koncentrácií ťažk ch kovov pre vodné útvary SR bolo sumarizovať všetky dostupné informácie súvisiace s obsahom prvkov v povrchovej vode so zameraním sa na potenciálne prírodné zdroje a s vylúčením potenciálnych antropogénnych zdrojov. Ciele vypl vali z definície požadovej koncentrácie, ktorá pre účely tejto práce bola formulovaná nasledovne „Požadová koncentrácia je priestorovo a časovo charakteristick rozsah (interval) koncentrácie látky v povrchovej vode, ktor nezahŕňa (resp. iba minimálne zahŕňa) pozitívne ani negatívne antropogénne vplyvy“. Následne pre účely hodnotenia povrchov ch vôd požadová koncentrácia predstavuje hodnotu horného intervalu z hodnotenia vstupného súboru údajov. Ciele vypl vali aj z úvahy, že v sledky komplexného spracovania by mali slúžiť ako základ pre ďalšie spracovania a interpretácie v budúcnosti, keďže práca obdobného charakteru na Slovensku doposiaľ riešená nebola. Prvotné vstupné údaje boli prehodnotené z hľadiska minimálneho antropogénneho vplyvu a naopak maximálneho vplyvu prírodn ch faktorov ako geologické prostredie, mineralizované a rudné zóny, chemické zloženie riečnych sedimentov, čím vznikla nová databáza údajov, ktoré slúžili na hodnotenie požadov ch koncentrácií vybran ch prvkov v povrchovej vode. Snahou riešiteľského kolektívu bolo v plnej miere a prehľadn m dokumentačn m spôsobom uplatniť navrhnutú metodiku na súčasn stav poznatkov o kvalite povrchov ch vôd na Slovensku.

Predložená správa v podstate vychádza z dvoch základn ch častí. Prvou je návrh metodiky stanovenia požadov ch koncentrácií a druhou ich reálne stanovenie pre vyčlenené vodné útvary na Slovensku. Návrh metodiky vychádzal zo spracovania informácií o rôznych prístupoch k problematike formou rešerše zo svetovej odbornej literatúry. Je zrejmé, že stanovenie požadov ch koncentrácií v prírodn ch abiotick ch médiách má množstvo prístupov a možno povedať aj komplikácií smerujúcich až do názoru, že požadová koncentrácia (myslí sa globálna) sa prakticky stanoviť viacmenej nedá. Tento názor je podporen hlavne funkciou rôznych matríc prostredia, ktoré sú donorom prvkov do povrchov ch vôd s rôznou koncentráciou. V špecifick ch prírodn ch podmienkach Slovenska bolo potrebné vychádzať pri riešení problematiky najmä z t chto skutočností:

- Charakteru a reprodukovateľnosti vstupn ch informácií a ich rozdeleniu podľa reprezentatívnosti.
- Vytvorenie koncepčného modelu zodpovedajúcemu podmienkam tvorby chemického zloženia povrchov ch vôd.
- Optimalizovať postup stanovenia a vizualizácie požadov ch koncentrácií.

Základom bola anal za vstupn ch informácií, ktoré tvorili databázy chemick ch anal z z monitoringu kvality povrchov ch vôd SHMÚ a SVP z rokov 1993-2007 a ďalej databáza jednorazov ch odberov z riešenia úloh „Súbor máp geofaktorov životného prostredia“. Z tejto anal zy vyplynula potreba zjednotenia databáz SHMÚ a SVP. Vstupn mi údajmi pre stanovenie

požadov ch koncentrácií boli potom zjednotená databáza SHMÚ a SVP a databáza geofaktorov (obr. 3.8). Údaje v tejto databáze predstavujú stanovenia celkového obsahu prvku vo vode. Porovnanie v sledkov pri aplikácii membránovej filtrácie a bez nej je komentované z analytického hľadiska v podkapitole 3.2. Tu je potrebné poznamenať, že v prípadoch ak súbor obsahoval viac ako 75% cenzorovan ch údajov, bola použitá hodnota medze stanovenia a t m vlastne diskusia o aplikovaní filtrovan ch a nefiltrovan ch anal z stráca svoje opodstatnenie (pozri obr. 3.9 – 3.17).

Po vizualizácii a anal ze monitorovacích a jednorazov ch odberov ch bodov všetk ch údajov bol postup rozdelen na vodné útvary s reálnymi hodnotami a bez údajov (obr. 4.1). Pod anal zou monitorovacích a jednorazov ch odberov ch bodov sa rozumie vylučovací systém t ch vstupov, ktoré sú preukázateľne ovplyvnené antropogénnou činnosťou.

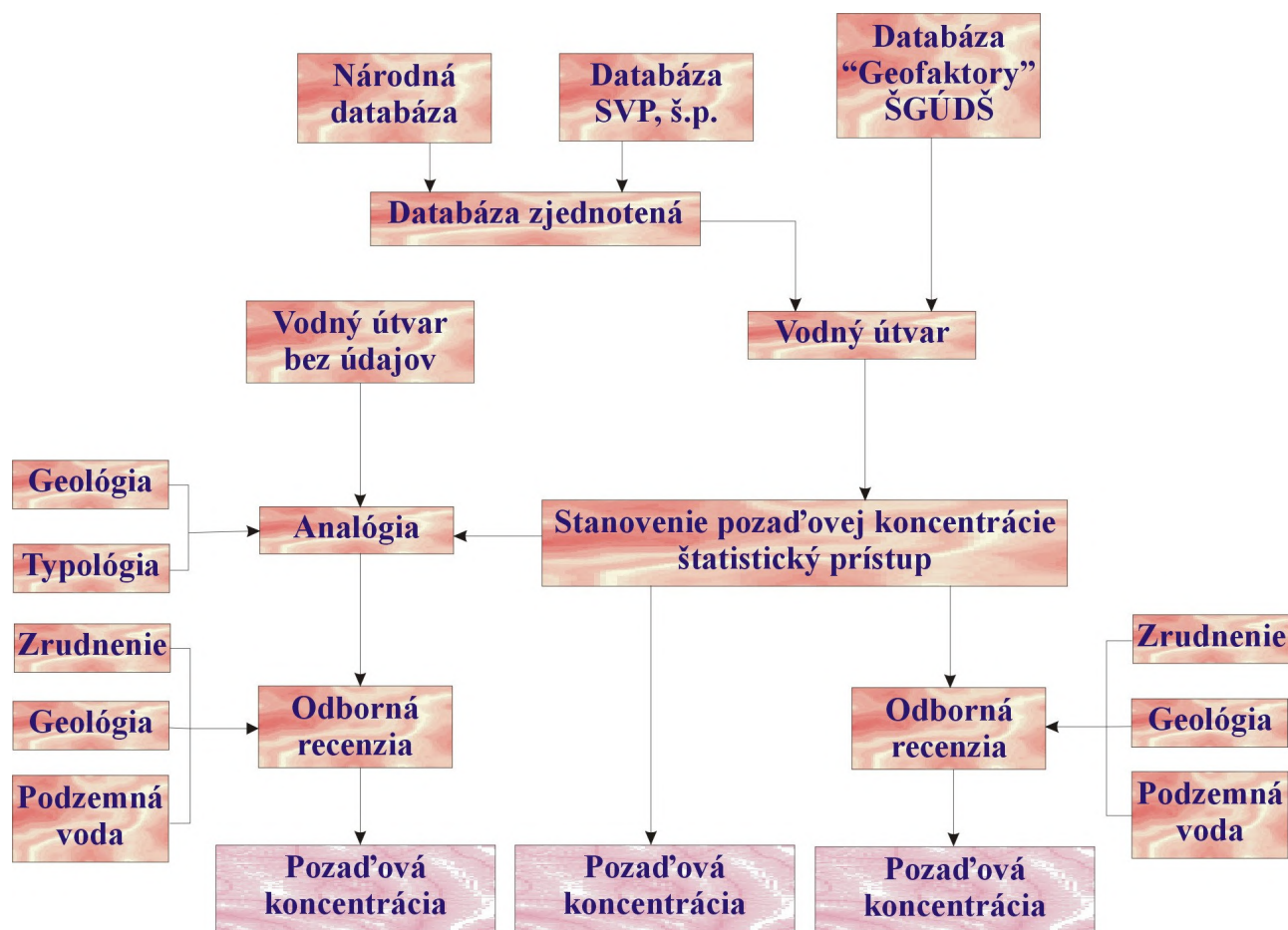
Komplexnosť prístupu spočíva najmä v kombinácii reálne vypočítan ch požadov ch koncentrácií s ďalšími priestorov mi informáciami rôzneho charakteru (kombinovan prístup). Okrem priestorovej informácie o vypočítan ch požadov ch hodnotách pre jednotlivé vodné útvary boli pri hodnotení využité najmä nasledovné priestorové informácie (tematické vrstvy):

- geologick podklad (obsah prvku vo vyčlenen ch litogeochemick ch typoch),
- v skyt mineralizovan ch zón a zrudnen ch oblastí (ak hodnoten prvok vystupoval v danej minerálnej asociácii ako hlavn), databáza háld, bansk ch diel a environmentálnych záťaží,
- chemické zloženie riečnych sedimentov Slovenska,
- chemické zloženie podzemn ch vôd Slovenska,
- hlavné, resp. čiastkové povodia Slovenska,
- typológia povrchov ch vôd, prípadne iné.

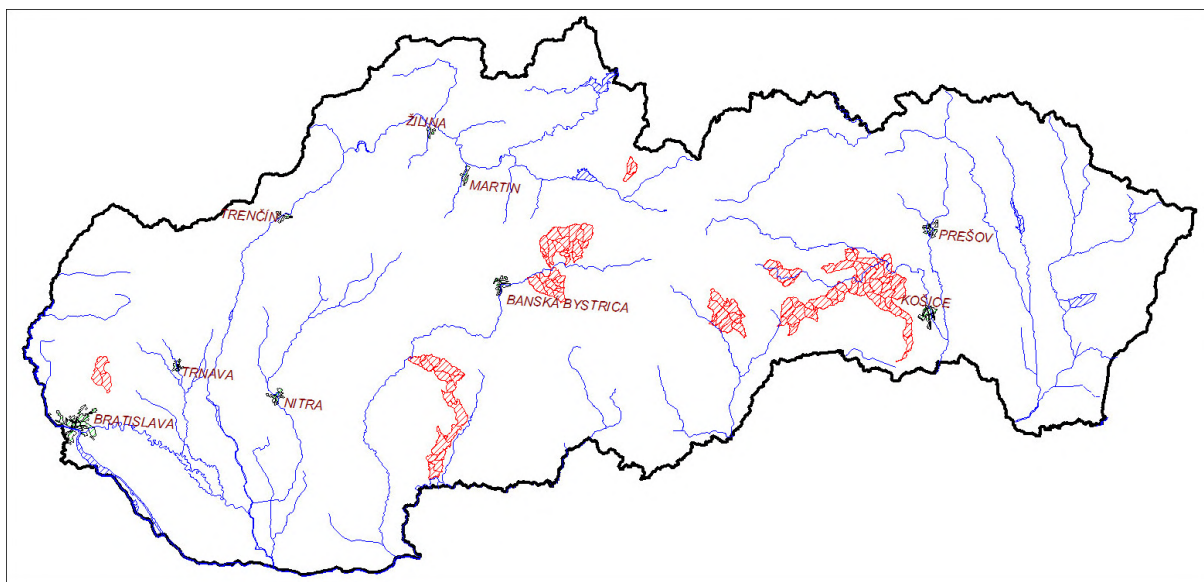
Pre vodné útvary bez vstupn ch údajov boli hodnoty požadov ch koncentrácií stanovené analógiou a odbornou recenziou (obr. 4.1).

V sledkom sú požadové koncentrácie ťažk ch kovov pre každ vyčlenen vodn útvar. Ich relevantnosť rozdelená do troch kategórií (obr. 4.1) v razne závisí od existujúcich vstupn ch informácií a ich reprodukovateľnosti, pričom reprodukovateľnosť v sledkov je značne ovplyvnená odberom vzoriek, použit mi analytick mi technikami (hlavne v oblasti hodnôt medze stanovenia), ich počtom a pre samotné stanovenie požadov ch koncentrácií reprezentatívnosťou základnej monitorovacej siete. Uvedené skutočnosti a neistoty vypl vajúce zo súčasn ch poznatkov o kvalite povrchov ch vôd predpokladajú v budúcnosti upresňovanie informácií a optimalizáciu reprezentatívnosti monitorovacej siete, analytick ch techník a ostatn ch relevantn ch informácií o tvorbe chemického zloženia prírodn ch vôd na Slovensku. Z v sledkov je zrejmé, že vzhľadom ku špecifick m prírodn m podmienkam Slovenska nie je aplikovanie jednej požadovej koncentrácie prvku pre všetky vodné útvary relevantné.

Obr. 4.1 Schéma stanovenia požadov ch koncentrácií



V sledné požad'ové koncentrácie a najmä distribúcia najvyšších obsahov všetk ch sledovan ch prvkov vo vodn ch útvaroch (obr. 3.19 až 3.28) nasvedčuje na v znamnú skutočnosť. Najvyššie obsahy požad'ov ch koncentrácií sú sústredené do oblastí, resp. vodn ch útvarov s v skytom mineralizovan ch zón a oblastí so zrudnením. V t chto oblastiach buď vplyvom najvyšších zastúpení prvku v litogeochemickom type, resp. jeho anomálnom v skyte v podobe mineralogického, alebo ložiskového v skytu prostredníctvom interakcie voda – hornina dochádza k produkcii zv šeneného obsahu prvku do povrchového toku. K tomuto efektu dochádza aj v prípade, ak aj nie je anomálny v skyt prvku na povrchu (väčšinou je povrchov prejav zrejme a zistiteľn v pôdnom profile a riečnom sedimente). V tomto prípade je do povrchového toku transportovan prostredníctvom podzemnej vody, ktorá je v kontakte s anomáliou a v miestnych erózných bázach je povrchov m tokom drénovaná. Sústredenie vodn ch útvarov s najvyššími požad'ov mi hodnotami všetk ch hodnoten ch prvkov dokumentuje schematická mapa distribúcie kumulovan ch najvyšších požad'ov ch koncentrácií viazan ch na mineralizované zóny a oblasti zrudnenia na obr. 4.2. Dôležitou skutočnosťou je tu však historická, prípadne súčasná banská činnosť, ktorá uvedené prejavy prakticky aktivuje a do istej miery stanovenie požad'ov ch koncentrácií komplikuje. Uveden problém je v práci riešen na základe separácie jednorázov ch odberov v profile povrchového toku, ktor je minimálne ovplyvnen banskou činnosťou pomocou databázy odkalísk, háld banského odpadu a štôlní s v tokom podzemnej vody.



Obr. 4.2 Schematická mapa distribúcie kumulovaných najvyšších pozadových koncentrácií

Obdobná situácia je aj v iných krajinách s výskytom ložísk nerastných surovín. Ako príklad môžeme uviesť Nemecko, kde Neitzel-Schneider-Schlumprecht (2002) situáciu komentujú a dávajú ju do súvisu s pozadovými hodnotami stanovenými podľa LAWA (1998). Uvedení autori charakterizujú oblasti Ore Mountains, Harz Mountains a Rhine Slate Mountains ako vodné útvary metalogenetické so zvýšenými pozadovými hodnotami pre kadmium, meď, ortuť, zinok, olovo a nikel. Porovnávajú obsahy týchto kovov ako v suspendovanej, tak aj vodnej fáze na základe hodnoty koncentrácie pri 50 percentile. Z porovnania jednoznačne vychádzajú hodnoty pozadia pre uvedené prvky v oboch stanovených formách vyššie (v niektorých prípadoch až rádovo), ako udáva LAWA (1998). Na záver autori upozorňujú na nevhodné používanie pozadových koncentrácií z LAWA (1998) v prípadoch metalogenetických vodných útvarov v Nemecku.

Podobná situácia je aj na Slovensku a určite v mnohých iných krajinách EÚ, preto na záver upozorňujeme na veľmi citlivú interpretáciu stanovených pozadových koncentrácií, ktorá si bude v budúcnosti žiadať ďalšie spresňovanie na základe nových údajov z monitoringu kvality povrchových vôd hlavne z antropogénne neovplyvnených vodných útvarov a sústredenie sa na hodnotenie „problémových oblastí“ (obr. 4.2).

Neistoty stanovenia pozadových koncentrácií:

- reprezentatívnosť monitorovacej siete vo vzťahu k vyčleneným vodným útvarom,
- použité analytické techniky v priebehu monitoringu v rokoch 1993 – 2007,
- neistoty databázy: prekrývanie databáz - rovnaké analýzy a rozdielne formáty databáz, v ktorých boli poskytnuté - odberové miesta neboli jednoznačne georeferencované - nejednotnosť NEC-ov,
- rozdielna úroveň pozadových koncentrácií odhadnutých z vodných útvarov s dátami a bez údajov,
- počet štatisticky spracovaných vstupných informácií po analýze a separácii zjednotenej databázy,
- v hodnotení nebolo uvažované s prietokom, ktorý má vplyv na obsah prvku v povrchovej vode. Výnimkou boli vodné útvary s dostatočným počtom údajov z monitoringu,

- vyčlenenie prispievajúcich plôch k vodným útvarom.

Odporúčania:

Pri akceptovaní neistôt stanovenia požadovaných koncentrácií vybraných ťažkých kovov v povrchových vodách odporúčame ďalšie aktivity sústrediť do nasledovných oblastí :

- Analytická chémia – aplikácia analytických techník a postupov pre znižovanie medze stanovenia a študovanie výsledkov a procesov pri membránovej filtrácii vzorky vody.
- Optimalizácia monitorovacej siete kvality povrchových vôd so zohľadnením výsledkov tejto práce, ktoré môžu slúžiť ako podklad a časť optimalizačných kritérií pre vytýčenie minimálne ovplyvnených (referenčných) vodných útvarov.
- Overenie stanovených požadovaných koncentrácií v oblastiach s výskytom mineralizovaných zón a oblastiach zrudnenia vytýčených na obr. 46.
- Stanovenie požadovaných koncentrácií makroprvkov v povrchovej vode a vyčlenenie základných chemických typov povrchovej vody.
- Citlivo prehodnotiť vzťah požadovaných koncentrácií k stanoveniu EQS pre kovy, ktoré nepatria medzi prioritné látky. Pri hodnotení je potrebné zohľadniť najmä odbornú stránku stanovenia týchto hodnôt, ktorá je odlišná. Stanovená požadovaná koncentrácia odráža horný koncentračný interval prvku v povrchovej vode generovaný z antropogénne minimálne ovplyvneného geologického prostredia (najmä horninovej matrice a pôdneho profilu) a EQS odráža koncentráciu, pri ktorej nedochádza k škodlivému efektu na najcitlivejšom prvku vodného ekosystému. Tieto hodnoty v podstate nemajú z hľadiska princípu ich stanovenia prakticky žiadny vzťah. Druhou otázkou, ktorú bude potrebné riešiť je vytvorenie odborného – administratívneho koncentračného limitu (limitu, štandardu) pre hodnotenie chemického a ekologického stavu povrchovej vody, kde limitujúcou hodnotou je práve EQS. Odlišnosť spočíva v odvodení týchto hodnôt a súvislosť v potrebe vytvoriť hodnotiace kritérium.

5. Literatúra

- AITCHISON, J. 1955: *On the distribution of a positive random variable having a discrete probability mass at the origin*. Journal of American Statistical Association 50 (272), s. 901-908.
- ALBANESE, S. – DE VIVO, B. – LIMA, A. – CICCHELLA, D. 2007: *Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy)*. Journal-of-Geochemical-Exploration. 2007; 93(1): 21-34.
- AMOROSI, A. – SAMMARTINO, I. 2007: *Influence of sediment provenance on background values of potentially toxic metals from near-surface sediments of Po coastal plain (Italy)*. International-Journal-of-Earth-Sciences. 2007; 96(2): 389-396.
- ANONYM, 2006: *Smernica Európskeho parlamentu a Rady 2006/118/ES z 12. decembra 2006 o ochrane podzemných vôd pred znečistením a zhoršením kvality*. Úradný vestník Európskych spoločenstiev, Brusel. L372/19- L372/31.
- ANONYM, 2000: *Smernica 2000/60/ES Európskeho parlamentu a Rady z 23. októbra 2000 ustanovujúca rámec pôsobnosti spoločenstva v oblasti vodnej politiky*. Úradný vestník Európskych spoločenstiev, Brusel. s. 275-346.
- BANKS, D. – REIMANN, C. – ROYSET, O. – SKARPHAGEN, H. – SAETHER, O. M. 1995: *Natural concentrations of major and trace elements in some Norwegian bedrock groundwaters*. Applied-Geochemistry. 1995. 10(1), pp 1-16.
- BARNETT, V. – LEWIS, T. 1994: *Outliers in statistical data*. 3rd edition. New York – Wiley & Sons.
- BITYUKOVA, L. – SHOGENOVA, A. – BIRKE, M. 2000: *Urban geochemistry: A study of element distributions in the soils of Tallinn (Estonia)*. Environmental-Geochemistry-and-Health. 2000; 22(2): 173-193.
- BLASER, P. – ZIMMERMANN, S. – LUSTER, J. – SHOTYK, W. 2000: *Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss forest soils*. Science-of-the-Total-Environment. 2000 APR 17; 249(1-3): 257-280.
- BOROVEC, Z. – TOLAR, V. – MRAZ, L. 1994: *The state of accumulation and source relations of Co, Ni, Cr, Be and Zn in silt-clay sediments of the Elbe River*. Geologica-Carpathica,-Clays. 1994. 1(1), pp 3-9.
- DE CAPITANI, L. – BASSO, D. – LACERENZA, S. 2000: *Distribution of heavy metals in the sediments of Iskenderun Bay (Turkey)*. Chemie-der-Erde. 2000; 60(3): 209-230.
- COBELO GARCIA, A. – PREGO, R. 2003: *Heavy metal sedimentary record in a Galician Ria (NW Spain): Background values and recent contamination*. Marine-Pollution-Bulletin. 2003; 46(10): 1253-1262.
- COSTA, A.T. – NALINI JR., H.A. – DE LENA, J.C. – FRIESE, K. – MAGES, M. 2003: *Surface water quality and sediment geochemistry in the Gualaxo do Norte basin, eastern Quadrilatero Ferífero, Minas Gerais, Brazil*. Environmental-Geology. 2003; 45(2): 226-235.
- CRECELIUS, E. – CULLINAN, V. 2000: *Development of a metals data analysis method for district-wide assessment of sediment contamination*. Special Publication - St. Johns River Water Management District. 2000.
- CROMMENTUIJN T. – POLDER, M. – SIJM, D. – DE BRUIJN, J. – VAN DE PLASSCHE, E. 2000: *Evaluation of the dutch environmental risk limits for metals by application of the added risk approach*. ENVIRON-TOXICOL-CHEM. Environmental-Toxicology-and-Chemistry. 2000; 19/6 (1692-1701).

- CROMMENTUIJN T. – SIJM D. – DE BRUIJN, J. – VAN DEN HOOP, M. – VAN LEEUWEN, K. – VAN DE PLASSCHE, E. 2001: *Maximum permissible and negligible concentrations for metals and metalloids in the Netherlands, taking into account background concentrations*. J-ENVIRON-MANAGE. Journal-of-Environmental-Management. 2001; 60/2 (121-143).
- ČURLÍK, J. – ŠEFČÍK, P. 1999: *Geochemick atlas Slovenskej republiky. Časť V:Pôdy*. Výskumný ústav pôdoznanectva a ochrany pôdy, Bratislava. 99 s.
- EC DG ENVIRONMENT 2003: *Agenda 4: Analysis and monitoring of priority substances. Background concentrations*. Brussels. 14 s.
- ECKSCHLAGER, K. – HORSÁK, I. – KODEJŠ, Z. 1980. *Vyhodnocování analytických v sledků*. SNTL, Alfa Praha, 1980, 224 strán
- Eurachem/CITAC Guide, Kvantifikácia neistôt v analytických meraniach, druhé prepracované vydanie Eurachem/CITAC, Eurachem-Slovakia, Bratislava marec 2000, 171 strán
- ERHARDT, W. – HÖPKER, K.A. – FISCHER, I. 1998: *Verfahren zur Bewertung von immisionsbedingten Stoffanreicherungen in standardisierten Graskulturen. V: Auswertung und Darstellung von Meßergebnissen aus Bioindikationsverfahren*. Z Umweltchem Ökotox 8. s. 237-240.
- FACCHINELLI, A. – SACCHI, E. – MALLIN, L. 2001: *Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils*. Environmental-Pollution. 2001; 114(3): 313-324.
- FÖRSTNER, U. – WITTMAN, G.T.W. 1979: *Metal Pollution in Aquatic Environment*. Spring Verlag, New York.
- FOX, J.S. – FOX, J.D. 2001: *Evaluation of variation in background concentrations of selected metals in soil based on parent geologic material*. Abstracts with Programs - Geological Society of America. 33; 6, Pages 187.
- FUKUE, M. – YANAI, M. – SATO, Y. – FUJIKAWA, T. – FURUKAWA, Y. – TANI, S. 2006: *Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments*. Journal-of-Hazardous-Materials. 2006 AUG 10; 136(1 SPEC. ISS.): 111-119.
- GALUSZKA, A. 2007a: *A review of geochemical background concepts and an example using data from Poland*. Environ Geol (2007) 52. s. 861–870.
- GALUSZKA, A. 2007b: *Different Approaches in Using and Understanding the Term “Geochemical Background” – Practical Implications for Environmental Studies*. Polish J. of Environ. Stud. Vol. 16, No. 3 (2007). s. 389-395.
- GRAHAM, A. – PARKER, R.L. 2003: *Vertical distribution of heavy metals in Springwood Lake sediments, Richmond, Indiana*. Abstracts with Programs - Geological Society of America. 35; 6, Pages 144.
- HAGGARD, B.E. – MASONER, J.R. – BECKER, C.J. 2003: *Percentile distributions of median nitrite plus nitrate as nitrogen, total nitrogen, and total phosphorus concentrations in Oklahoma streams, 1973-2001*. Water-Resources Investigation Report 03-4084. US Geological Survey, US Agricultural Research Service. 23 s.
- HARVEY, C. – MACKAY, D. – WEBSTER, E. 2007. *Can the Unit World Model Concept Be Applied to Hazard Assessment of Both Organic Chemicals and Metal Ions?* Environmental Toxicology and Chemistry. 2007; 26 (10): 2129-2142.
- GUNTEN VON, H.R. – STURM, M. – MOSER, R.N. 1997: *200-year record of metals in lake sediments and natural background concentrations*. ENVIRON-SCI-TECHNOL. Environmental-Science-and-Technology. 31/8 (2193-2197).

- HALAMIC, J. – GALOVIC, L. – SPARICA, M. 2003: *Heavy metal (As, Cd, Cu, Hg, Pb and Zn) distribution in topsoil developed on alluvial sediments of the Drava and Sava Rivers in NW Croatia*. Geologia Croatica. 56; 2, Pages 215-232. 2003.
- HAMPEL, F.R. – RONCHETTI, E.M. – ROUSSEEUW, P.J. – STAHEL, W. 1986: *Robust statistics. The approach based on influence functions*. New York, John Wiley & Sons.
- HELLMANN, H. 2001: *Definitions of background-concentrations - An overview*. Acta-Hydrochimica-et-Hydrobiologica. 2001; 29(6-7): 391-398.
- HELSEL, D.R. – HIRSCH, R.M. 1992: *Statistical methods in water resources*. Elsevier publ., U.S. Geol. Survey, Water Resources Division Reston, Virginia 22092. 522 s.
- HINDEL, R. – SCHALICH, J. – DE-VOS, W. – EBBING, J. – SWENNEN, R. – VAN-KEER, I. 1996: *Vertical distribution of elements in overbank sediment profiles from Belgium, Germany and the Netherlands*. Journal-of-Geochemical-Exploration. 1996. 56/2, 105-122.
- HORCKMANS, L. – SWENNEN, R. – DECKERS, J. – MAQUIL, R. 2005: *Local background concentrations of trace elements in soils; a case study in the Grand Duchy of Luxembourg*. Catena (Giessen). 59; 3, Pages 279-304.
- HOUGH, B.G. – ROMANEK, CH.S. – VYAS, V.M. – KOSSON, D.S. 2003: *A background soils geochemistry database for the SRS*. Abstracts with Programs - Geological Society of America. 35; 1, Pages 10.
- HUCKABEE, J.W. – HILDEBRAND, S.G. 1974: *Background concentrations of mercury and methylmercury in unpolluted freshwater environments*. Congreso Internacional del Mercurio, [Trabajos]. 1, Vol. 2, Pages 219-223.
- CHENG, Z.Z. – XIE, X.J. 2006: *Influence of variation in element background values in rocks on metallogenic prognosis in geochemical maps*. Geology-in-China. 2006; 33(2): 416-417.
- CHERMAK, J.A. – RUNNELLS, D.D. – ESPOSITO, K.J. – KEITH, D.C. – HANNULA, S.R. 1998: *Methodology for determining natural background chemistry at a former mining site, Iron Mountain, California*. Abstracts with Programs - Geological Society of America. 30; 7, Pages 79.
- JUAN-LI – YANYU-WU 1991: *Historical changes of soil metal background values in select areas of China*. Water,-Air,-and-Soil-Pollution. 1991. 57-58, pp 755-761.
- ISO 11843-1:1997 a ISO 11843-1:1997/Cor 1:2003 Capability of Detection - Part 1: Terms and Definitions.
- ISO 11843-2:2000 a ISO 11843-2:2000/Cor 1:2007 Capability of Detection - Part 2: Methodology in the Linear Calibration Case.
- ISO 11843-3:2003 Capability of Detection - Part 3: Methodology for Determination of the Critical Value for the Response Variable When No Calibration Data Are Used.
- ISO 11843-4:2003 Capability of Detection - Part 4: Methodology for Comparing the Minimum Detectable Value with a Given Value.
- ISO/IEC Guide 99:2007 International Vocabulary of Metrology - Basic and General Concepts and Associated Terms (VIM).
- ISO/IEC NP Guide 98-3 Uncertainty of Measurement - Part 3: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM:1995) – v pr prave.
- ISO/IEC Guide 98:1995 Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)
- ISO/IEC D Guide 98-1 Uncertainty of Measurement - Part 1: Introduction to the Expression of Uncertainty in Measurement – v pr prave.

ISO/TR 22971:2005 Accuracy (Trueness and Precision) of Measurement Methods and Results - Practical Guidance for the Use of ISO 5725-2:1994 in Designing, Implementing and Statistically Analysing Interlaboratory Repeatability and Reproducibility Results.

ISO/WD 11352 Water Quality - Determination of Measurement Uncertainty Based on Validation

JURGENSEN, C. – TORNBORG, N.H. 2000: *The effect of riverine nitrate loads on winter concentrations in the Great Belt, Denmark*. Nordic-Hydrology. 2000; 31(3): 229-244.

KELLY, W.R. – PANNO, S.V. – MARTINSEK, A.T. – HACKLEY, K.C. 2005: *Estimating background and threshold nitrate concentrations in a karst aquifer using probability graphs*. Abstracts with Programs - Geological Society of America. 37; 7, Pages 325-326.

KUNKEL, R. – BERTHOLD, G. – BLUM, A. – ELSASS, P. – FRITSCH, J.G.C – WENDLAND, F. – WOLTER, R. 2006: *Assessment of natural background levels and threshold values for groundwater bodies in the Upper Rhine Valley (France and Germany)*. Geophysical Research Abstract, Vol. 8.

LAWA, 1998: Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland – chemische Gewässergüteklassifikation, LAWA (Hrsg.), Kulturbuchverlag Berlin GmbH, Berlin, s. 35

LEDIN, A. – PETTERSSON, C. – ALLARD, B. – AASTRUP, M. 1989: *Background concentration ranges of heavy metals in Swedish groundwaters from crystalline rocks: a review*. Water,-Air,-and-Soil-Pollution. 1989. 47(3-4), pp 419-426.

LEE, L. – GOLDBERGER, M.B. 2000: *The effect of MVT mineralization on the background concentrations of dissolved metals in groundwater of the Ozark Plateaus region, USA*. Abstracts with Programs - Geological Society of America. 32; 7, Pages 340. 2000.

LEE, L.M. – HERBERT, B.E. 2001: *A GIS survey of arsenic and other trace metals in groundwater resources of Texas*. Abstracts with Programs - Geological Society of America. 33; 6, Pages 53.

LIMA, A. – DE VIVO, B. – CICHELLA, D. – CORTINI, M. – ALBANESE, S. 2003: *Multifractal IDW interpolation and fractal filtering method in environmental studies: An application on regional stream sediments of (Italy), Campania region*. Applied-Geochemistry. 2003; 18(12): 1853-1865.

LI-TINGFANG 1988: *Geochemical process affecting the soil background values of elements in Beijing area*. China Environmental Science Press. Beijing, China. 1988.

LOMBARD, M. – DE-BRUIN, D. – ELSENBROEK, J.H. 1999: *High-density regional geochemical mapping of soils and stream sediments in South Africa*. Journal-of-Geochemical-Exploration. 1999; 66(1-2): 145-149

LONGMIRE, P.A. – McDONALD, E.V. – RENEAU, S.L. – RYTI, R.T. 1997: *Natural background geochemistry and statistical analysis of selected soil profiles, Los Alamos, New Mexico*. Abstracts with Programs - Geological Society of America. 29; 6, Pages 434-435. 1997.

LYSIK-PASTUSZAK, E. – DRGAS, N. 2002: *Background/reference values and environmental quality criteria as applied to the southern Baltic*. Oceanological-Studies. 2002; 31(1-2): 99-106.

MANNIO, J. – JÄRVINEN, O. – TUOMINEN, R. – VERTA, M. 1995: *Survey of trace elements in lake waters of Finnish Lapland using the ICP-MS technique*. Science-of-the-Total-Environment. 1995. 160-161, pp 433-439.

MARSINA, K. – BODIŠ, D. – HAVRILA, M. – JANÁK, M. – KÁČER, Š. – KOHÚT, M. – LEXA, J. – RAPANT, S. – VOZÁROVÁ, A. 1999: *Geochemický atlas Slovenskej republiky*. Geologická služba Slovenskej republiky Bratislava. 135 s.

MATSCHULLAT, J. – OTTENSTEIN, R. – REIMANN, C. 2000: *Geochemical background - Can we calculate it?* Environmental-Geology. 2000; 39(9): 990-1000.

- MIDDELKOOP, H. 2000: *Heavy-metal pollution of the river Rhine and Meuse floodplains in the Netherlands*. Geologie-en-Mijnbouw/Netherlands-Journal-of-Geosciences. 2000; 79(4): 411-428.
- MOON, J.W. – MOON, H.S. – WOO, N.C. – HAHN, J.S. – WON, J.S. – SONG, Y. – LIN, X. – ZHAO, Y. 2000: *Evaluation of heavy metal contamination and implication of multiple sources from Hunchun basin, northeastern China*. Environmental-Geology. 2000; 39(9): 1039-1052.
- MÜLLER, D. – FOUILLAC, A.M. – HART, A. – QUEVAUVILLER, PH. 2006: *BRIDGE – Background Criteria for the Identification of Groundwater Threshold Values*. European Groundwater Conference 2006 – Presentation Abstract – Chapter 1.3.4. s. 88-93
- NARDINI, R. – LOGAN, W.S. 1999: *Geospatial and statistical relationships between geology, land use and water quality in Loudoun Co., a fast-developing county in northern Virginia*. Abstracts with Programs - Geological Society of America. 31; 7, Pages 157.
- NEITZEL, P., L. – SCHNEIDER, P. – SCHLUMPRECHT, H. 2002: Physico-chemical surface water conditions of catchments with metallogenic origin: A contribution to the establishment of AEC Water Framework Directive 2000/60/EG in Germany. In: Merkel, J., B. – Planer, F. – Wolkersdorfer, Ch. 2002: *Uranium in Aquatic Environment*. Springer
- OEVER VAN DEN, F. 2000: *Aruba - A geochemical baseline study*. Geologie-en-Mijnbouw/Netherlands-Journal-of-Geosciences. 2000; 79(4): 467-477.
- OSADA, K. – LANGWAY-JR., C. C. 1993: *Background levels of formate and other ions in ice cores from inland Greenland*. Geophysical-Research-Letters. 1993. 20(23), pp 2647-2650.
- PAAL, L. – TOOMPUU, A. – LODE, E. 1989: *Probabilistic model for water quality prediction and estimation*. River basin management - V. Proc. IAWPRC conference, Rovaniemi, 1989. (Pergamon, for IAWPRC; Advances in Water Pollution Control, 9), 1989, pp 125-132.
- PANAHI, A. – CHENG, Q. – BONHAM, C. – GRAEME, F. 2004: *Modelling lake sediment geochemical distribution using principal component, indicator kriging and multifractal power-spectrum analysis; a case study from Gowganda, Ontario*. Geochemistry - Exploration, Environment, Analysis. 4; 1, Pages 59-70.
- PETERSEN, S.W. – HOOVER, J.D. – MCKINLEY, J.P. 1997: *Determination and use of groundwater background chemistry in the Pasco Basin, south-central Washington*. Abstracts with Programs - Geological Society of America. 29; 6, Pages 435. 1997.
- POINT, D. – ALONSO, J.I.G. – DAVIS, W.C. – CHRISTOPHER, S.J. – GUICHARD, A. – DONARD, O.F.X. – BECKER, P.R. – TURK, G.C. – WISE, S. A. 2008: *Consideration and Influence of Complexed Forms of Mercury Species on the Reactivity Patterns Determined by Speciated Isotope Dilution Model Approaches: A Case for Natural Biological Reference Materials*. J. Anal. At. Spectrom. 2008; 23: 385- 396.
- RANTITSCH, G. 2000: *Application of fuzzy clusters to quantify lithological background concentrations in stream-sediment geochemistry*. Journal-of-Geochemical-Exploration. 2000; 71(1): 73-82.
- RAZOWSKA, L. 2000: *Hydrochemical changes in the area of flooded iron mines in the Czystochowa region*. Biuletyn-Panstwowego-Instytutu-Geologicznego. 2000; -(390): 35-96.
- REIMANN, C. – FILZMOSER, P. – GARRETT, R.G. 2005: *Background and threshold: critical comparison of methods of determination*. Sci. Total Environ. 346, p. 1-16.
- ROCK, N.M.S. 1988: *Numerical geology*. In: Bhattacharji, S., Friedman, G.M., Neugebauer, H.J., Seilacher, A. (Eds). Lecture notes in earth sciences, v. 18. 427 s.
- ROYSTON, A.B. 1992: *Approximating the Shapiro – Wilk W test for non-normality*. Statistics and Computing, v. 2. s. 117-119.

- RODRIGUEZ, J.G. – TUEROS, I. – BORJA, A. – BELZUNCE, M.J. – FRANCO, J. – SOLAUN, O. – VALENCIA, V. – ZUAZO, A. 2006: *Analyses of platinum group elements in mosses as indicators of road traffic emissions in Austria*. Atmospheric-Environment. 2006; 40(40): 7720-7732.
- RUBIO, B. – NOMBELA, M.A. – VILAS, F. 2000: *Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): An assessment of metal pollution*. Marine-Pollution-Bulletin. 2000; 40(11): 968-980.
- RUNNELLS, D.D. – DUPON, D.P. – JONES, R.L. – CLINE, D.J. 1997: *Determination of natural background concentrations in water at mining, milling, and smelting sites*. Proceedings of the .. International Conference on Tailings and Mine Waste. 4; Pages 471-478. 1997.
- RYABININ, A.I. – ANDRYUSHCHENKO, V.F. – KONOVALENKO, N.A. – SAVINA, L.V. – SHIBAYEVA, S.A. 1996: *Strontium-90: the background concentration of some of its chemical analogues, natural radionuclides, and strontium in the Dnieper liman bottom sediments*. Physical-Oceanography. 1996. 7/3, 209-216.
- SANDLER, A – BRENNER, I.B. – HALICZ, L. 1988: *Trace element distribution in waters of the northern catchment area of Lake Kinneret, northern Israel*. Environmental Geology and Water Sciences. 11; 1(Part I), Pages 35-44.
- SANEI, H. – GOODARZI, F. – HILTS, S. 2007: *Site-specific natural background concentrations of metals in topsoil from the Trail region, British Columbia, Canada*. Geochemistry - Exploration, Environment, Analysis. 7; 1, Pages 41-47.
- SHEARMAN, A. 2008. *Správa o validácii metódy NRL/SK-VAL1/08. Stanovenie ortuti (Hg) atómovou fluorescenčnou spektrometriou v spojení s technikou studen ch pár (CV-AFS) podľa NRL/SK-ŠOP/7 a NRL/SK-PP/5*. Marec 2008, VÚVH Bratislava. 34 strán.
- SHOTYK, W. 1996: *Natural and anthropogenic enrichments of As, Cu, Pb, Sb, and Zn in ombrotrophic versus minerotrophic peat bog profiles, Jura Mountains, Switzerland*. Water,-Air,-and-Soil-Pollution. 1996. 90/3-4, 375-405.
- SIEGEL, F.R. – KRAVITZ, J.H. 2001: *Natural background levels of heavy metals and associated elements in trough sediments, Kara Sea, Arctic Ocean*. Abstracts with Programs - Geological Society of America. 33; 6, Pages 235. 2001.
- STN EN ISO/IEC 17025:2005 Všeobecné požiadavky na kompetentnosť skúšobných a kalibračných laboratórií .
- STN EN ISO 5961: 1998 Kvalita vody. Stanovenie kadmia atómovou absorpčnou spektrometriou.
- STN EN ISO 15586: 2004 Kvalita vody. Stanovenie stopových prvkov atómovou absorpčnou spektrometriou s grafitovou pieckou.
- STN EN ISO 11885: 2000 Kvalita vody. Stanovenie 33 prvkov atómovou emisnou spektroskopiou s indukčne viazanou plazmou.
- STN EN ISO 17294-2: 2005 Kvalita vody. Použitie hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS). Časť 2: Stanovenie 62 prvkov.
- STN EN 12338: 2000 Kvalita vody. Stanovenie ortuti. Metódy obohatenia amalgamáciou.
- STN EN 13506: 2003 Kvalita vody. Stanovenie ortuti atómovou fluorescenčnou spektrometriou.
- STN EN 1483: 2007 Kvalita vody. Stanovenie ortuti. Metóda s použitím atómovej absorpčnej spektrometrie.
- STN EN ISO 11969: 1999 Kvalita vody. Stanovenie arzenu. Metóda atómovej absorpčnej spektrometrie (hydridový postup).

STN EN 26595: 1998 Kvalita vody. Stanovenie celkového arzenu. Spektrofotometrická metóda s dietylditiokarbamátom strieborným.

STN ISO 10566: 1997 Kvalita vody. Stanovenie hliníka. Spektrometrická metóda s pyrokatecholovou fialovou.

SUTHERLAND, R.A. – TOLOSA, C.A. – TACK, F.M.G. – VERLOO, M.G. 2000: *Characterization of selected element concentrations and enrichment ratios in background and anthropogenically impacted roadside areas*. Environmental-Geology. 2000; 39(9): 1039-1052.

SWENNEN, R. – VAN DER SLUYS, J. 1999: *Zn, Pb, Cu and As distribution patterns in overbank and medium-order stream sediment samples: Their use in exploration and environmental geochemistry*. Journal-of-Geochemical-Exploration. 1999; 65(1): 27-45.

SWENNEN, R. – VAN DER SLUYS, J. 2002: *Anthropogenic impact on sediment composition and geochemistry in vertical overbank profiles of river alluvium from Belgium and Luxembourg*. Journal of Geochemical Exploration. 75; 1-3, Pages 93-105. 2002.

TOMIYASU, T. – NAGANO, A. – YONEHARA, N. – SAKAMOTO, H. – RIFARDI, H. – OKI, K. – AKAGI, H. 2000: *Mercury contamination in the Yatsushiro Sea, south-western Japan: Spatial variations of mercury in sediment*. Science-of-the-Total-Environment. 2000 AUG 10; 257(2-3): 121-132.

TUKEY, J.W. 1977: *Exploratory data analysis*. Addison-Wesley; Reading.

TWARAKAVI, N.K.C. – KALUARACHCHI, J.J. 2006: *Arsenic in the shallow ground waters of conterminous United States: Assessment, health risks, and costs for MCL compliance*. Journal-of-the-American-Water-Resources-Association. 2006; 42(2): 275-294.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1998: National water quality inventory-1998. Report to Congress: Office of Water.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1992: *Supplemental guidance to RAGS: Calculating the concentration term*. Publication 9285.7-081. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2000: *Guidance for data quality assessment: practical methods for data analysis, EPA QA/G-9, QA00 Version*. Quality Assurance Management Staff, Washington, DC. EPA 600/R-96/084.

VALLELONGA, P. – VAN DE VELDE, K. – CANDELONE, J.P. – MORGAN, V.I. – BOUTRON, C.F. – ROSMAN, K.J.R. 2002: *The lead pollution history of Law Dome, Antarctica, from isotopic measurements on ice cores; 1500 AD to 1989 AD*. Earth and Planetary Science Letters. 204; 1-2, Pages 291-306.

VAREKAMP, J.C. – BUCHHOLTZ TEN BRINK, M.R. – MECRAY, E.L. – KREULEN, B. 2000: *Mercury in Long Island Sound sediments*. Journal-of-Coastal-Research. 2000; 16(3): 613-626.

WANG, X.S. – QIN, Y. 2007: *Some characteristics of the distribution of heavy metals in urban topsoil of Xuzhou, China*. Environmental-Geochemistry-and-Health. 2007; 29(1): 11-19.

WILANDER, A. 1994: *Estimation of background sulphate concentrations in natural surface waters in Sweden*. WATER-AIR-SOIL-POLLUT. 75/3-4 (371-387).

www.chemometry.com/Research/LOD.html#Stage#Stage

Zborník zo seminára Čo nového v neistotách, STU Bratislava, 2005, 30 strán.

ZECHMEISTER, H.G. – HAGENDORFER, H. – HOHENWALLNER, D. – HANUS ILLNAR, A. – RISS, A. 2006: *Analyses of platinum group elements in mosses as indicators of road traffic emissions in Austria*. Atmospheric-Environment. 2006; 40(40): 7720-7732.

ZERLING, L. – HANISCH, C. – JUNGE, F.W. – MULLER, A. 2004: *Heavy metals in Saale sediments - Changes in the contamination since 1991*. Acta-Hydrochimica-et-Hydrobiologica. 2004; 31(4-5): 368-377.

ZHANG-LICHENG – ZHOU-KEZHUN 1992: *Background values of trace elements in the source area of the Yangtze River*. Science-of-the-Total-Environment. 1992. 125, pp 391-404.

ZHULIDOV, A.V. – HEADLEY, J.V. – ROBARTS, R.D. – NIKANOROV, A.M. – ISCHENKO, A.A. – CHAMP, M.A. 1997: *Concentrations of Cd, Pb, Zn and Cu in pristine wetlands of the Russian Arctic*. MAR-POLLUT-BULL. Marine-Pollution-Bulletin. 1997; 35/7-12 (242-251).

ZOBER, S. – MAGNUSZEWSKI, A. 1999: *Wyszogrod Island (Vistula River, Poland) sediments: Hydrological explanation of heavy metal concentrations*. Journal-of-Geochemical-Exploration. 1999; 64(1-3): 35-45.