

Charakteristika geogénneho a antropogénneho pôvodu potenciálne toxických stopových prvkov vo vybratých riečnych sedimentoch Slovenska na základe geochemického a mineralogického hodnotenia

ALEXANDRA PAŽICKÁ^{1,2}, JANA BRČEKOVÁ², TOMÁŠ KLIMKO³, LUBOMÍR JURKOVIČ²,
KATARÍNA PETKOVÁ², JOZEF KORDÍK¹ a IGOR SLANINKA¹

¹Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava

²Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

³VŠB – Technická univerzita Ostrava, Hornícko-geologická fakulta, Institut environmentálního inženýrství, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

Characteristics of geogenic and anthropogenic sources of potentially toxic trace elements in selected stream sediments of Slovakia based on geochemical and mineralogical evaluation

Chemical analyses of the Malý Dunaj-Kolárovo, Hron-Sliach, and Nitra-Chalmová stream sediments showed higher content of selected potentially toxic trace elements (PTTE, As, Sb, Hg, Cu, Pb) in comparison with the background concentrations. X-ray diffraction analyses and ore microscopy were used to evaluate the mineralogical composition of sampled stream sediments. A 4-hour 1M HCl extraction was used to identify the mobile fraction of selected potentially toxic trace elements. These methods allowed to determine the origin (geogenic vs. anthropogenic) of these elements. The results show that Malý Dunaj sediments are mostly affected by the anthropogenic sources of contamination – agriculture, viticulture, and industry within the watershed. Stream sediments of the Hron river are greatly influenced by the source area geological setting (Neogene volcanics, deposits in the Low Tatra Mts.). Anthropogenic inputs are also present, especially for Hg (paper mills in Brezno and Harmanec municipalities). Heavy minerals identified in Nitra-Chalmová suggest naturally higher concentrations of Cu and Pb. Significant As and Hg contamination is caused mainly by the human activities. The main sources of As seem to be the coal ash impoundments in Zemianske Kostolany and Chalmová, important Hg source is derived from the Novácke chemické závody, Comp.

Key words: stream sediments, Malý Dunaj, Hron, Nitra, potentially toxic trace elements

Úvod

Riečne sedimenty z geochemického hľadiska predstavujú najmenejšiu časť aktívnych sedimentov s tesným kontaktom s vodou povrchového toku. Svojím zložením reprezentujú častice z hornín alebo biologických materiálov znosovej oblasti (Bodiš a Rapant, 1998). Keďže ako jemnozrnný materiál dobre adsorbujú látky, predstavujú z hľadiska hodnotenia životného prostredia dôležité médium, ktoré odráža informáciu (časovo stabilnejšiu ako samotná voda) o stave okolitého vodného, geologického a pôdneho prostredia, resp. o jeho antropogénnom znečistení.

Za bežných podmienok dochádza v sedimentoch povrchových tokov k akumulácii potenciálne toxických stopových prvkov (PTSP), avšak pri zmene podmienok geochemického prostredia môže dôjsť k ich spätnému uvoľňovaniu do roztoku (Rauret, 1997). Sediment so zvýšeným obsahom PTSP sa tak stáva zdrojom znečistenia a predstavuje potenciálne riziko pre ostatné zložky životného prostredia.

PTSP sú prvky geogénneho alebo antropogénneho pôvodu, ktoré môžu mať od určitej koncentrácie toxické účinky na živé organizmy, sú za určitých podmienok mobilné, môžu sa bioakumulovať a pretrvávajú v prostredí (Čurlik, 2011). Správanie jednotlivých stopových prvkov nie je v prostredí sedimentu rovnaké. Všeobecne pre väčšinu PTSP platí, že sa dobre adsorbujú na ílové minerály, ktoré sú charakteristické veľkým špecifickým povrchom, a teda aj sorpčnou kapacitou, niektoré PTSP (napr. Hg) preukazujú vysokú afinitu k organickej hmote (Alloway, 1990; Alloway a Ayres, 1993; Kabata-Pendias a Pendias, 2001).

Mobilita rizikových prvkov nezávisí len od faktorov prostredia, ale aj od formy, v akej sú v sedimentoch prítomné. Všeobecne PTSP geogénneho pôvodu prítomné v kryštálovej mriežke minerálov sú menej mobilné ako prvky sekundárne sorbované z vodného prostredia (Maiz et al., 1997; Li et al., 2001). Okrem celkového obsahu prvkov je preto dôležité poznať aj spôsob ich väzby v riečnom sedimente a mieru rizika ich uvoľnenia do vodného prostredia. Na tieto účely je nevyhnutné realizovať podrobný mineralogický výskum prítomných

pevných fáz a súčasne experimentálny geochemický výskum zameraný na definovanie miery mobilizácie PTSP z riečnych sedimentov.

Mineralogický výskum poskytuje dôležitý podklad k poznaniu charakteru riečného sedimentu. Vysoký podiel ťažkých minerálov v pevnej fáze riečného sedimentu umožňuje predpokladať, že vyšší obsah PTSP má prirodzený pôvod a vyskytuje sa v stabilnej forme s nižšou mierou mobilizácie. Takéto sedimenty predstavujú pre vodné prostredie nižšie riziko ako sedimenty s rovnakým obsahom PTSP, ktoré sú prítomné v adsorbovanej forme na pevné fázy sedimentu, a teda sa ľahšie spätne uvoľnia do vodného prostredia. Extrakčné experimenty v laboratórnych podmienkach imitujú zmenu podmienok v prostredí a pomáhajú predpovedať riziko mobilizácie PTSP z pevných fáz sedimentov (Quevauviller, 2002; Piatak et al., 2007).

Monitorovanie riečnych sedimentov v rámci Čiastkového monitorovacieho systému geologických faktorov (Kordík et al., 2011) preukázal na viacerých odberných miestach monitorovacej siete zvýšený obsah PTSP v porovnaní s fónovými hodnotami udávanými v Geochemickom atlase SR (Bodiš a Rapant, 1999), prípadne s nariadenými limitmi (MP SR, 1994). Z nich boli na účely ďalšieho výskumu vybrané tri lokality s rôznymi geologickými vlastnosťami znosovej oblasti a rôznym charakterom a stupňom antropogénneho zaťaženia vody povrchového toku. Ide o riečne sedimenty toku Malý Dunaj v Kolárovo, toku Hron v Sliaci a toku Nitra pod obcou Chalmová.

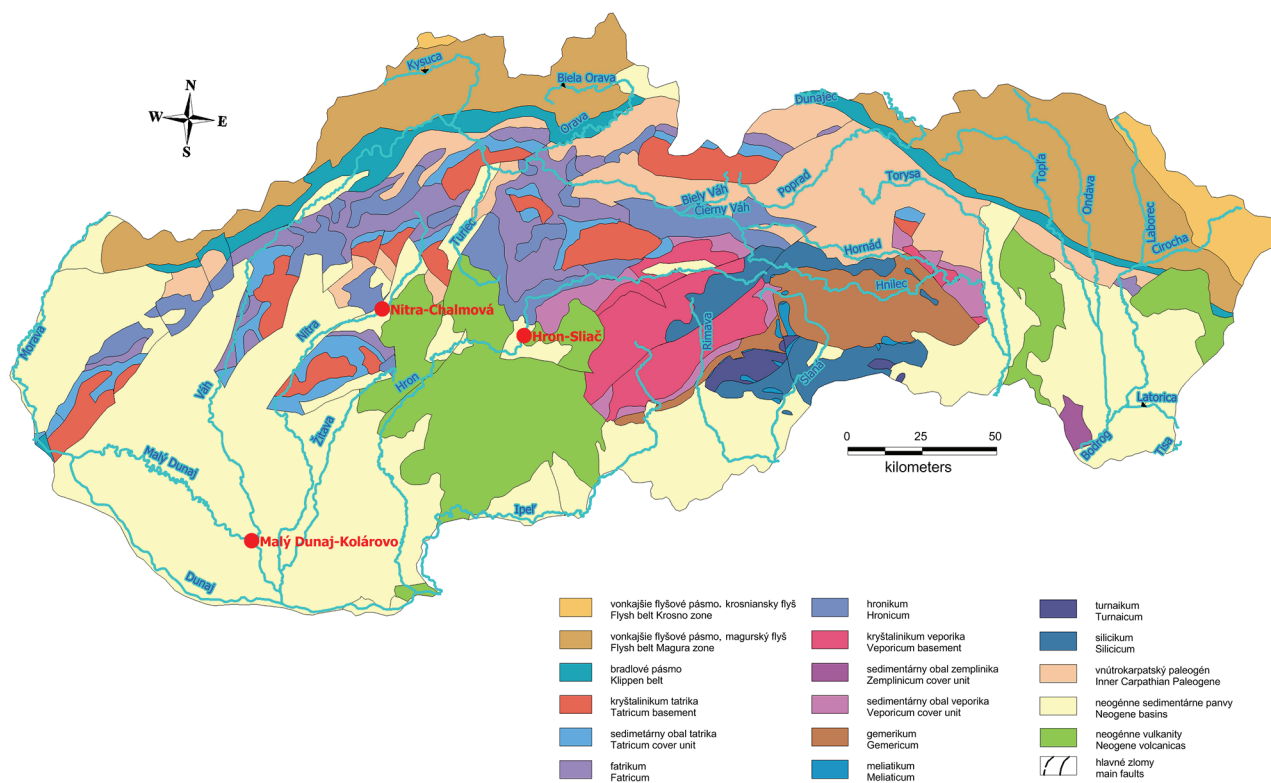
Cieľom práce je na základe geochemického a mineralogického zhodnotenia riečnych sedimentov vo vybraných modelových lokalitách charakterizovať geogénny, resp. antropogénny pôvod zvýšeného obsahu vybraných potenciálne toxických stopových prvkov (As, Sb, Hg, Cu, Pb).

Vybrané modelové lokality

Malý Dunaj-Kolárovo

Malý Dunaj sa od hlavného toku Dunaja oddeľuje v Bratislave. Preteká neogénnymi sedimentmi Podunajskej nížiny. Okrem dunajských vôd však odvádza aj vody z juhovýchodných svahov Malých Karpát, jeho najväčším prítokom je Čierna voda. Riečne sedimenty sú tak geogénne ovplyvnené aj horninami tohto jadrového pohoria a prípadným zrudnením v znosovej oblasti prítokov Malého Dunaja.

Antropogénne sú vody a riečne sedimenty Malého Dunaja ovplyvnené intenzívnou poľnohospodárskou činnosťou a vinohradníctvom – používaním hnojív a pesticídov (Đuričková et al., 2010). K významným zdrojom priemyselného znečistenia patria priemyselné odpadové vody z Peugeot Citroen Slovakia, s. r. o., Trnava (automobilové závody), Comax TT, a. s., v Trnave (výrobca plechových výliskov a špeciálneho náradia pre automobilový priemysel), Chemolac, a. s., Smolenice (výrobca náterových hmôt, lepidiel a riedidiel), Mraziarne,



Obr. 1. Schematická geologická mapa (1 : 5 000 000) s vyznačenými miestami odberu vzoriek.

Fig. 1. Schematic geological map (1 : 5 000 000) with locations of sampling sites.

a. s., Sládkovičovo, Enviral, a. s., Leopoldov (výrobca palivových liehovín) a mliekareň Euromilk, a. s., Veľký Meder. Kvalitatívne na vody a sedimenty vplývajú aj komunálne odpadové vody z ČOV miest Bratislava, Pezinok, Senec, Modra, Piešťany, Dunajská Streda a Šaľa (SHMÚ, 2009). Keďže ide o rameno Dunaja, treba brať do úvahy aj antropogénny vplyv z časti povodia Dunaja nad Bratislavou.

Hron-Sliač

Hron pramení nad obcou Telgárt. Z geogénneho hľadiska na mineralogické a chemické zloženie jeho sedimentov vplýva najmä geologická stavba Nízkych Tatier. Z pohľadu potenciálne toxických stopových prvkov prítomných v ťažkých mineráloch je to najmä Sb-Au zrudnenie v kryštaliniku, reprezentované ložiskom v Medzibrode (Chovan et al., 2010; Petrák et al., 2011), a Cu zrudnenie v okolí Starých Hôr a Španej doliny (Michňová a Ozdín, 2010; Števkó et al., 2013).

K antropogénnym znečisťovateľom Hrona patria najmä odpadové vody z výroby rafinovaných ropných produktov v podniku Petrochema, a. s., v Nemeckej, strojárska a papierenská výroba v Brezne a železiarne v Podbrezovej. Prítoky Hrona (Čierny Hron, Bystrická a Jaseniánsky potok) prinášajú odpadové vody zo zlievarní v Hronci. Prítok Bystrica prináša do Hrona priemyselné vody z Harmaneckých papierní. Okrem priemyselných zdrojov treba zohľadňovať aj odpadové vody z verejnej kanalizácie Banskej Bystrice (SHMÚ, 2009).

Nitra-Chalmová

Znosovou oblasťou horného toku Nitry sú Malá Fatra, Žiar, Strážovské vrchy a Vtáčnik, ktoré vplývajú na prirodzené zloženie riečnych sedimentov. V Handlovsko-nováckej panve (stredná časť Hornonitrianskej kotliny) sa nachádza najvýznamnejšie hnedouhoľné ložisko v Slovenskej republike. Uhlie z tejto oblasti je charakteristické vysokým obsahom arzenu (Špaldon a Turčániová, 1998). Do vôd Nitry sa však dostáva skôr antropogénnou cestou súvisiacou so spracovaním uhlia a odkaliskami s produktmi po spaľovaní. Ďalšou cestou šírenia arzenu sú emisie vznikajúce počas spaľovania uhlia v tepelnej elektrárni SE a ENO a v domácnostiach. Počas uplynulých desaťročí bol spadom kontaminovaný pôdny horizont. Povrchovými splachmi môže pôda so zvýšeným obsahom arzenu ďalej kontaminovať vody a sedimenty rieky Nitra v danej oblasti (Bodiš et al., 2006).

Ľudská činnosť v povodí rieky Nitra má výrazný vplyv na kvalitu jej vôd. Nitra sa radí medzi najviac znečistené rieky v strednej Európe (Jánová a Panenka, 2010). K najvýznamnejším zdrojom znečistenia horného úseku rieky Nitra patria Hornonitrianske bane Prievidza, a. s., bane v Handlovej a Novákoch, tepelná elektrárňa SE, a. s., ENO Zemianske Kostolany a odkaliská v Zemianskych Kostolanoch a Chalmovej (Jurkovič et al., 2008; Jurkovič et al., 2011; Peťková et al., 2011). Z iných odvetví sú to hlavne Novácke chemické závody, a. s., Nováky s výrobou

plastov a ťažkej chémie, v Bošanoch závod na spracovanie koží ZDA Holding Slovakia (Výboch a Földesová, 2003; SHMÚ, 2009).

Materiál a metódy

Vzorky z vybraných troch lokalít – Malý Dunaj-Kolárovo, Nitra-Chalmová a Hron-Sliač – boli odobraté v rámci monitoringu riečnych sedimentov ŠGÚDŠ za rok 2010 (Kordík et al., 2011). Odber jemnozrnného sedimentu bol realizovaný metódou tzv. zmesnej (asociačnej) vzorky pozdĺž brehu povrchového toku (zvyčajne do 20 m) do obalov z PVC materiálu (MŽP SR, 1999). Vzorka sedimentu rieky Malý Dunaj bola odobieraná v meste Kolárovo pod mostom spájajúcim Kolárovo s Dedinou Mládeže, pred sútokom Malého Dunaja s Váhom. Riečny sediment Nitry bol na účely tejto práce odobieraný pri obci Chalmová pod mostom na pravom brehu rieky.

Na účely stanovenia koncentrácie vybraných PTSP (As, Sb, Hg, Pb, Cu) boli vzorky sušené pri teplote do 35 °C, sitované (veľkosť oka 0,15 mm) a upravené bezoteroovou homogenizáciou na frakciu <0,063 mm. Príprava vzoriek a analytické práce boli realizované v akreditovanom laboratóriu GAL ŠGÚDŠ v Spišskej Novej Vsi. Prvky As, Sb a Hg boli stanovené metódou atómovej absorpčnej spektrometrie. Na stanovenie Cu a Pb bola použitá rtg. fluorescenčná spektrometria.

Na mineralogické účely (optická mikroskopia výbrusov v prechádzajúcom a odrazenom svetle a prášková rtg. difrakčná analýza) boli vzorky sitované pod frakciu 2 mm. Po oddelení časti presitovaného materiálu reprezentujúcej celohorninové vzorky boli zo zvyšného materiálu metódou šlichovania vo vode oddelené ťažké frakcie. Z ťažkých frakcií bola oddelená vzorka s hmotnosťou 1 g na vyhotovenie leštených výbrusov (Laboratorium prípravy horninových preparátov PriF UK, Peter Sečkář). Tie boli študované polarizačným mikroskopom v prechádzajúcom a odrazenom svetle (Olympus BX51, Katedra ložiskovej geológie, PriF UK, Bratislava).

Zvyšná časť obidvoch typov vzoriek (celohorninová vzorka a ťažká frakcia) bola následne achátovaná a zo získaných jemných frakcií boli vytvorené preparáty pre rtg. práškovú difrakčnú analýzu vzoriek. Rtg. prášková difrakčná analýza neorientovaných preparátov bola vykonaná na pracovisku VVC SOLIPHA, PriF UK na prístroji BRUKER D8 Advance v geometrii Theta-2 Theta s Cu antikatódou ($\lambda_{\alpha_1} = 1,54060 \text{ \AA}$), Ni K β filtrami a detektorom LynxEye, pri napätí 40 kV a prúde 40 mA. Krok zaznamenávania intenzity bol 0,01° 2 θ pri čase 1 s, meraný rozsah záznamu 4 – 94° 2 θ . Rtg. difrakčné záznamy boli najskôr vyhodnotené v programe DIFFRAC^{plus} EVA. Následne bola kvantitatívnou Rietveldovou metódou pomocou programu DIFFRAC^{plus} TOPAS vykonaná semikvantitatívna analýza.

Rtg. difrakčnej analýze orientovaných práškových preparátov predchádzala separácia ílovej frakcie opakovanou dekantáciou 100 g vzorky v sedimentačných valcoch. Následne boli sedimentáciou suspenzie ílu na podložné sklíčka zhotovené orientované preparáty.

Samotná prášková rtg. analýza ílovej frakcie bola vykonaná v laboratóriách Geologického ústavu SAV v Bratislave na difraktomere PHILLIPS PW 1710, pri použití $\text{CuK}\alpha$. Krok zaznamenávania intenzity bol $0,02^\circ$ 2 θ pri čase 2 s, meraný rozsah záznamu 2 – 49° 2 θ .

Na účely vykonania extrakcií boli vzorky sitované pod frakciu 1 mm. Na posúdenie mobility bola vybratá

Tab. 1
Chemická analýza riečnych sedimentov modelových lokalít
Chemical analysis of selected stream sediments

Lokalita	MD-K	H-S	N-Ch
Na (%)	0,57	1,14	0,85
K (%)	1,96	1,49	1,26
Mg (%)	1,98	2,3	1,29
Ca (%)	5,61	3,89	8,73
Fe (%)	4,16	3,36	2,99
Mn (%)	0,18	0,08	0,07
Al (%)	6,8	5,39	4,89
As ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	17,5	25,4	24,9
Cd ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0,5	0,2	<0,1
Co ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	13	14	10
Cr ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	99	55	45
Cu ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	61	102	23
Hg ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0,52	3,84	11,2
Ni ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	49	20	17
Pb ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	38	78	29
Sb ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	2,4	35,3	1,7
Se ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0,4	0,2	0,2
Zn ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	273	142	112

MD-K – Malý Dunaj-Kolárovo; H-S – Hron-Sliač; N-Ch – Nitra-Chalмовá

jednokroková extrakcia s použitím činidla 1M HCl s časom extrahovania 4 hodiny. Takáto extrakcia by mala zaručiť vylúhovanie prvkov zo všetkých kľúčových nestabilných foriem v sedimente, čiže mobilnej, karbonátovej, redukovateľnej, organickej a čiastočne sulfidickej (amorfné sulfidy) frakcie. Jednokroková extrakcia s použitím 1M HCl je časovo a finančne menej náročná a dosahuje porovnateľné výsledky ako BCR sekvenčná extrakcia (Agemian a Chau, 1976; McCready et al., 2003; Snape et al., 2004; Lerner et al., 2008). Na základe porovnania výsledkov extrakcií potenciálne kontaminovaných vzoriek s antropogénne priamo neovplyvnenými vzorkami rovnakého geologického a environmentálneho charakteru (Snape et al., 2004) by obsah vylúhovaných prvkov zo spomínaných frakcií mal reprezentovať antropogénny podiel PTSP v sedimente. Štúdia ukázala (Snape et al., 2004), že štvorhodinová extrakcia zamedzí vylúhovanie kovov prirodzeného geogénneho pôvodu.

Vo výluhoch bola v laboratóriách GAL ŠGÚDŠ v Spišskej Novej Vsi stanovená asociácia nasledujúcich prvkov: Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Sb, As.

Výsledky a diskusia

Obsah vybraných PTSP v hodnotených riečnych sedimentoch

V riečnych sedimentoch bola v rámci monitorovania riečnych sedimentov analyzovaná asociácia hlavných prvkov (Na, K, Mg, Ca, Fe a Mn) stanovených v %

Tab. 2
Minerálne zloženie riečnych sedimentov vybraných lokalít na základe semikvantitatívnej analýzy v programe DIFFRAC^{plus} TOPAS použitím Rietveldovej metódy (hm. %) Mineral composition of selected stream sediments according to semiquantitative analysis by DIFFRAC^{plus} TOPAS program using the Rietveld method (wt. %)

Minerál	Hron – celk. frakcia	Hron – šlich. frakcia	Malý Dunaj – celk. frakcia	Malý Dunaj – šlich. frakcia	Nitra – celk. frakcia	Nitra – šlich. frakcia
Chlorit (%)	2,57	0,64	1,94	2,65		1,97
Chamosit (%)	2,24	0,56	1,69	2,31		
Klinochlór (%)					1,12	
Kaolinit (%)			0,20			
Illit (%)			54,61		13,81	
Muskovit (%)	18,35	3,44	1,96	32,97		10,05
Albit (%)	14,76	8,49	15,79	40,82	29,37	26,18
Anortit (%)						5,62
Labradorit (%)					10,83	
Ortoklas (%)			2,41	6,50		4,48
Anortoklas (%)		1,87				
Haüyn (%)			0,44			
Kremeň (%)	44,86	50,89	19,88	13,93	43,68	42,55
Kalcit (%)			0,27	0,36		0,27
Dolomit (%)	16,65	6,57	0,21	0,29	0,25	4,69
Alunit (%)		0,52				1,60
Chalkopyrit (%)		0,10			0,95	0,43
Galenit (%)						0,27
Anglesit (%)						0,09
Klinocervantit (%)	0,55	0,09				
Rutil (%)		0,48				
Ilmenit (%)		26,35				
Magnetit (%)						1,81
Goethit (%)			0,60	0,17		

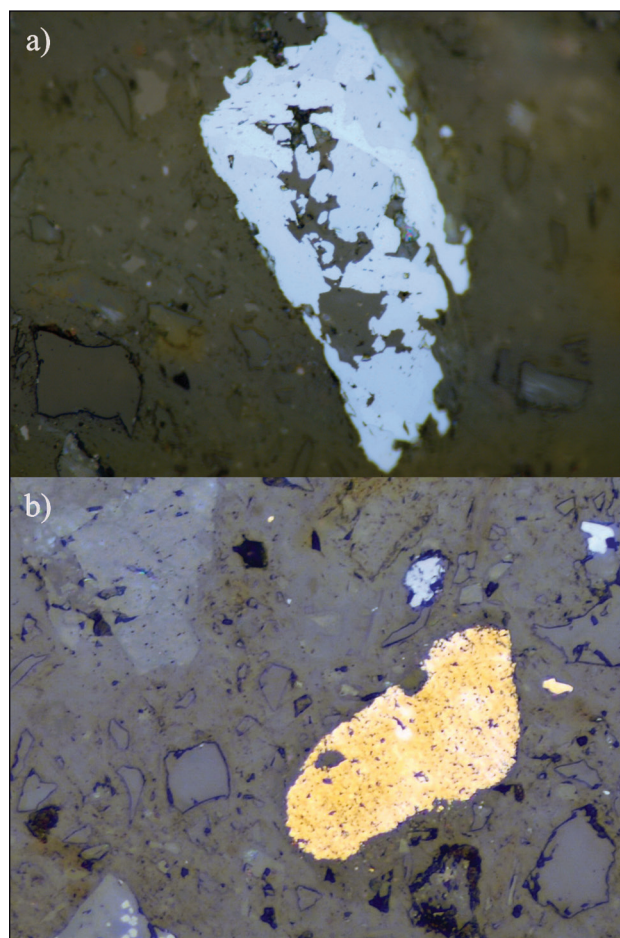
a stopových prvkov (Cr, Cu, Al, Zn, Hg, As, Cd, Ni, Se, Pb a Sb) v $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Výsledky chemickej analýzy riečnych sedimentov vybratých modelových lokalít (tab. 1) preukázali zvýšenú koncentráciu niektorých z hodnotených stopových prvkov (As, Sb, Hg, Cu, Pb) v porovnaní s fónovými hodnotami (Bodiš a Rapant, 1999) a s nariadenými limitmi (MP SR, 1994). Riečny sediment Malého Dunaja preukazuje najmenšie znečistenie z pohľadu obsahu PTSP. Prekročený bol iba limit A, a to pre prvky Hg a Cu. Vo vzorke Hron-Sliač boli prekročené limity kategórie B (indikujúce silné znečistenie) pre prvky Sb ($30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), Hg ($2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) a Cu ($100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). V lokalite Nitra-Chalmová prekročil obsah Hg dokonca limit kategórie C ($10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), ktorý predpokladá sanačný zásah (MP SR, 1994).

Minerálne zloženie riečnych sedimentov

Malý Dunaj-Kolárovo

Semikvantitatívne vyhodnotenie rtg. záznamov neorientovaných preparátov z celkovej frakcie sedimentu preukazuje výraznú prevahu ílových minerálov (58,4 hm. %, tab. 2). Rtg. difrakčná analýza orientovaných ílových preparátov potvrdzuje prítomnosť chloritu, illitu, kaolinitu, anortitu a expandujúcej fázy – ílov smektitovej skupiny (obr. 2). V značnej miere (okolo 20 hm. %) sú v sedimentoch Malého Dunaja zastúpené aj kremeň a živce pochádzajúce z granodioritov Malých Karpát, resp. prinesené vodami Dunaja. Príčinou zvýšenej koncentrácie Sb vo vzorke je Sb-Au zrudnenie v oblasti Perneka a Pezinka v Malých Karpatoch (Chovan et al., 1992; Jašová et al., 2010), aj keď jeho minerály neboli identifikované rtg. difrakčnou práškovou analýzou ani mikroskopiou. V celohorninovej aj ťažkej frakcii bol identifikovaný goethit. Antimón, ako aj ostatné hodnotené PTSP sa v sedimentoch Malého

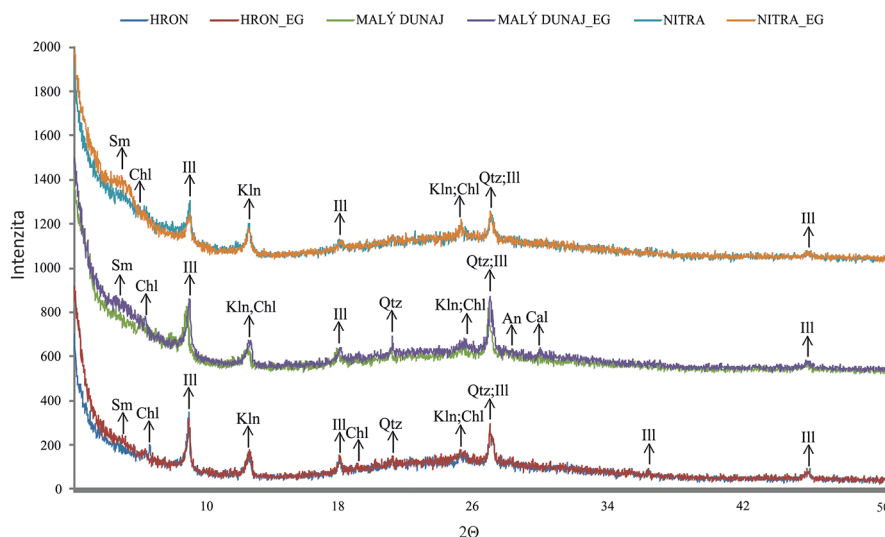


Obr. 3. Mikroskopická fotografia antimonitu (a) a chalkopyritu (b) identifikovaného vo vzorke riečneho sedimentu Hron-Sliač (odrazené svetlo, // nikoly).

Fig. 3. Stibnite (a) and chalcopyrite (b) identified in the Hron-Sliač stream sediment sample (in reflected light, // nicols).

Obr. 2. Záznam z rtg. práškovej difrakčnej analýzy orientovaných preparátov (Sm – smektit; Chl – chlorit; Ill – illit; Kln – kaolinit; An – anortit; Qtz – kremeň; Cal – kalcit).

Fig. 2. X-ray powder diffraction analysis of oriented samples (Sm – smectite; Chl – chlorite; Ill – illite; Kln – kaolinite; An – anorthite; Qtz – quartz; Cal – calcite).



Dunaja teda prednostne vyskytujú vo forme sorbovaných iónov na Fe-oxyhydroxidy a na ílové minerály.

Hron-Sliač

Riečne sedimenty v lokalite Hron-Sliač sú výrazne geogénne ovplyvnené geologickou stavbou stredoslovenských neovulkanitov (Pb) a Nízkych Tatier. Na základe vyhodnotenia rtg. záznamov neorientovaných preparátov prevláda v sedimente kremeň (vyše 50 hm. %). Významne zastúpené sú aj živce, karbonáty a sľudy (muskovit). Ílové minerály sú prítomné v minimálnom množstve (cca 5 hm. %; tab. 2). Ich prítomnosť dokazujú výsledky rtg. difrakčnej analýzy orientovaných preparátov, podľa ktorých boli, podobne ako v sedimentoch Malého Dunaja, prítomné íly skupiny chloritu, kaolinitu a illit. Zo všetkých troch modelových lokalít sledujeme v orientovanom preparáte Hron-Sliač najmenšiu zmenu medzi prírodným a nasýteným záznamom, napriek tomu je expandujúca fáza smektitických ílov pozorovateľná (obr. 2). Identifikované boli aj niektoré ťažké minerály, ako ilmenit, rutil, chalkopyrit a klinocervantit. Prítomnosť ilmenitu a chalkopyritu (obr. 3b) bola potvrdená aj mikroskopiou

vo vyzrazenom svetle. Vo výbruse boli okrem týchto minerálov určené aj pyrit, antimonit (obr. 3a), hematit a iné Fe-oxydy.

Zvýšený obsah PTSP (Sb, As, Cu, menej Hg) súvisí so zrudnením v kryštaliniku Nízkych Tatier a paleozoiku Starohorských vrchov. Sb-Au zrudnenie na ložisku Medzibrod s výskytom antimonitu a arzenopyritu predpokladá v riečnych sedimentoch predovšetkým zvýšené hodnoty Sb a As (Chovan et al., 2010; Petrák et al., 2011; Hiller et al., 2012). Zrudnenie v okolí Starých Hôr s výskytom napr. chalkopyritu, tetraedritu, tennantitu, sekundárnych minerálov medi (malachit, azurit, chalkofylit, a i.), arzenopyritu a iných predpokladá v riečnych sedimentoch geogénny, resp. vzhľadom na banskú činnosť geogénno-antropogénny pôvod Sb, As, ale predovšetkým Cu (Michňová a Ozdín, 2010; Števko et al., 2013). Prítomnosť minerálov s obsahom Hg nebola potvrdená ani mikroskopickým štúdiom výbrusu, ani rtg. difrakčnou analýzou ťažkej a celohorninovej frakcie, preto predpokladáme jej antropogénny pôvod v riečnom sedimente. Prispievateľom k zvýšenému obsahu Hg patria napr. papierne Harmanec (SHMÚ, 2009).

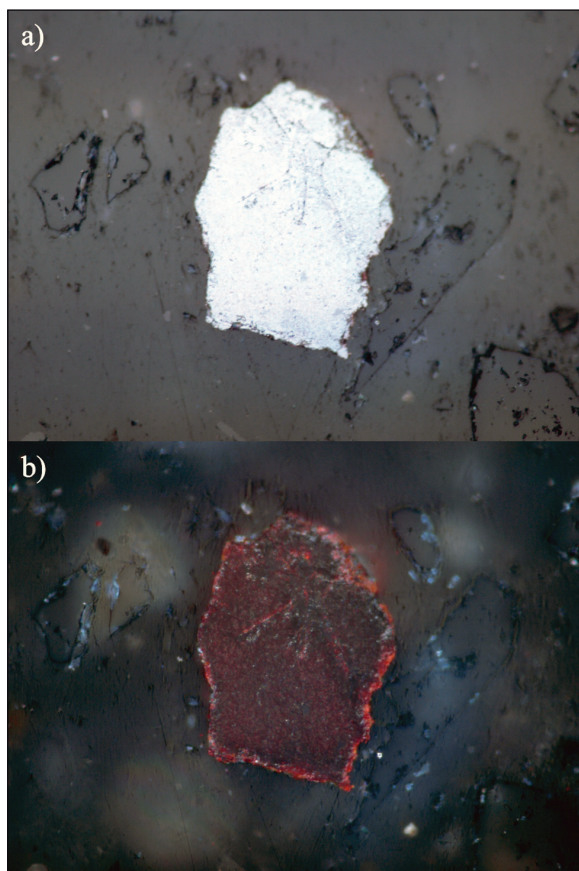
Nitra-Chalмовá

Minerálne zloženie riečnych sedimentov Nitra-Chalмовá je adekvátne znosovej oblasti granitoidných, vulkanických a karbonátových hornín. Prednostne sa na ich stavbe podieľajú kremeň (43,7 hm. %) a živce (40,2 hm. %). Ílové minerály tvoria cca 15 hm. % riečného sedimentu (tab. 2). Rovnako ako v sedimentoch Malého Dunaja a Hrona boli v orientovaných preparátoch určené íly skupiny kaolinit, chlorit a smektit (obr. 2). Identifikovaný bol aj alunit, ktorého prítomnosť potvrdzuje pôvod časti riečnych sedimentov Nitry vo vulkanických pohoriach. V šlichovanej frakcii vzorky boli rtg. práškovou difrakčnou analýzou stanovené ťažké minerály magnetit, chalkopyrit, galenit a jeho produkt oxidácie anglesit, ktoré súvisia so zrudnením v oblasti Hornej Nitry. Mikroskopické štúdium výbrusov potvrdilo prítomnosť chalkopyritu a poukazuje aj na prítomnosť Fe-oxidov ilmenitu a hematitu (obr. 4).

Ťažké minerály As a Hg neboli pozorované. Zvýšený obsah As preto pripisujeme geogénno-antropogénnym zdrojom súvisiacim s ťažbou a spracovaním hnedého uhlia handlovsko-nováckej panvy, ktoré je bohaté na As (Špaldon a Turčániová, 1998), a s odpadom zo spaľovania uloženým na odkaliskách v Chalmovej a Zemianskych Kostolánoch, kde je As viazaný na nespálené zvyšky uhlia, agregáty nanočastíc, ale predovšetkým na amorfné aluminosilikátové sklá (Petková et al., 2011). Vysoký obsah Hg je antropogénneho pôvodu. Súvisí s vypúšťaním odpadových vôd z Nováckych chemických závodov (Výboch a Földesová, 2003; SHMÚ, 2009).

Potenciálna mobilizácia PTSP z riečnych sedimentov

Potenciálna mobilizácia prvkov pri zmene podmienok v prostredí bola simulovaná extrakčnými experimentmi v laboratórnych podmienkach. Najrozhodujúcejšími parametrami extrakčných experimentov sú sila extrakčného



Obr. 4. Prítomnosť Fe-oxidov a hematitu vo vzorke riečného sedimentu Nitra-Chalмовá (a – // nikoly; b – skrížené nikoly).

Fig. 4. Microscopic photography of Fe-oxide and hematite identified in the Nitra-Chalмовá stream sediment sample (reflected light, a – // nicols; b – crossed nicols).

činidla a čas vylúhovania. Štvorhodinová extrakcia v 1M HCl mobilizuje predpokladaný antropogénny podiel PTSP z pevnej fázy riečného sedimentu (Snape et al., 2004).

Malý Dunaj-Kolárovo

V podmienkach 1M HCl sa z celkovej frakcie riečného sedimentu Malého Dunaja extrahovalo najviac Cu, a to až 53 % (obr. 5). Antropogénne vstupy Cu do vôd a riečnych sedimentov Malého Dunaja súvisia s dlhodobou vinohradníckou tradíciou na juhovýchodných svahoch Malých Karpát a s ňou súvisiacim používaním modrej skalice. Zo sedimentu Malého Dunaja boli v značnej miere mobilizované aj Pb (41 %) a As (takmer 30 %).

Mobilizované podiely týchto troch PTSP (a teda aj vyššiu koncentráciu v porovnaní s fónovými hodnotami) priradujeme k antropogénnym zdrojom (Snape et al., 2004).

Veľmi nízka mobilizácia Sb (v prípade celkovej aj šlichovanej frakcie len 4,2 %) naznačuje skôr jeho geogénny

pôvod a môže súvisieť s Sb-Au zrudnením v oblasti Perneka a Pezinka v Malých Karpatoch (Chovan et al., 1992).

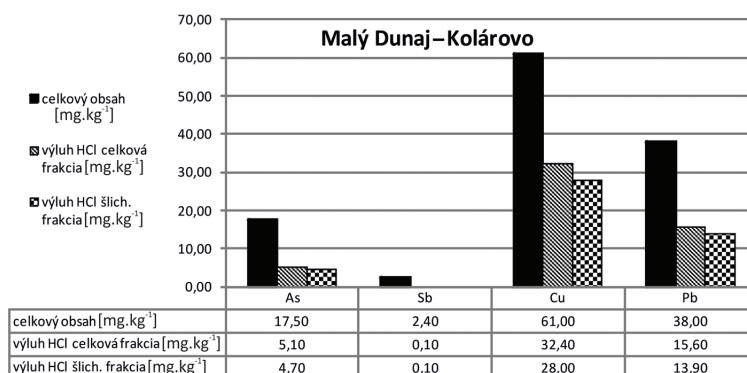
Pre hodnotené PTSP platí, že z celkovej frakcie sa vylúhovalo väčšie, prípadne rovnaké (As) množstvo ako zo šlichu. Dôvodom je odplavenie časti ílových minerálov a organickej hmoty s nasorbovanými prvkami v rámci procesu šlichovania.

Hron-Sliač

Extraktiou celkovej frakcie riečného sedimentu Hrona sa mobilizovalo 27,4 % Pb; 25,3 % Cu; 16,4 % Sb a 13,8 % As. Podiel mobilizácie Sb zo šlichovanej frakcie si zachoval rovnakú úroveň ako v celkovej frakcii. V prípade ostatných hodnotených prvkov sa vylúhovalo vyššie množstvo zo šlichu ako z celkovej frakcie (obr. 6). V prípade Pb bol vo výluhu šlichovanej frakcie zistený dokonca vyšší obsah (120 %), ako je celkový obsah Pb v riečnom sedimente, čo mohlo byť spôsobené nedostatočnou homogenizáciou vzorky.

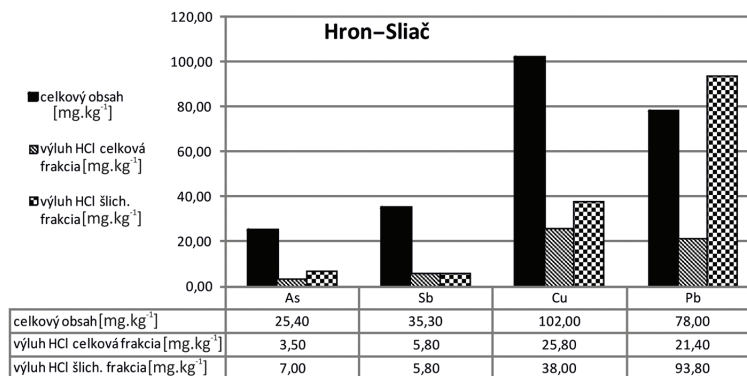
Obr. 5. Obsah vybratých PTSP vo výluhoch 1M HCl celkovej a šlichovanej frakcie riečného sedimentu Malý Dunaj-Kolárovo.

Fig. 5. Selected PTTE content in 1M HCl leachate of the Malý Dunaj-Kolárovo stream sediment whole and panned fraction.



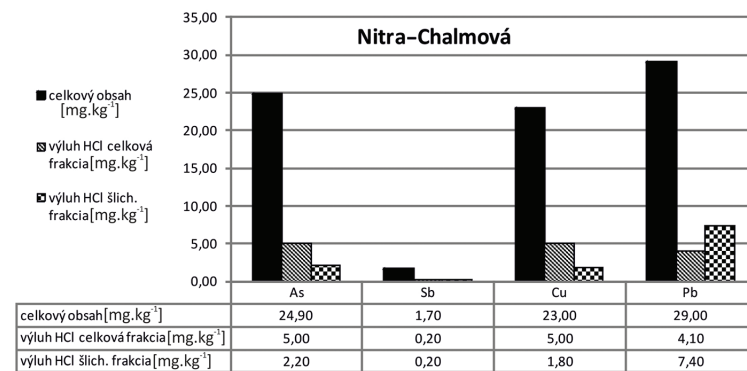
Obr. 6. Obsah vybratých PTSP vo výluhoch 1M HCl celkovej a šlichovanej frakcie riečného sedimentu Hron-Sliač.

Fig. 6. Selected PTTE content in 1M HCl leachate of the Hron-Sliač stream sediment whole and panned fraction.



Obr. 7. Obsah vybratých PTSP vo výluhoch 1M HCl celkovej a šlichovanej frakcie riečného sedimentu Nitra-Chalмовá.

Fig. 7. Selected PTTE content in 1M HCl leachate of the Nitra-Chalмовá stream sediment whole and panned fraction.



Nitra-Chalмовá

V celkovej frakcii sedimentu rieky Nitra sa ako najviac mobilné v podmienkach 1M HCl správajú Cu (21,7 %) a As (20,1 %). Nižšiu mobilitu preukázali Pb (14,1 %) a Sb (11,8 %). Pre Cu a As platí, že z celkovej frakcie sa vylúhoval vyšší podiel týchto prvkov ako zo šlichu, kým Sb rovnakým podielom. Iba Pb vykazuje vyššiu mieru vylúhovateľnosti v šlichovanej frakcii, a to 25,5 % (obr. 7).

Všeobecne preukazujú riečne sedimenty Nitry nižšiu mieru mobilizácie PTSP ako sedimenty Malého Dunaja aj Hrona. V porovnaní s vyluhmi sedimentu Hron-Sliach sa uvoľnilo viac iba As (13,8 % vs. 20,1 %).

Záver

- Na základe zistených vlastností riečnych sedimentov Malého Dunaja z lokality Kolárovo:

- vysoký podiel ílových minerálov (takmer 60 hm. %), ktoré sorbujú PTSP z vodného prostredia;
- neprítomnosť ťažkých minerálov hodnotených PTSP;
- najvyššia miera mobilizácie PTSP v podmienkach 1M HCl z vybraných lokalít, priradujeme vyšší obsah PTSP v porovnaní s fónovými hodnotami (Bodiš a Rapant, 1999), podobne ako iní autori (SHMÚ, 2009; Ďuričková et al., 2010) antropogénnym zdrojom, najmä poľnohospodárstvu, vinohradníctvu a priemyslu v oblasti povodia Malého Dunaja a časti povodia Dunaja nad Bratislavou.

- Chemické zloženie sedimentov rieky Hron v lokalite Sliach je výrazne ovplyvnené geogénnymi zdrojmi kontaminácie (SHMÚ, 2009; Chovan et al., 2010; Michňová a Ozdín, 2010; Petrák et al., 2011; Hiller et al., 2012; Števkó et al., 2013), čo potvrdzujú aj naše výsledky:

- prítomnosť ťažkých minerálov Cu, Sb a As s pôvodom v kryštaliniku Nízkych Tatier a paleozoiku Starohorských vrchov (konkrétne zrudnenie v okolí Medzibrodu a Starých Hôr);
- veľmi nízky obsah ílových minerálov (do 5 hm. %);
- výrazne nižšia miera mobilizácie hodnotených PTSP ako vo vzorkách z Malého Dunaja.

Ťažké minerály Hg neboli identifikované, výskyt tohto prvku v riečnom sedimente prisudzujeme antropogénnym zdrojom v povodí Hrona, ku ktorým patria napr. Harmanecké papierne (Výboch a Földesová, 2003; SHMÚ, 2009).

- Riečne sedimenty lokality Nitra-Chalмовá preukázali:
- prítomnosť ťažkých minerálov hodnotených PTSP, ako chalkopyrit, galenit, anglesit, ako aj hematit a iné Fe oxidy a oxyhydroxidy;

- prítomnosť alunitu potvrdzuje vplyv sopečných hornín na chemické zloženie sedimentu, okrem iného na obsah Pb a Cu (Bodiš a Rapant, 1999);

- najnižší podiel vylúhovania Sb, Cu aj Pb v porovnaní so sedimentmi Malého Dunaja a Hrona;

- v porovnaní so sedimentom Hrona sa vylúhoval vyšší podiel As, ktorého ťažké minerály neboli identifikované a pravdepodobne je viazaný na amorfné sklá z odkalísk v Zemianskych Kostolánoch a Chalmovej (Petková et al., 2011).

Na základe zistených faktov usudzujeme, že pôvod Pb a Cu v sedimente Nitra-Chalмовá je primárne geogénneho pôvodu. Antropogénna činnosť (ťažba a spracovanie hnedého uhlia bohatého na As, tepelné elektrárne a ich odkaliská v Zemianskych Kostolánoch a Chalmovej, odpadové vody z Nováckych chemických závodov) súvisí so zvýšeným obsahom As a Hg.

- Vyšší podiel PTSP vo vyluhu šlichovanej frakcie v porovnaní s celkovou (Hron – Cu, Nitra – Pb) naznačuje, že 4-hodinovou extrakciou 1M HCl dochádza aj k rozrušeniu kryštalických foriem sulfidov hodnotených prvkov, ktoré boli identifikované na základe rtg. práškovej difrakčnej analýzy, resp. mikroskopie v odrazenom svetle (Hron – chalkopyrit; Nitra – galenit, anglesit).

- Niektoré práce (McCready et al., 2003) uvádzajú, že pôsobením 1M HCl na značne antropogénne znečistené sedimenty sa vylúhovalo až 60 – 100 % Pb a Cu. Naše výsledky potvrdzujú, že záleží na pôvode znečistenia. V sedimentoch Hronu a Nitry, v ktorých sa preukázal geogénny vplyv na obsah PTSP, bol podiel vylúhovania sledovaných prvkov výrazne nižší ako v sedimentoch Malého Dunaja, ktorého chemické zloženie výraznejšie ovplyvňujú antropogénne zdroje. Pomerne vysoký celkový obsah PTSP v riečnom sedimente preto nemusí jednoznačne znamenať riziko pre okolité prostredie.

Podakovanie. Táto práca vznikla s podporou grantových úloh VEGA 1/0321/14 a GUK 345/2014 a bola vypracovaná v rámci projektu Príležitosť pro mladé výzkumníky, reg. č. CZ.1.07/2.3.00/30.0016, podpořeného Operačním programem Vzdělávání pro konkurenceschopnost a spolufinancovaného Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

References

- AGEMIAN, H. & CHAU, A., 1976: Evaluation of extraction techniques for the determination of metals in aquatic sediments. *The Analyst*, 101, 1 207, 761 – 767.
- ALLOWAY, B. J., 1990: Heavy metals in soils. *Blackie Academic and Professional, Glasgow*, 368 p.
- ALLOWAY, B. J. & AYRES, D. C., 1993: Chemical principles of environmental pollution. *Blackie Academic and Professional, Glasgow*, 291 p.
- BODIŠ, D. & RAPANT, S., 1998: Návrh smernice MŽP SR na zostavovanie geochemickej mapy riečnych sedimentov v mierke 1 : 50 000. *Manuskript. Archív, Št. Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava*, 15 s.
- BODIŠ, D. & RAPANT, S., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky, časť IV. Riečne sedimenty. *MŽP SR, GS SR, Bratislava*, 146 s.
- BODIŠ, D., RAPANT, S., KLUKANOVÁ, A., ŠVASTA, J., GAJDOŠ, V., HÓK, J., ŽENIŠOVÁ, Z. & MARKO, J., 2006: Vplyv geologických faktorov na kvalitu života. *Enviromagazín*, 5, 15 – 16.
- ČURLÍK, J., 2011: Potenciálne toxické stopové prvky a ich distribúcia v pôdach Slovenska. *PríF UK, Bratislava*, 462 s.
- ĎURIČKOVÁ, A., FLAKOVÁ, R., SEMAN, M. & ŽENIŠOVÁ, Z., 2010: Kvalita povrchovej vody v Malom Dunaji. *Podzemná voda*, 16, 2, 181 – 192.
- HILLER, E., LALINSKÁ, B., CHOVAN, M., JURKOVIČ, L., KLIMKO, T., JANKULÁR, M., HOVORIČ, R., ŠOTTNIK, P., FLAKOVÁ, R., ŽENIŠOVÁ, Z. & ONDREJKOVÁ, I., 2012: Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia. *Applied Geochemistry*, 27, 598 – 614.

- CHOVAN, M., ROJKOVIČ, I., ANDRÁŠ, P. & HANAS, P., 1992: Ore mineralization of the Malé Karpaty Mts. (Western Carpathians, Slovakia). *Geol. Carpath.*, 43, 275 – 286.
- CHOVAN, M., LALINSKÁ, B., ŠOTTNÍK, P., HOVORIČ, R., PETRÁK, M. & KLIMKO, T., 2010: Mineralogická a geochemická charakteristika zdrojov znečistenia na opustenom ložisku Sb-Au rúd Medzibrod. *Miner. Slov.*, 42, 95 – 108.
- JÁNOVÁ, V. & PANENKA, P., 2010: Máme odkaliská pod kontrolou? *Enviromagazín*, 15, 5, 4 – 8.
- JASOVÁ, I., FLAKOVÁ, R., ŽENISOVÁ, Z., JURKOVIČ, L., ŠOTTNÍK, P., KRČMÁŘ, D. & BODÁČ, B., 2010: Kontaminácia vôd, pôd a riečnych sedimentov arzénom a antimónom na opustenom ložisku Pernek-Križnica. *Podzemná voda*, 16, 33 – 53.
- JURKOVIČ, L., VESELSKÁ, V., GUČKOVÁ, V. & FRANKOVSKÁ, J., 2008: Geochemické zhodnotenie kontaminácie pôd arzénom v oblasti Zemianskych Kostolian. *Acta Environmentalistica Universitatis Comenianae*, 16, 1, 47 – 55.
- JURKOVIČ, L., HILLER, E., VESELSKÁ, V. & PETKOVÁ, K., 2011: Arsenic concentrations in soils impacted by dam failure of coal-ash pond in Zemianske Kostolany, Slovakia. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 86, 4, 433 – 437.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H., 2001: Trace elements in soils and plants. *CRC Press, London*, 409 p.
- KORDÍK, J., SLANINKA, I. & BODÍŠ, D., 2011: Čiastkový monitorovací systém geologických faktorov životného prostredia Slovenskej republiky. Monitorovanie riečnych sedimentov. Subsystem 07. Správa za obdobie: rok 2010. *ŠGÚDŠ, Bratislava*, 93 s.
- LARNER, B. L., PALMER, A. S., SEEN, A. J. & TOWNSEND, A. T., 2008: A comparison of an optimised sequential extraction procedure and dilute acid leaching of elements in anoxic sediments, including the effects of oxidation on sediment metal partitioning. *Analytica Chimica Acta*, 608, 147 – 157.
- LI, X., SHEN, Z., WAI, O. W. H. & LI, I. S., 2001: Chemical forms of Pb, Zn and Cu in the sediment profiles of the Pearl river estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 42, 215 – 223.
- MAIZ, I., ESNAOLA, M. V. & MILLÁN, E., 1997: Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure. *Science of the Total Environment*, 206, 107 – 115.
- MCCREADY, S., BIRCH, G. F. & TAYLOR, S. E., 2003: Extraction of heavy metals in Sydney Harbour sediments using 1M HCl and 0,05 EDTA and implications for sediment-quality guidelines. *Aust. J. Earth Sci.*, 50, 249 – 255.
- MICHŇOVÁ, J. & OZDÍN, D., 2010: Primárna hydrotermálna mineralizácia v lokalite Polkanová. *Miner. Slov.*, 42, 69 – 78.
- MP SR, 1994: Rozhodnutie ministerstva pôdohospodárstva SR č. 531/1994 – 540 o najvyšších prípustných hodnotách škodlivých látok v pôde a o určení organizácií oprávnených zisťovať skutočné hodnoty týchto látok.
- MŽP SR, 1999: Smernica Ministerstva životného prostredia SR č. 4/1999 – 3 na zostavenie a vydávanie geochemickej mapy riečnych sedimentov v mierke 1 : 50 000.
- PETRÁK, M., ČAVAJDA, V. & ŠOTTNÍK, P., 2011: Distribúcia potenciálne toxických prvkov v riečnych sedimentoch na lokalitách opustených Sb ložísk Dúbrava a Medzibrod (Nízke Tatry). *Acta Geol. Slov.*, 3, 2, 143 – 151.
- PETKOVÁ, K., LALINSKÁ-VOLEKOVÁ, B., JURKOVIČ, L. & VESELSKÁ, V., 2011: Chemické a minerálne zloženie elektrárenských popolov (lokalita Zemianske Kostolany). *Miner. Slov.*, 43, 377 – 386.
- PIATAK, N. M., SEAL, R. R., II, SANZOLONE, R. F., LAMOTHE, P. J., BROWN, Z. A. & ADAMS, M., 2007: Sequential extraction results and mineralogy of mine waste and stream sediments associated with metal mines in Vermont, Maine, and New Zealand. *U. S. Geological Survey, Open-File Report 2007-1063*, 34 p.
- QUEVAUVILLER, P. (ed.), 2002: Methodologies in Soil and Sediment Fractionation Studies. Single and Sequential Extraction Procedures. *Royal Society of Chemistry, Cambridge*, 200 p.
- RAURET, G., 1997: Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 46, 449 – 455.
- SHMÚ, 2009: Kvalita povrchových vôd na Slovensku v rokoch 2007 – 2008. *SHMÚ, Bratislava*, 79 s.
- SNAPE, I., SCOULLER, R. C., STARK, S. C., STARK, J., RIDDLE, M. J. & GORE, D. B., 2004: Characterization of the dilute HCl extraction method for the identification of metal contamination in Antarctic marine sediments. *Chemosphere*, 57, 491 – 504.
- ŠPALDON, F. & TURČANIOVÁ, L., 1998: Tuzemské uhoľné zásoby a možnosti ich využitia pre potreby Slovenska. *Acta Montanistica Slovaca*, 3, 3, 199 – 203.
- ŠTEVKO, M., OZDÍN, D. & SEJKORA, J., 2013: Supregénne minerály špaňodolinského rudného poľa. *Minerál*, 21, 1, 26 – 44.
- VÝBOCH, M. & FÖLDESOVÁ, K., 2003: Vplyv antropogénnych faktorov na kvalitu povrchovej a podzemnej vody v povodí Hornej Nitry. *Podzemná voda*, 9, 23 – 32.

Doručené 28. 11. 2014

Prijaté na publikovanie 15. 12. 2014

Characteristics of geogenic and anthropogenic sources of potentially toxic trace elements in selected stream sediments of Slovakia based on geochemical and mineralogical evaluation

Stream sediments are considered to be the sink of potentially toxic trace elements (PTTE) from the river water. However environment condition change can cause its re-mobilization. Therefore the high concentration of PTTE in the stream sediment is considered as a risk. Chemical analyses from previous research (Kordík et al., 2011) show that concentrations of selected PTTE (As, Sb, Cu, Hg and Pb) in stream sediments of the sampling sites Malý Dunaj-Kolárovo, Hron-Sliach, and Nitra-Chalмовá exceed the background values, and in some cases even the legislation levels. Further research, consisting of mineralogical evaluation and 1M HCl extraction procedure was done, to assess the geogenic and anthropogenic contamination of these sediments. To identify minerals, the

ore microscopy and the X-ray powder diffraction analysis were done. To evaluate clay minerals, decantation was followed by the X-ray powder diffraction analysis of oriented samples. The 4-hour 1M HCl extraction imitates a change of environment conditions. It is supposed to remobilize the relatively unstable forms of contaminants, but does not favor to extract the geogenic elements. Therefore the mobilized fraction relates to anthropogenic contamination (Snape et al., 2004). The results show that almost 60 % of the Malý Dunaj sample is built of clay minerals, 20 % of quartz, and 18.2 % of feldspar. By ore microscopy we identified Fe-oxyhydroxides, but no other heavy minerals were found. This builds a theory, that higher concentrations of PTTE in the Malý Dunaj-Kolárovo sampling site are

unlikely to be caused by geogenic sources of contamination. The extraction results, where 53 % of Cu, 41 % of Pb, and almost 30 % of As were mobilized, and higher rate of PTTE was released from the whole fraction than from panned one, support the theory of anthropogenic contamination (agriculture, viticulture, industry within the watershed). Quite low released amount of Sb (4 %) can refer to its origin in Sb-Au mineralization in the Malé Karpaty Mts., though no Sb-ore mineral was identified. Hron river sediments are highly geogenically affected. Above 50 % of the sediment is quartz, 10.4 % feldspar, 6.6 % carbonates, only about 5 % are clay minerals, and 3.4 % daze (muscovite). Identified alunite supports the interpretation of the volcanic mountains influence, that can contribute on Pb and Cu concentration. Ore mineralization in Low Tatra Mts. (Medzibrod) and Staré hory Mts. (Staré hory area) play an important part in the PTTE sediment contamination. Heavy minerals, such as ilmenite, rutile, clinocervantite, chalcopryrite, pyrite, antimonite, hematite, and other Fe-oxides and oxyhydroxides, were identified. Compared to the Malý Dunaj extractions, the PTTE mobilization from the Hron sediments was quite low – 27.4 % Pb, 25.3 % Cu, 13.8 % of As and 16.4 % of Sb from the whole sediment. Unlike from the Malý Dunaj sediments, bigger portion of PTTE was released from

the panned fraction (only Sb was the same). For the Hron sediments, geogenic sources of contamination dominate, but anthropogenic inputs cannot be excluded, especially for Hg (paper mills in Brezno and Harmanec municipalities). Stream sediments of Nitra-Chalmová represent catchment area for granitoid, volcanic and carbonate rocks, and are influenced by the high-arsenic brown coal deposits in Nováky and Handlová localities, and the human activities related with them. The X-ray diffraction analysis shows that the sample consists of quartz (43.7 %), feldspar (40.2 %) and clay minerals (14.9 %). Heavy minerals as magnetite, chalcopryrite, galenite, anglesite, ilmenite, and Fe-oxides were identified. In 1M HCl conditions, the PTTE seem to be the least mobile from all three sites (21.7 % Cu, 20.1 % As, 14.1 % Pb, 11.8 % Sb). Despite the high concentration of As and Hg, their heavy minerals were not found. We therefore assign its origin in anthropogenic sources – the coal ash impoundments in Zemianske Kostolany and Chalmová (for As) and Novácke chemické závody, Comp. (for Hg). Higher rate of PTTE mobilization from panned fraction than from the whole sediment (the case of the Nitra and Hron river sediments) indicates that the 4-hour 1M HCl dissolves also some crystalline forms of sulphides (Hron – chalcopryrite, Nitra – galenite).