

Distribution of radon anomalies over the Choustník fault zone (Central Bohemia)

Plošná distribuce Rn-anomálií v nadloží choustnické zlomové zóny (Czech summary)

MILAN KLEČKA¹ - MILAN KREŠL² - VĚRA VAŇKOVÁ²

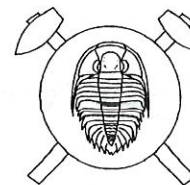
(8 text-figs.)

¹Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, V Holešovičkách 41, 182 09 Praha 8

²Geofyzikální ústav AVČR, Boční II, 141 31 Praha 4

Submitted June 6, 1993

For the detailed study of the areal distribution of radon concentrations over a fault zone the locality Katov (Tábor area) was selected on the basis of the preliminary studies. The area is crossed by one of expressive fault structures of the central part of the Bohemian Moldanubicum, the so-called Choustník fault. The radon concentrations in the soil air were measured by the method of alpha cards, the uranium and thorium concentrations at the same points by a field gamma-spectrometer GS-256. The distribution of Rn, U and Th anomalies in a known geological setting shows that the highest Rn concentrations need not be localized directly above the U-enriched source rocks but are preferentially bound to the overburden of fault zones. At these places the increased radon values do not form a continuous belt, but a linear belt of several relatively well marked maxima. Such a type of the distribution of radon anomalies is probably caused by the upward Rn migration along minor extension structures, arranged en echelon, and originated due to the recent stress field. It seems that the radon migration has probably an impulsive character in time, which could be interpreted as a reflection of the possible episodic character of the recent tectonic movements.



Introduction

The radon migration was studied in several geologically and structurally well investigated localities in the central part of the Bohemian Moldanubicum with the aim to define main geological factors affecting the intensity of the radon emanations [Krešl et al. 1992, in print a,b]. On the basis of these preliminary results one suitable locality (Katov, Fig.1,2) was selected for the detailed study of the areal distribution of the radon concentrations in the ground air in the overburden of a fault zone. A similar study was performed over deep seated U-mineralization body [Fleischer et al. 1980], as well as in relatively homogeneous postglacial sandy sediments [Kristiansson - Malmqvist 1982]. Studies on the detailed areal distribution in the overburden of fault zones are almost absent in the literature. Therefore, such a study over suitable tectonic structures can add new information for solving complicated problems of the upward radon migration mechanism along the fault zones, whether the character of radon emanation is impulsive or continual and for defining its basic endogenetic and exogenetic factors.

Geological setting

The locality Katov (Fig.1,2) was selected for the detailed study of the areal distribution of radon concentrations over a fault zone on the basis of our preliminary studies [Krešl et al. 1992, in print a,b].

The central part of the studied area (of the size 100 x 100m) is crossed by one of the expres-

sive fault structures of the central part of the Bohemian Moldanubicum, the so-called Choustník fault (Fig.1). This fault zone passes in the azimuth 30-40° with the variable dip around 80° to NW as well as to SE. Its thickness varies from 30 to 100 m, decreasing to 20 m in the vicinity of Katov. The filling is variable, in the northern part being formed by dykes and lodes of hydrothermal quartz with the thickness up to 40 m (locality Mlýny, see Krešl et al. in print a,b), in the southern part near Katov by crushed and mylonitized rocks, sometimes by ultramylonites with frequent fault clays of the thickness up to one meter.

The studied locality is situated in the area where the Choustník fault is manifested by intensive cataclasis and mylonitization of a small body of two-mica orthogneisses with tourmaline (Blaník type), concordantly bedded in two-mica paragneisses, and partly also by cataclasis of the Variscan two-mica granite with tourmaline. Mylonitization of the two-mica orthogneisses is here accompanied by a partly hydrothermal alteration with scarce manifestations of U-mineralization on joints (verified by field works provided by Czechoslovak Uranium Industry, Houska 1980).

The sedimentary cover of the studied area consists of silty-gravel sandy residuum (sample RA-3, Fig.3), while only a small part of the cover in the SE and NW part of the polygon consists of sandy-silty residuum (sample RA-4, Fig.3).

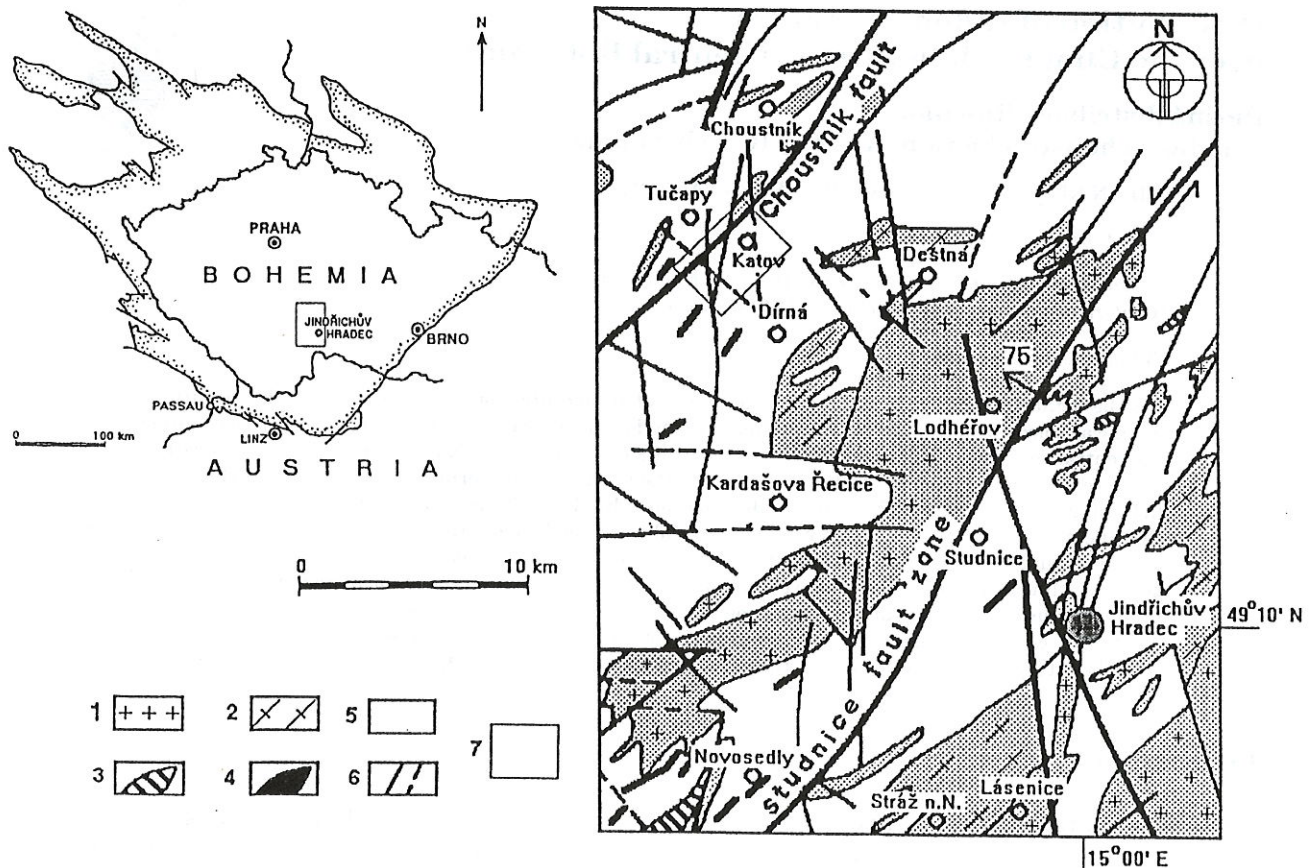


Fig.1. Sketch geological map of the studied area in the central part of the Bohemian Moldanubicum. 1 – Variscan granitoids, 2 – Pre-Variscan orthogneisses, 3 – granulites, 4 – amphibolites, 5 – paragneisses and migmatites, 6 – observed and supposed faults, 7 – investigated area

Methods of measurements

The concentration of radon in soil air was determined by measuring the amount of daughter products of radon decay on a detecting foil (method of alpha-cards). The TAC-018 foil, protected by a cylindrical plastic cup, was placed vertically into a borehole 0.8 m deep, 80 mm in diameter, bottom of the cup facing upwards. The foil was exposed to radiation for 24 hours followed by 2 minutes counting of alpha products by means of a MP-103-D radiometer.

The profile across the Choustník fault [Krešl et al. 1992, in print a,b] was measured using the alpha-cards method on May 21, 1991 and once more on July 11, 1991 by the method of Lucas chambers. One-litre Lucas chambers NY402 were used. The samples of soil gas were taken from the depth of 40 to 80 cm by means of a piston suction instrument. The content of Lucas chambers was analysed in the laboratory of the Institute of raw materials (Kutná Hora, Dr.Kuncíř) by NP420 24 spectrometer 24 hours after the collection of the samples. During the measurements at points from 105 m to 125 m a defect of seal of the collection instrument occurred, therefore these data were

omitted in Fig.5.

In order to make possible the determination of the course of the measured Rn anomaly along the fault, the square matrix of the size of 100 m x 100 m with 10 m step was aligned above the supposed occurrence of the anomaly. Close to the area of the maximum Rn concentration (coordinates 100 m; 20 m) the step was reduced to 2.5 m. The whole matrix was measured on May 26, 1992; the profile (50–150 m; 20 m) of the matrix was in fact a part of profile No.4 from the preceding study [Krešl et al. in print a,b]. The method of alpha cards was used again.

At the same points, where radon concentration measurements were provided, the contents of Th, U and K was also determined by means of a portable gamma-spectrometer GS-256, the scintillation probe being placed on the surface and the counting time 1 minute. The reproducibility of results, determined from 20 repeated measurements at one point, was found to be 6.3 % for U measurements and 12.1 % for Th measurements. For comparison, a section between 80 and 150 m of the profile (50 m; 20 m)

was repeatedly measured by the gamma-spectrometer GS-256 using different geometry (scintillation probe placed 80 cm above the surface).

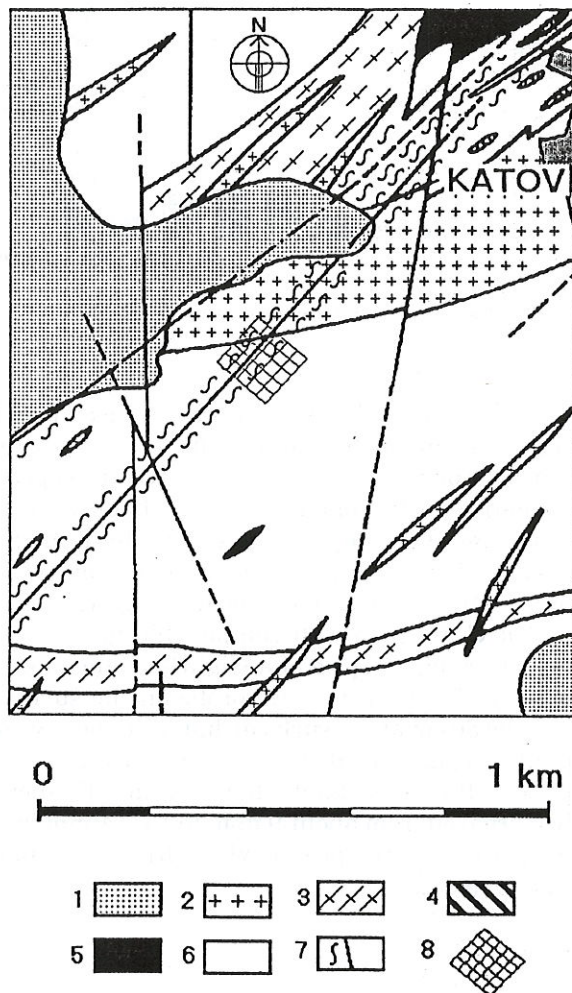


Fig.2. Sketch geological map of the investigated area (modified according to Houska (1980). 1 - Neogene sediments, 2 - Pre-Variscan orthogneisses (Blaník type), relic metagranites, 3 - eclogites, 4 - calc-silicate rocks, 5 - paragneisses and migmatites, 6 - quartz dyke, 7 - observed and supposed faults, 8 - locality to investigate (matrix)

Results of measurements

The results of measurements of Rn, U and Th concentrations are shown in Fig.4 in terms of isolines, which enable us to find possible relations between the anomalies and geological setting in the studied locality, shown in the sketch map. The outlines of geological bodies were corrected by means of the rock skeleton mapping.

Radon concentration. It is evident from Fig. 4 that the areal distribution of radon in the studied matrix is expressively non-homogeneous; the measured values vary from 40 to 290 kBq/m³, the main part (70 %) of the studied area displaying high concentrations Rn > 70 kBq/m³.

According to the classification proposed by Barnett et al. (1992), the whole studied area can be denoted as an environment with high Rn risk. The course of anomalies is not continuous, a belt of individual distinct maxima in the direction ENE-WSW can be observed. This direction is slightly different from the general strike of the Choustník fault, the position of which was determined on the basis of geological mapping (Czechosl.Uran.Ind.,Houska 1980) 1:10 000 (see Fig.2). In the studied matrix, the strike of this fault can be identical with the belt of the maximum anomalies. Less distinct radon anomalies follow the tectonized contact of the two-mica granite with the biotite-sillimanite paragneisses. In the region of the highest Rn values around coordinates (100m;20m), also N-S disjunctive tectonics (see Fig.2 and 4) accompanied by scarce manifestations of secondary U-mineralization can possibly influence the distribution pattern of anomalies. Besides the positive anomalies, two distinct linear minima of Rn values can be observed in Fig.4; their position corresponds approximately to the position of two-mica paragneisses, the residuum of which is usually enriched by a clay component and, therefore, displays a lower permeability.

Uranium concentration. The contents of U ranges from 4 to 14 ppm. The general picture of the areal distribution of U is not very similar to that of Rn (Fig.4). The only correspondence is found for two maxima situated around coordinates (100m;20m), i. e., in the region of two-mica orthogneisses with tourmaline, which probably indicate the irregular distribution of the scarce secondary U-mineralizations in the mylonitized filling of the Choustník fault. Most distinct anomalies occupying the largest area, are situated in the region of the Variscan two-mica granites. This body is not very disturbed excepting its contact zone. It is interesting that this position of maximum U almost coincides with the position of distinct minimum of Rn values. It again appears that the higher Rn concentrations need not be localized directly above the U-rich source rock but that they are, due to the Rn migration, bound to disjunctive tectonic zones. In the direction of the linearly arranged radon maxima and, simultaneously, of the supposed strike of the Choustník fault, both the maxima and minima of U values are scattered. Maxima of U are probably in connection with the local scarce U-mineralization on joints. Distinct minima of U are concentrated in the region of two-mica migmatized paragneisses.

Thorium concentration. The Th contents vary in the range from 2 to 8 ppm. The general pattern of the areal distribution of Th is similar

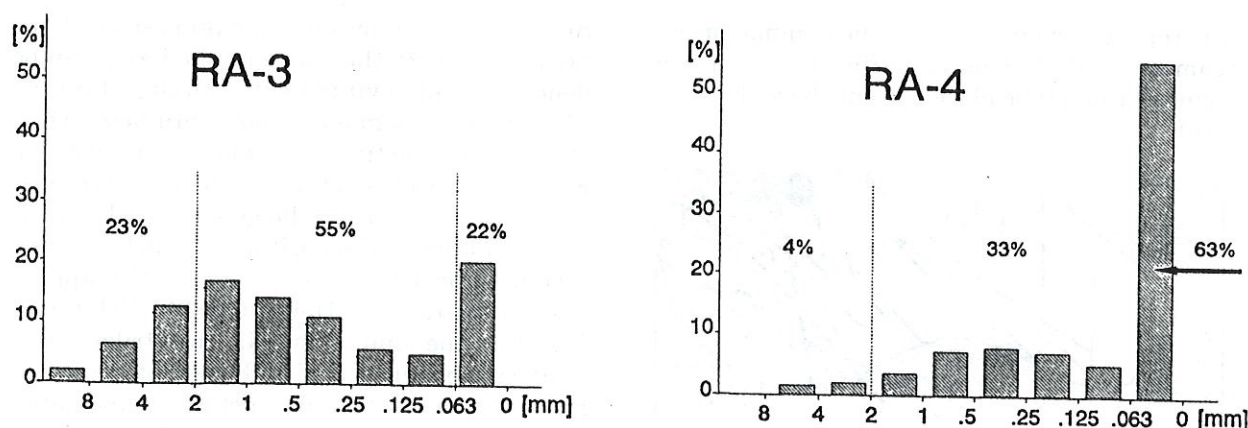


Fig.3. Histograms showing frequency [%] vs. grain size [mm] of sedimentary cover samples of the studied locality

neither to U nor to Rn distribution. In the map (Fig.4), about six regions of increased Th contents can be observed, three of which with the largest values being in the region of two-mica orthogneisses with tourmaline. Further two positive anomalies are spatially near to the positive U-anomalies around coordinates (100 m; 20 m) and (120 m; 70 m) and are probably connected with the above mentioned scarce U-mineralization. One region of increased Th values occurs in the two-mica granite body and one in migmatized paragneisses. The region of minima of Th is bound to the tectonized rim of the two-mica granite body.

The results of measurement show that the positive U-anomalies are most likely caused by the U-mineralization and U-rich two mica granite occurrences in the studied region, while the positive Rn anomalies most likely follow the strike of the fault structures.

The repeated measurements of Rn, U and Th. In order to appreciate the reproducibility of measurements of Rn, the profile No.4 from [Krešl et al. in print a,b] was used. The sections from 80 to 102.5 m and from 130 to 160 m were repeatedly measured after one month using the method of Lucas chambers. After one year pause a part of the profile from 50 to 150 m was measured again by the method of alpha cards. As evident from Fig.6, Rn activity measurements by different methods after one-month pause mutually correspond concerning the basic level and the position of the first maximum (the reading of the second maximum is not available due to a defect of the instrument). The measurements of Rn after one-year pause in the section from 50 to 150 m display basic level values by 100 kBq/m³ and maximum values even by 500 kBq/m³ lower than those of the former measurements.

Similarly to Rn measurements, also Th and U measurements by gamma-spectrometry were repeated on the same profile. The gamma-spectrometric measurements usually display fairly good reproducibility, which is true here in the case of Th, whose values repeated after one year differ only in the range of scattering. The values of U are also well comparable after one-month pause in spite of a slightly changed geometry of measurements (probe on the surface - probe 80 cm above surface), but, after one-year pause, a distinct difference in U values appeared. It is remarkable that U values distinctly increased from about 9 ppm to 13-14ppm just in that part of the profile where Rn values distinctly decreased.

Discussion

The results of the detailed study of the areal distribution of Rn concentration in soil air over the Choustník zone show that in contrast to the strike of this tectonic zone the positive Rn anomalies do not form any continuous linear strip. On the contrary, only local, relatively well marked maxima (Fig.4) following the course of the fault structure occur in its overburden. The same features of Rn distribution can be seen (Fig.4) in the overburden of the tectonized contact of the two-mica granite body with the biotite-sillimanite paragneisses. We suppose that this type of non-homogeneous areal distribution of Rn anomalies in the overburden of fault structures can have a general validity for the majority of the rupture disturbances. The radon migration along the fracture structures can be in such cases influenced (besides many other geological factors - see, e.g., Krešl et al. 1992, in print a,b) by the recent stress field which affects present crustal movements.

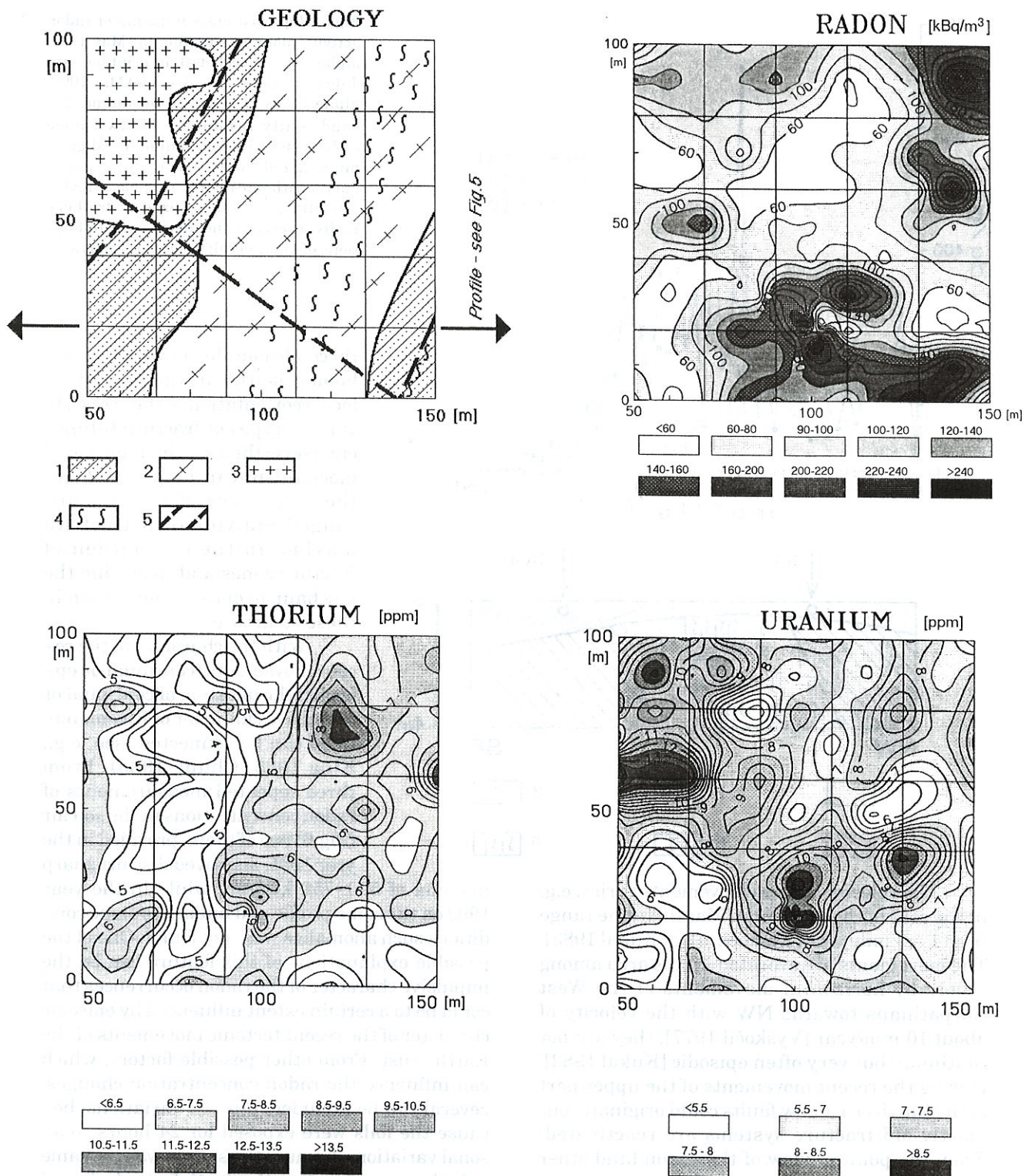


Fig.4. Distribution of radon, uranium and thorium over the matrix. 1 – slightly migmatized biotite–sillimanite paragneisses with muscovite, 2 – two–mica orthogneisses with tourmaline, 3 – Variscan two–mica granite with tourmaline, 4 – zone of mylonitization, 5 – supposed faults.

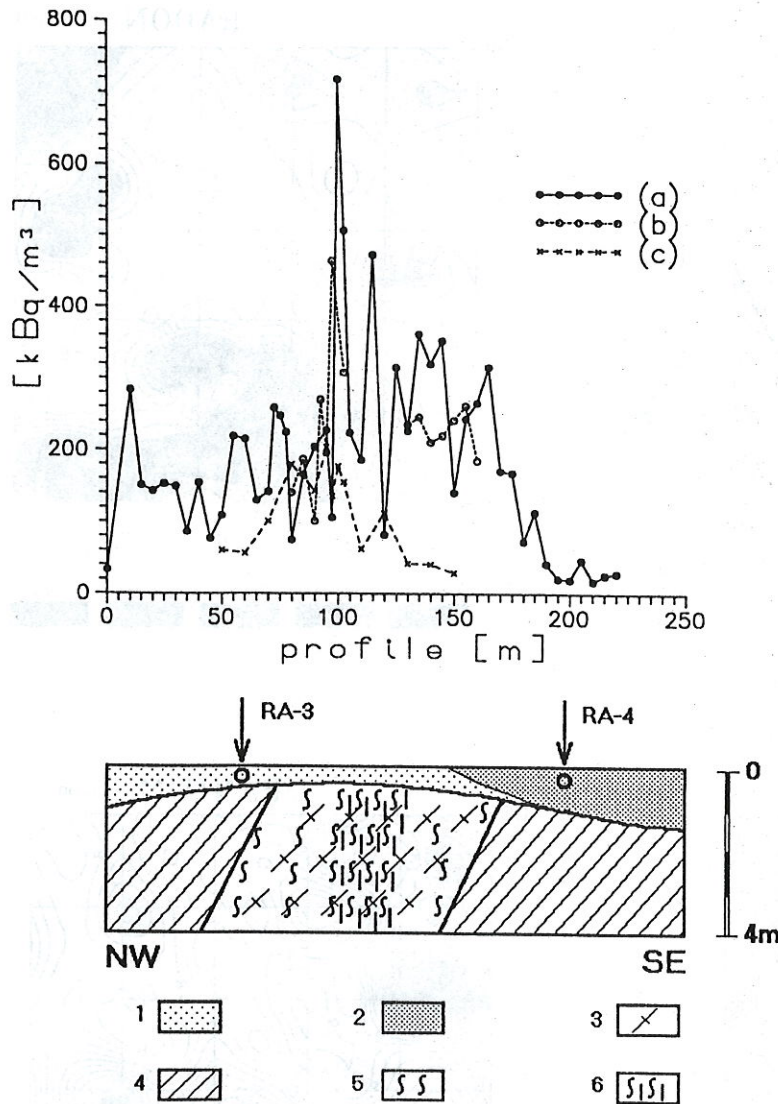


Fig.5. Repeated measurements of radon activity along one profile. (a) May 1991, alpha cards [Krešl et al. in print a,b], (b) July 1991, Lucas chambers, (c) May 1992, alpha cards. 1 - sandy residuum, 2 - sandy-silty residuum, 3 - two-mica orthogneiss with tourmaline, 4 - slightly migmatized biotite-sillimanite paragneiss with muscovite, 5 - zone of mylonitization, 6 - mylonitized hydrothermally altered orthogneiss with indications of U-mineralization on fissures

ral conditions due to various non-homogeneities in the ground, to local reorientation of the stress, to various types of fracture fillings, etc. Nevertheless, the mentioned mechanism can help to explain the occurrence of linearly arranged individual distinct Rn maxima in the overburden of fracture zones and to outline the mechanism of radon migration in these structures.

With the character of the recent movements (continual or episodic) the question of continual or impulsive character of Rn emanations can be connected (see, e.g., King 1985, Chung 1985). From three repeated measurements of radon concentrations in the soil air (Fig.6) two of them, provided in the year 1991, displayed distinct sharp

maxima of 500–750 kBq/m³, while in the year 1992 on the same profile and under the same conditions such anomalies were not found. One of the possible explanations of this feature can be the impulsive character of the radon occurrences that could be to a certain extent influenced by episodic character of the recent tectonic movements of the Earth crust. From other possible factors, which can influence the radon concentration changes, several can be excluded: diurnal variations, because the foils were exposed for 24 hours, seasonal variations, because the season was the same in both years, as well as the depth factor (referred in Kristiansson - Malmqvist 1984), because the depth of measurements remained the same.

The differences in the repeated measurements of Rn concentrations are explained in literature [e.g., Kristiansson - Malmqvist 1982, 1984, Fleischer et al. 1980, Mogro-Campero - Fleischer 1977, King 1985, Chung 1985] by several hypothesis, their common features being the presumption of the binding of radon during its

The velocity of these movements varies, e.g. in the core of the Bohemian Massif, in the range from 1 - 3 mm/year [Vyskočil 1975, Kukul 1983]. The movements are evocated in this area among others by horizontal movements of the West Carpathians towards NW with the velocity of about 10 mm/year [Vyskočil 1977], they are not continual, but very often episodic [Kukul 1983]. During the recent movements of the upper part of the Earth crust new faults could originate, but mostly old fracture systems are reactivated. From the point of view of the radon (and other gases) migration, the reopened extension joints originated due various types of tectonic movements are most important (Fig.7). These extension joints are often arranged en-echelon (see Fig.8) and may represent the initial stage of propagation of fracture planes. Radon and other gases can migrate easily through these relatively minor isolated en echelon fractures towards the Earth surface. It is evident that this schematic idea is much more complicated in the real natu-

Fig.6. Repeated measurements of radon concentration in soil air and uranium content in the surface layer above one profile. (a) May 1991, radon measured by alpha cards, uranium by a 256-channel gamma-spectrometer on the surface [Krešl et al. in print a,b], (b) May 1992, radon measured by alpha cards, uranium by a 256-channel gamma-spectrometer on the surface, (c) July 1991, uranium measured by a 256-channel gamma-spectrometer 0.8 m above the surface

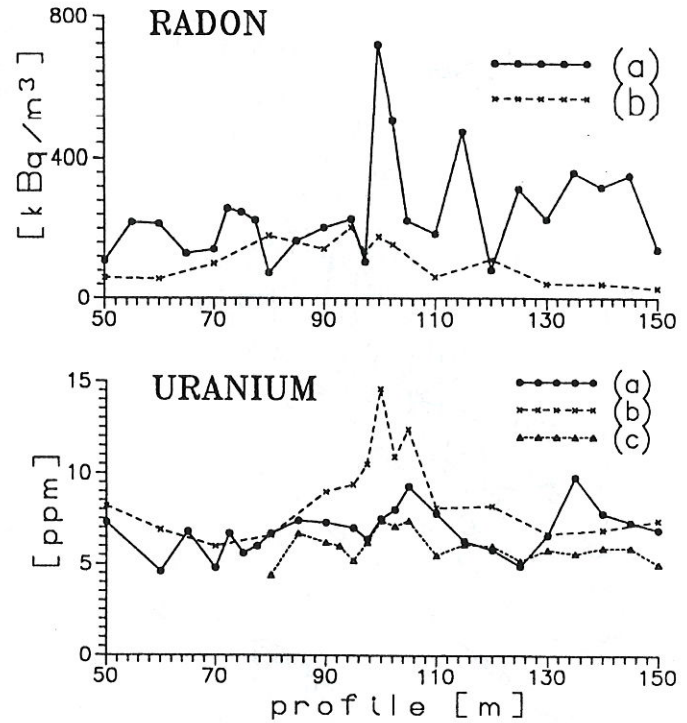
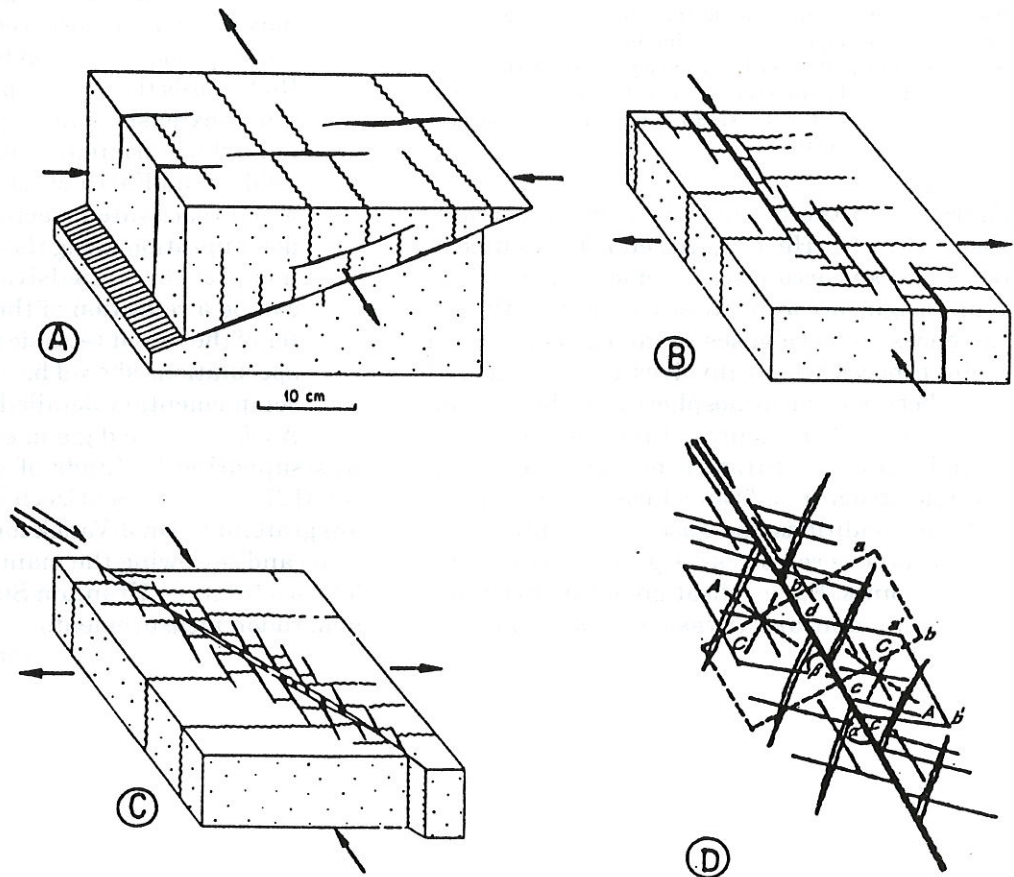


Fig.7. Origin of extension joints in different tectonic regimes. A - thrust, B - extension, C - strike-slip (after Rajlich 1990), D - detail of origin of pennate cracks accompanying fault planes (after Ažgirej 1956): thin lines - pennate shear joints, double lines - pennate extension joints



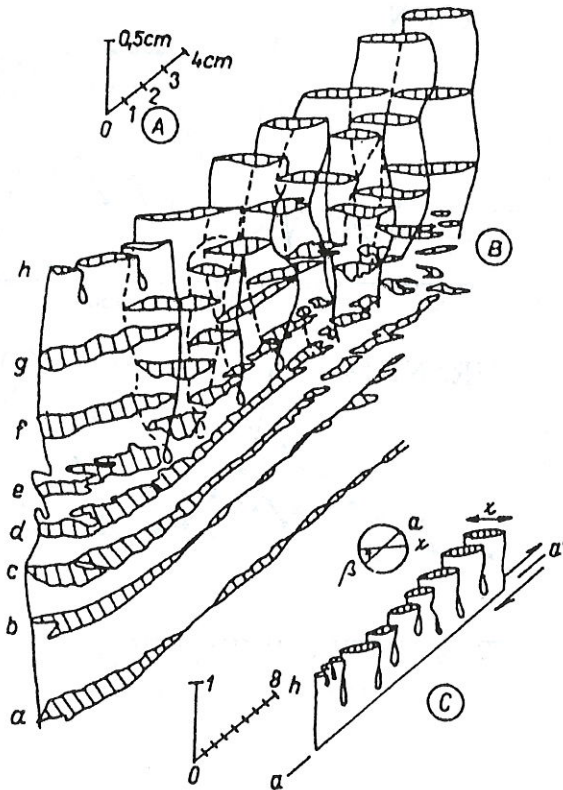


Fig.8. Spatial scheme showing the transition of a shear fracture into en-echelon structure constructed from sections a - h. A - scale of projection, B - resulting spatial picture, after exaggeration, C - simplified scheme with the scale and designation of the primary strike of the shear fracture (a), of the direction of en-echelon cracks (x) and of angle (β) formed by these directions in the projection used. From Pouba (1974).

migration in the ground to so-called carrier-gases (CO_2 , N_2 , He, CH_4 , Ar, etc). The source of these gases is according to some authors of juvenile origin, according to other opinions the occurrences of these gases originate as part of a cyclic process which involves an exchange of gases between the atmosphere and the ground. Irrespective of the source of the carrier-gases, their local oversaturation probably occurs in suitable structures, from which under suitable tectonic conditions the gases move upward in regions of lowered stress, e.g., in places of extension joints. For verification of this hypothesis complementary investigations would be

necessary, namely continuous monitoring of the radon concentrations in the locality; it would be also useful to obtain data of recent tectonic activity of the Earth crust in the core of the Bohemian Massif during such monitoring.

Besides the repeated radon measurements, also U measurements repeated on the same profile are shown in Fig.6. In comparison to U measurements from 1991, U contents measured in 1992 displayed in a part of the profile around (100m;20m) an expressive increase. We suppose that during the ploughing of the field in this region, a part of rock skeleton and filling of the Choustník fault with a scarce U-mineralization were brought to the surface.

Conclusions

From the study of the areal distribution of the radon concentration in the soil air and U and Th concentrations in the surface layer over the Choustník fracture zone (S of Katov, Figs. 1,2) it can be summarized:

1. The highest Rn concentrations need not be localized directly above the source rocks enriched by U (Fig.4), but they are preferentially bound to disjunctive tectonic zones.
2. The course of Rn anomalies is not continuous, in the overburden of the studied fault structures a belt of individual distinct maxima can be observed. This phenomenon is probably caused by the migration of Rn towards the surface preferentially along minor extension joints, arranged en echelon, which originate due to recent stress field of the Earth crust in the framework of old reactivated fracture zones. The radon migration along these extension joints has probably impulsive character, which can be a reflection of the episodic character of the recent tectonic movements. These speculations should be a subject of further complementary detailed studies.

A c k n o w l e d g e m e n t : This study was supported by funds of an internal grant No.31211 of Acad.Sci.Czech Rep. The authors are grateful to Dr. J.Vaněk for valuable discussions and reviewing the manuscript and to colleagues from the Uranium Survey-Příbram for field radon measurements.

Translated by the authors

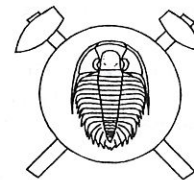
References

- Ažgirej G.D.(1956): Strukturnaja geologija. – Izd. Mosk. Univ., Moskva.
- Barnet I. – Kulajta V. – Nezval M. – Matolín M. – Prokop P. (1992): Hodnocení základových půd z hlediska rizika pronikání radonu do budov. – Geol.Průzkum, 34, 114–115. Praha.
- Chung Y.(1985): Radon variation at Arrowhead and Murrieta springs: continuous and discrete measurements. – Pageoph. 122, 294–307. Basel, Boston, Stuttgart.
- Fleischer R.L. – Hart Jr. H.R. – Mogro–Campero A. (1980): Radon emanation over an ore body: Search for long–distance transport of radon. – Nucl.Instr.Meth., 173, 169–181. Amsterdam.
- Houska B. (1980): Závěrečná zpráva o geologicko–strukturním mapování a vyhledávacím průzkumu na úseku Tučapy–Choustník. MS Geofond.Praha.
- King C.Y. (1985): Impulsive radon emanation on a creeping segment of the San Andreas Fault, California. – Pageoph., 122, 1–13. Basel, Boston, Stuttgart.
- Kristiansson K. – Malmqvist L. (1982): Evidence for non–diffusive transport of ^{222}Rn in the ground and a new physical model for the transport. – Geophysics, 47, 1444–1452. Tulsa.
- Kristiansson K. – Malmqvist L. (1984): The depth–dependence of the concentration of ^{222}Rn in soil gas near the surface and its implication for exploration. – Geophysics, 22, 17–41. Tulsa.
- Krešl M. – Vaňková V. – Klečka M. (1992): Geologické faktory ovlivňující intenzitu radonových emanací. – In: Sb.semin. Geochemie a životní prostředí, Kostelec nad Černými lesy, 30–31.
- Krešl M. – Klečka M. – Vaňková V. – Křišťák J. (in print a): Main geological factors affecting intensity of radon emanations. – Acta Univ. Carol., Praha.
- Krešl M. – Klečka M. – Vaňková V. (in print b): Radon in soils overlaying several tectonic zones of the South Bohemian Moldanubicum. – Jb.Geol.B.–A., Wien.
- Kukal Z. (1983): Rychlost geologických procesů. – Academia, Praha, 280 str.
- Mogro–Campero A. – Fleischer R.L. (1977): Subterrestrial fluid convection: A hypothesis for long–distance migration of radon within the earth. – Earth Planet. Sci.Lett., 34, 321–325. Amsterdam.
- Pouba Z. (1974): The function of en echelon cracks. – Sbor. geol.Věd, Geol., 26, 125–133.Praha.
- Rajlich P. (1990): Tektonika střížných zon. – Mineralia Slovaka, 22, 1–17. Bratislava.
- Vyskočil P. (1975): Recent crustal movements in the Bohemian Massif. – Tectonophysics, 29, 349–358. Amsterdam.
- (1977): Global recent crustal movements as determined by geodetic measurements. – Tectonophysics, 38, 49–59. Amsterdam.

Plošná distribuce Rn–anomálií v nadloží choustnické zlomové zóny

Pro účely detailního studia plošné distribuce radonových anomálií v nadloží zlomové zóny byla na základě předběžného studia [Krešl et al., 1992, in print a,b] vybrána lokalita Katov (Táborsko), kde prochází jedna z významných zlomových struktur centrální části českého moldanubika, tzv. choustnický zlom. Tato subvertikální zlomová zóna mocná 30–100m probíhá ve směru 30–40°. Na zkoumané lokalitě se projevuje intenzivní kataklázou až mylonitizací hornin, která je doprovázena hydrotermální alterací s řídkými projevy U–mineralizace [Houska,1980]. Ve čtvercové síti 100x100m byly měřeny objemové aktivity Rn v půdním vzduchu metodou alfa–karet (folie TAC–018, závrtky 0.8m, expozice 24 hod., radiometr MP–103–D), na jednom profilu pro srovnání i metodou Lucasových komor. Koncentrace U a Th v připovrchové půdní vrstvě byla měřena terénním gama–spektrometrem GS–256. Na základě rozložení anomálií Rn, U, Th a známé geologické stavby (obr.4) bylo zjištěno, že nejvyšší koncentrace Rn nemusí být vždy lokalizovány přímo nad zdrojovou horninou s vysokým obsahem U, ale jsou vázány především na nadloží zlomových struktur. V nadloží těchto rupturních struktur tvoří Rn anomálie kontinuální pásma, ale pouze lokální, poměrně ostře omezená, lineárně seřazená maxima. Tento “obraz” distribuce Rn anomálií by mohl mít obecnou platnost pro většinu rupturních poruch a je patrně odrazem migrace Rn k povrchu podél drobných tahových struktur, seřazených en echelon, které vznikají v důsledku recentního pole napjatosti. Recentní pohyby, vznikající v závislosti na tomto napětí byly v českém masívu popsány např. Vyskočilem [1975, 1977]. Na základě opakovaných měření bylo zjištěno, že migrace Rn má pravděpodobně pulsní charakter, který může být odrazem rovněž epizodického charakteru recentních tektonických pohybů.

Použití izotopického složení síry ve srážkách, půdách a odtoku pro studium biogeochemického cyklu síry v malých povodích



Use of isotopic composition of sulphur in precipitation, soils and runoff for study of biogeochemical sulphur cycle in small catchments

(4 obr. v textu)

HANA GROSCHEOVÁ

Český geologický ústav, Klárov 3, 118 21 Praha 1

Předloženo 5.8.1993

Ve snaze blíže popsat biogeochemické procesy, jimiž prochází antropogenní síra při přechodu v systému atmosféra – půda – voda, jsme měřili izotopické složení síry ve srážkách, půdách a odtoku v malých povodích, lišících se velikostí vstupů síry z atmosféry. Povodí s extrémně vysokým vstupem představuje povodí X-16 Jezeří v Krušných horách, povodí s relativně nižším vstupem povodí X-30 Liz a X-31 Albrechtce na Šumavě. Zjištěné hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ síranů v odtoku (X-16A = $+4,0 \pm 0,7$ ‰, X-16B = $+3,9 \pm 0,5$ ‰, X-30 = $+5,1 \pm 0,2$ ‰, X-31 = $+5,2 \pm 0,4$ ‰) vymezují atmosférickou depozici adsorbovanou v půdě za nejpravděpodobnější zdroj mineralizace odtoku. Vývoj koncentrace celkové síry v půdních profilech je odlišný podle množství vstupující síry. V Krušných horách množství síry v půdě s hloubkou klesá, na Šumavě vytváří maximální koncentrace v hloubce asi 40 cm. To odpovídá představě o rozdílných mechanismech fixace a uvolňování síry v závislosti na množství síry vstupující do půdy. Vývoj izotopického složení síry je v obou oblastech podobný, tzn. postupné nabohacování izotopem ^{34}S s hloubkou. To odpovídá fixaci síranů a jejich bakteriální redukci.

Úvod

V rámci výzkumu malých povodí se intenzívně studuje biogeochemický cyklus síry a jeho ovlivnění antropogenními vstupy. Cílem je zjistit "osud" dodávané síry v daném ekosystému. Izotopické analýzy mohou spolu s dalšími chemickými a biologickými metodami pomoci rozlišit jednotlivé zdroje síry a sledovat její transformace v různých prostředích.

V Čechách byla prozatím věnována izotopickému studiu biogeochemických transformací síry poměrně malá pozornost. Dosud bylo shromážděno asi 100 údajů o izotopickém složení síry srážkové a atmosférické (Černý 1982, Gottstein 1986, Buzek – Černý – Šrámek 1991), dále asi 120 údajů o izotopickém složení síranů v povrchových vodách (Šmejkal – Jezerský, ne publikováno; Gottstein 1986) a asi 30 údajů o izotopickém složení síry v rašelinách (Novák 1992). Izotopické složení síry v půdách nebylo dosud sledováno.

Tato práce uvádí izotopické složení síry v síranech srážek a povrchového odtoku spolu s obsahy a izotopickým složením celkové síry v půdách. Byla sledována tři malá povodí, lišící se množstvím dodávané síry. Povodí X-16 Jezeří v Krušných horách představuje prostředí velmi zatížené antropogenně produkovaným SO_2 . Povodí X-30 Liz a X-31 Albrechtce na Šumavě představují prostředí s relativně nízkými vstupy síry z atmosféry. Cílem práce bylo porovnat izotopické složení srážek, odtoku a půdy v každém povodí a vysvětlit rozdíly mezi nimi.

Zjištěné hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ umožní: srovnat získané hodnoty s literárními údaji, odhadnout možné zdroje síry v povodí a postihnout případné rozdíly v transformacích vstupující síry.

Zdroje síry a její transformace v atmosféře, hydrosféře a pedosféře

Hlavními vstupy síry do půdy jsou mrtvá organická hmota, atmosférická depozice, zvětrávání hornin a hnojiva. V našich oblastech převládá atmosférická depozice sloučenin síry antropogenního původu, hlavně oxidu siřičitého a síranů. Výstup síry probíhá odtokem, biologickou fixací a emisemi.

Rozlišují se tyto formy výskytu síry v půdách:

- anorganické sloučeniny, které tvoří zejména sírany, popř. sulfidy,
- organické sloučeniny, které se dále dělí na estersírany a sloučeniny se sírou vázanou přímo na uhlík.

V různých typech půd jsou tyto formy zastoupeny různou měrou, liší se také jejich vzájemné zastoupení v různých půdních horizontech (Krouse – Stewart – Grinenko 1991). Estersírany (např. sírany polysacharidů, cholinů, fenolů nebo lipidů) jsou vázány na jílovou frakci a fulvové kyseliny a jejich obsah s hloubkou roste. Sloučeniny se sírou vázanou přímo na uhlík (mezi ně patří zejména: proteiny, aminokyseliny a polypeptidy, někdy i heterocykly) jsou obecně

vázány na huminové kyseliny a koloidy a jejich obsah s hloubkou klesá (Brown 1982).

Půdy dodávanou síru akumulují hlavně adsorpcí a mikrobiální fixací. Oba procesy se uplatňují rozdílně v různých typech půd, ale adsorpce zřejmě převažuje (David et al. 1991). Dochází k ní zejména na povrchu hydroxidů hliníku a železa, hlavně goethitu. I když jde o proces reverzibilní, nelze sírany desorbovat zcela, a tak adsorbované sírany mohou představovat významný propad síry v půdách (Harrison et al. 1989). Adsorpce a desorpce síranů tlumí nejen krátkodobé změny jejich koncentrace v půdní vodě, ale i rozdíly v izotopickém složení síranů (Barrow – Shaw 1977). Mezi sírany adsorbovanými a sírany v půdní vodě se rychle ustavuje izotopická rovnováha bez výrazné izotopické frakcionace (Fuller et al. 1986). Adsorpce v B-horizontu podzolů (uváděná jako nejvýznamnější proces zadržování síry) způsobuje jen nevýznamné zvýšení hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ adsorbovaných síranů vůči síranům v půdní vodě (pouze o 1 ± 1 ‰). Tyto výsledky potvrdila i laboratorní adsorpce síranů na goethit, při které byly adsorbované sírany ochuzeny proti rozpuštěným jen o cca 0,3 ‰ (van Stempvoort et al. 1990). Také Fuller et al. (1986) zjistili ochuzení adsorbovaných síranů asi o 1,5 ‰.

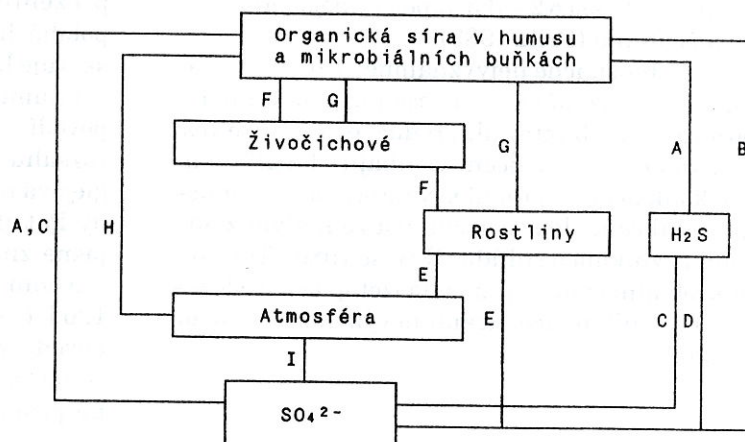
Při mikrobiologické fixaci vznikají organické sloučeniny síry prostřednictvím kovalentních vazeb. Také během těchto procesů jsou pozorovány pouze malé izotopické posuny: buněčná síra bývá vůči sulfátům lehčí asi o 0 až 3 ‰ (Krouse – Stewart – Grinenko 1991). Z hlediska změn v izotopickém složení vstupující síry je fixace málo významná.

Schematický cyklus síry v půdě ukazuje obr. 1.

V Evropě je více než 90 % atmosférických sloučenin síry antropogenního původu (Semb 1978). Asi 95 % produkovaných sloučenin tvoří oxid siřičitý, vznikající spalováním fosilních

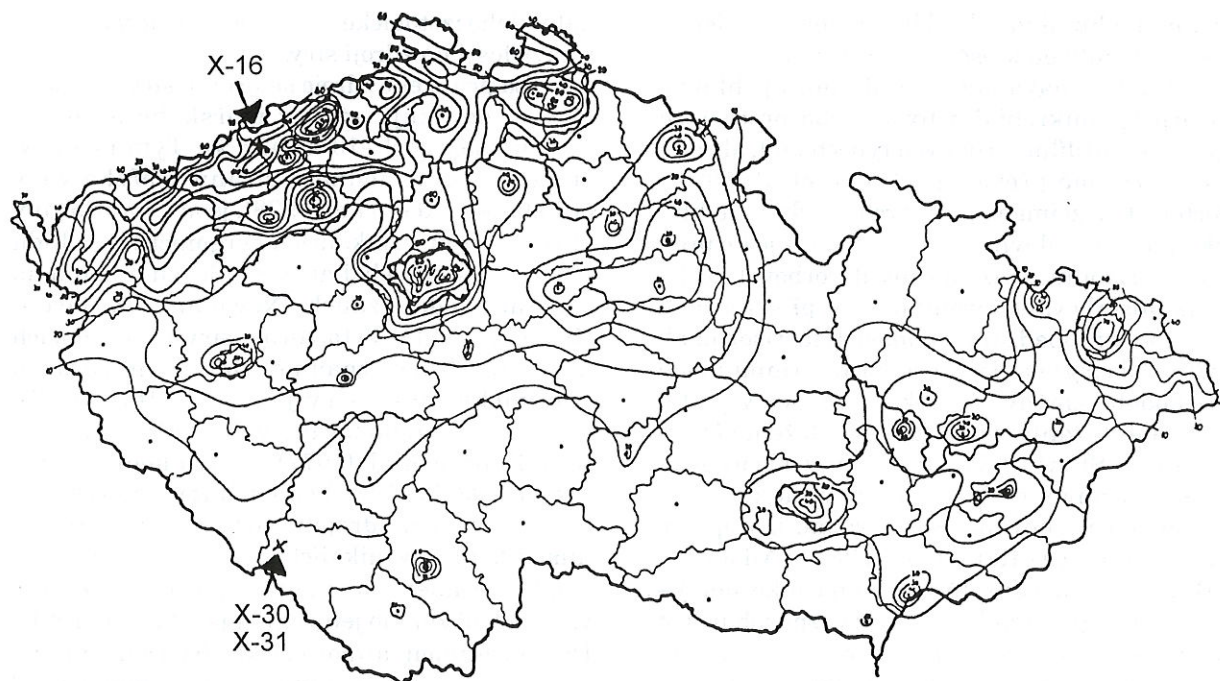
paliv. Jeho izotopické složení je značně variabilní v závislosti na zdroji síry.

Za přirozené zdroje sloučenin síry v atmosféře se považují: sírany mořského aerosolu s hodnotami $\delta^{34}\text{S}$ -10 až +16 ‰. Tyto hodnoty, snížené oproti hodnotě síranů mořské vody (+20,99 ‰ – Rees et al. 1978), jsou vysvětlovány vlivem síranů, vznikajících z organických sulfidů v tenké vrstvičce bohaté organickou hmotou na rozhraní voda-vzduch (Newman – Krouse – Grinenko 1991). Tyto zdroje síry jsou v našich podmínkách nevýznamné. Důležitým zdrojem izotopicky lehké síry je dále sulfan (H_2S), bakteriálně produkovaný v příbřežních oblastech. Kellogg et al. (1972) uvádějí hodnoty jeho $\delta^{34}\text{S}$ od -23 do +6 ‰. Podle některých výzkumů je významným zdrojem síry v atmosféře též dimetylsulfid, vznikající ze síranů redukcí řasami v oceánech; o jeho izotopickém složení je však dosud známo jen velmi málo (Thode 1991). Dalším zdrojem atmosférické síry jsou sulfan a těkavé organické sloučeniny, např. dimetylsulfid [$(\text{CH}_3)_2\text{S}$], dimetyldisulfid [$(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$], metanthiol (CH_3SH), karbonylsulfid (COS) nebo sirouhlík (CS_2) z biologických procesů na souši. Bremner (1977) uvádí, že většina volatilizované síry z aerobních půd je právě ve formě výše uvedených organických sloučenin. Ačkoliv může být v půdách produkováno významné množství sulfanu, jeho většina je složkami půdy adsorbována nebo rychle oxidována. Půda je tedy spíše jeho propadem než zdrojem. Vyšší rostliny se za podmínek "sírového stresu", tj. přebytku síry z atmosféry, zbavují síry uvolňováním sulfanu do atmosféry, čímž se emise zvětšují (Spálený 1985). Laboratorně bylo zjištěno značné ochuzení emitovaného sulfanu izotopem ^{34}S (až o 15 ‰). Nepřímým dokladem těchto pochodů v přírodě je $\delta^{34}\text{S}$ reziduální síry v různých rostlinách, značně převyšující hodnotu zdrojů a stoupající úměrně s koncentrací síry v okolní atmosféře (Krouse – Stewart – Grinenko 1991).



Obr.1. Schematické znázornění cyklu síry v půdě (podle K. A. Browna 1982)

A – mineralizace, B – mikrobiologická spotřeba, C – oxidace síry, D – redukce síranů, E – výživa rostlin, F – výživa živočichů, G – rozklad organické hmoty nebo vyměšování, H – volatilizace, I – atmosférická depozice



Obr. 2. Umístění povodí a izolinie průměrných ročních koncentrací SO_2 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Podle B. Moldana a kol. (1990)

Emitovaný sulfan je v atmosféře rychle oxidován na oxid siřičitý a společně s oxidem siřičitým antropogenního původu je z ní odstraňován několika cestami: a) suchým spadem, tj. přímým přenosem a adsorpcí na přírodní povrchy, b) mokrým spadem, čili nepřímým přenosem srážkami, a c) oxidací na sírany. Sírany ve srážkách tedy vznikají jak adsorpcí a následnou oxidací oxidu siřičitého, tak rozpouštěním částic síranových aerosolů.

Adsorpce oxidu siřičitého nebo rozpouštění oxidu siřičitého a částic síranového aerosolu ve vodních kapkách nebo povrchové vodě jsou doprovázeny slabou izotopickou frakcionací. Při oxidaci atmosférického oxidu siřičitého na sírany dochází k jejich nabohacování izotopem ^{34}S . Obecně lze u atmosférických síranů očekávat hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ asi o 2 – 3,5 ‰ pozitivnější proti oxidu siřičitému (Fritz 1983).

Jednoznačně nejvýznamnější změny v izotopickém složení jsou v přírodních podmínkách pozorovány u bakteriální redukce, jež může vést k izotopickému zlehčení vznikajících sulfidů až o několik desítek promile. Naproti tomu chemická redukce je doprovázena pouze malým zlehčením vznikajících sulfidů (Krouse 1980). Také při mikrobiální oxidaci je změna izotopického složení síry vznikajících síranů nevýznamná (Thode 1991).

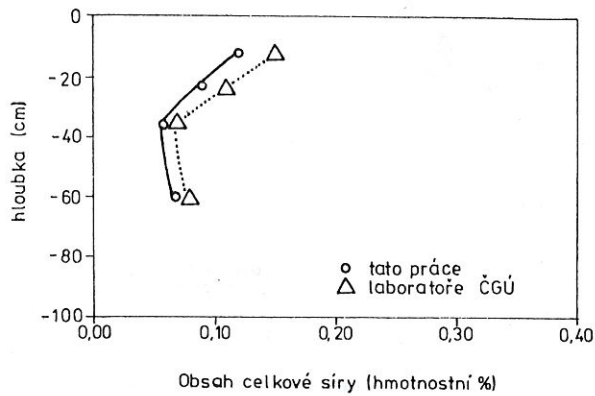
Studované lokality

Umístění studovaných lokalit a izolinie průměrných ročních koncentrací SO_2 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) ukazuje obr. 2.

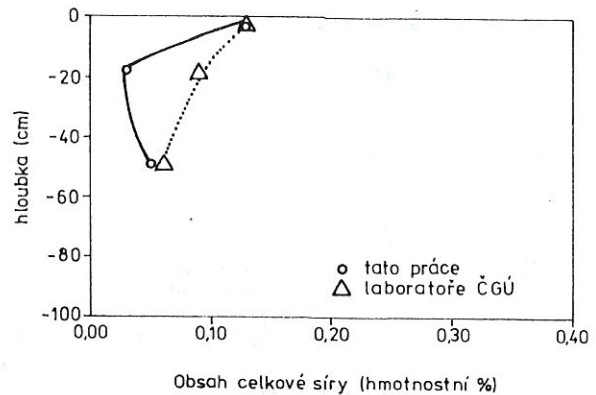
Povodí X-16 Jezeří reprezentuje silně acidifikované prostředí (list mapy 1:50 000 02–33 Chomutov, asi 2 km s. od obce Vysoká Pec). Lesní povodí, ležící na svahu Krušných hor, je budováno dvěma základními typy hornin (Patrik 1988a): 71,5 % plochy tvoří hrubozrnná, dvojslídlná až biotitová okatá ortorula a 28,5 % plochy, hlavně v horní a střední části, tvoří hrubozrnný, dvojslídlný až biotitový kataklastický granit. V povodí se vyskytují tyto typy půd (Patrik 1988a): největší část plochy, asi 48 %, zaujímá hnědá půda typická nenasycená, zde reprezentovaná vzorky 16/2 a 16/3. Ve vyšších polohách ve střední a horní části povodí se vyskytuje hnědá půda typická nenasycená až podzol humuso-železitý, zabírající asi 44 % plochy povodí a zde zastoupený vzorkem 16/6. V malém rozsahu se vyskytují též hnědá půda oglejená, glejová půda a rankery. Podrobněji popisuje půdy Patrik (1988a). Vegetace v povodí vykazuje jasné známky ovlivnění antropogenními vlivy: původní porosty, kyselé bučiny, o stáří asi 80 – 120 let, se dnes zachovaly pouze ve spodní části povodí. Ve vyšších polohách střední a horní části se zachovalo pouze několik malých reliktních značně poškozeného smrkového lesa. Volné plochy

Krušné hory

X-16, sonda 2



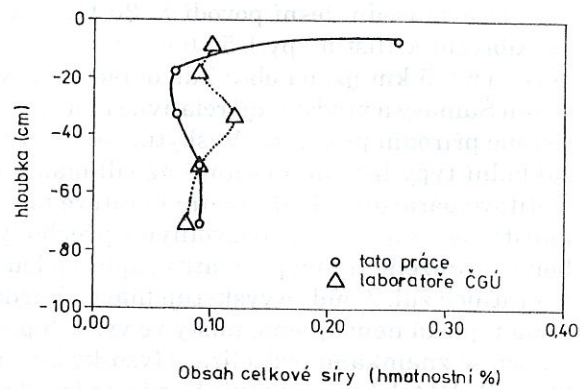
X-16, sonda 3



Obr. 3a. Obsah a izotopické složení celkové síry v půdních profilech

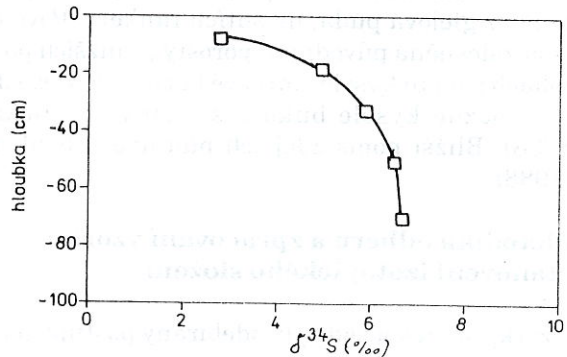
Obr. 3b. Obsah a izotopické složení celkové síry v půdních profilech

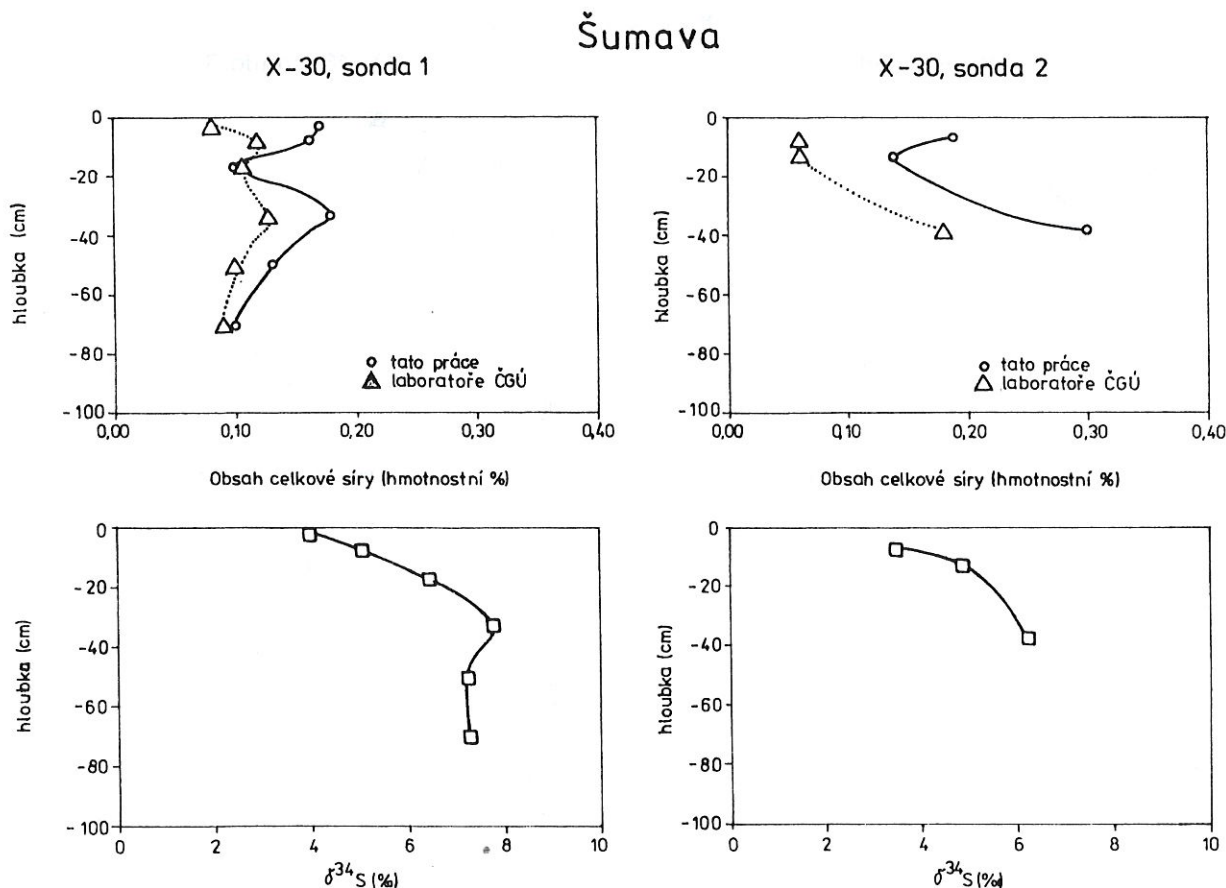
X-16, sonda 6



T a b u l k a 1. Izotopické složení síranů srážek Krušných hor a Šumavy

X-14 Vysoká Pec:	$\delta^{34}\text{S}\text{‰}$
11.4.-15.5. - WO	+7,7
16.5.-11.7. - WO	+7,6
25.10.-11.12. - WO	+8,7
červen	+5,5
červen - WO	+7,0
listopad	+5,1
listopad - WO	+6,3
X-30 Liz:	$\delta^{34}\text{S}\text{‰}$
15.5. - 12.7. - WO	+7,9





Obr. 3c. Obsah a izotopické složení celkové síry v půdních profilech

byly osázeny břízou, smrkem pichlavým a jeřábem.

Dvě sousední lesní povodí X-30 Liz a X-31 Albrechtec (list mapy 1:50 000 22-34 Vimperk, asi 2,5 km jz. od obce Zdíkov) leží na sv. svahu Šumavy a představují relativně málo znečištěné přírodní prostředí. Vyskytují se zde dva základní typy hornin: biotitové až sillimanit – biotitové pararuly a leukokratiní biotitové migmatity se vzájemnými pozvolnými přechody, hojně prorážené žilami pegmatitů, aplitů a leukokratiních žul. Z půd se vyskytují hlavně hnědá půda typická nenasyčená, místy ve vyšších polohách se známkami podzolizace (vzorky 30/1 a 30/2). Podél toků se vyskytuje hnědá půda oglejená až glejová půda, na sutích rankery. Povodí jsou zalesněna původními porosty, v nižších polohách jsou to kyselé smrkové bučiny, ve vyšších jsou běžné kyselé bukové smrčiny (Jehlička 1988). Blíže popis zdejších půd uvádí Kinkor (1988).

Metodika odběru a zpracování vzorků, stanovení izotopického složení

Vzorky srážek a vod byly odebírány postupy po-

dle Moldana et al. (1986). Odebíraly se dva druhy srážek: jednak srážky čisté, tzv. wet only – WO (odebírané do lahví odkrývaných pouze v době deště), jednak srážky s podílem prašného spadu (odebírané do trvale odkrývaných nádob).

Ze vzorků srážek a vod byly získány sulfáty pro izotopická měření metodou gravimetrického srážení síranu barnatého BaSO_4 0,25M BaCl_2 .

Pro stanovení obsahu celkové síry v půdách byly použity vzorky půd odebrané a též zpracovávané Kinkorem (1988): vzorek 16/2 byl odebrán z acidifikované oblasti povodí X-16A, kde smrkový porost odumřel a nově byly vysázeny břízy, vzorek 16/3 z méně acidifikovaného povodí X-16B s bukovým lesem, vzorek 16/6 z horní části povodí X-16A, kde se zachoval zbytek původního smrkového porostu, vzorky 30/1 a 30/2 reprezentují méně acidifikované povodí X-30 Liz na Šumavě. Byla použita Eschkova metoda stanovení celkové síry v uhlí a koks (Chakrabarti 1978). Pro ověření přesnosti této metody byl celkový obsah síry v půdách stanoven též jodometrickou titrací po rozkladu vzorku pyrolýzou (Weiss et al. 1983) v analytické laboratoři ČGÚ.

Oxid siřičitý pro izotopická měření byl ze získaného sulfátu barnatého BaSO_4 připraven

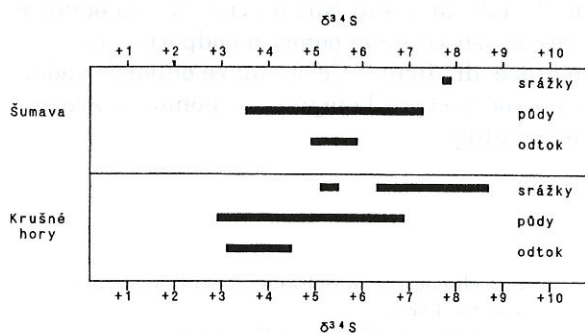
metodou Yanagisawy a Sakaie (1983). Navážku 8 mg sulfátu barnatého smísíme se 160 mg směsí oxidu vanadičného V_2O_5 a oxidu křemičitého SiO_2 (v poměru 1:1). Důkladně rozetřeme v achátové misce a vsypeme do ampule z křemenného skla o průměru 9 mm, kterou uzavřeme pomocí dvou chomáčků křemenné vaty ve vzdálenosti asi 1 cm. Do zbývající části ampule vložíme smotek měděného drátu, který byl předtím redukován ve vodíku při teplotě 1000 °C. Měď snižuje parciální tlak kyslíku při reakci, takže je potlačena tvorba oxidu sírového SO_3 a vzniká převážně oxid siřičitý SO_2 . Ampuli vložíme do křemenného reaktoru, z kterého je vyčerpán vzduch, a ošlehnutím plamenem odplyníme. 30 minut ji pak vyhříváme odporovou pecí, zpočátku za teploty menší než 500 °C, posledních 10 minut za teploty 1000 °C. Voda kondenzuje v pastí s nuceným oběhem, ponořené do směsi suchého ledu a ethylalkoholu. Vznikající SO_2 je vymrazován v ampuli o průměru cca 6 mm, ponořené do kapalného dusíku. Po 30 minutách je ampule odtavena.

Izotopické složení síry bylo měřeno v izotopové laboratoři ČGÚ na hmotnostním spektrometru Finnigan MAT 251 s přesností $\delta^{34}S_{CDT} \pm 0,2 \text{ ‰}$.

Výsledky a diskuse

S r á ž k y

Období od dubna 1990 do dubna 1991 bylo velmi chudé na srážky a množství síranů v odebraných vzorcích často nepostačovalo na izotopickou analýzu (zvláště pro šumavská povodí). Nepodařilo se nám tedy získat dostatečné údaje o roční variaci hodnot $\delta^{34}S$ ve srážkových síranech, ani reprezentativní průměrnou hodnotu. Získané údaje, uvedené v tabulce 1, lze tedy považovat pouze za orientační.



Obr. 4. Srovnání izotopického složení síry srážek, půd a odtoku pro povodí v Krušných horách a na Šumavě

O d t o k

V odtoku v Krušných horách byly zjištěny v povodí X-16A průměrné hodnoty $\delta^{34}S +4,04 \pm 0,71 \text{ ‰}$, v povodí X-16B $+3,9 \pm 0,46 \text{ ‰}$. Hodnota je v obou případech značně stálá a nevykazuje sezónní změny. Ojedinelým výkyvem je v obou případech pouze hodnota v měsíci říjnu, dosahující v povodí X-16A $+7,1 \text{ ‰}$, v povodí X-16B $+5,1 \text{ ‰}$. Obě hodnoty byly naměřeny za zcela průměrných koncentrací síranů (ty činí $55,7 \pm 1,78$, resp. $63,1 \pm 2,55 \text{ mg.l}^{-1}$) a nejsou zřejmě způsobeny bakteriální aktivitou. V literatuře často uváděná negativní korelace mezi koncentrací síranů a jejich izotopickým složením nebyla v povodí zjištěna. Získaná izotopická data velmi dobře souhlasí s údaji Šmejkal a Jezerského (nepublikováno), kteří během hydrologického roku 1985 pozorovali v potocích u Horního Jiřetína, tj. v těsné blízkosti povodí X-16, podobné nízké pozitivní hodnoty $\delta^{34}S$ s velmi malou sezónní variabilitou. Takto by se mohl izotopicky projevovat zcela převažující vstup antropogenního SO_2 suchou depozicí – cca 80 % (Pačes 1985). Pro SO_2 , vznikající spalováním hnědého uhlí ze severních Čech, se udává hodnota $\delta^{34}S$ kolem $+2,5 \text{ ‰}$ (Buzek – Černý – Šrámek 1991). Když uvážíme jeho míšení se srážkovými síranými (v poměru cca 80 % oxidu siřičitého a 20 % síranů – Pačes 1985), vychází pro antropogenní síru vstupující do povodí hodnota $\delta^{34}S$ mezi $+3,5$ až $+4 \text{ ‰}$, tedy hodnota shodující se velmi dobře s pozorovanými hodnotami pro odtok. Síranová mineralizace odtoku je zřejmě odvozena z antropogenní síry vstupující do povodí.

V odtoku v povodích X-30 Liz a X-31 Albrecht na Šumavě byly změřeny průměrné hodnoty $\delta^{34}S = +5,08 \pm 0,18 \text{ ‰}$, resp. $+5,19 \pm 0,36 \text{ ‰}$, tedy též velmi stálé a asi o 1 ‰ vyšší než v odtoku v Krušných horách. To lze vysvětlit nižším podílem izotopicky lehčího oxidu siřičitého v celkové depozici (Dvořáková 1988).

P ů d a

Hodnoty obsahu celkové síry a její izotopické složení v půdních profilech v obou povodích ukazuje obr. 3. Z něj je patrné, že koncentrace celkové síry v půdách v Krušných horách ve dvou případech do hloubky klesají, v jednom je trend podobný jako na Šumavě, tj. nejdříve koncentrace vzrůstá k maximu v hloubce asi 40 cm a pak klesá. Povrchové koncentrace jsou v Krušných horách o něco vyšší než na Šumavě. Povrchové hodnoty $\delta^{34}S$ jsou v obou povodích prakticky shodné. Průměrné $\delta^{34}S$ je v obou případech $+3,8 \text{ ‰}$. V obou povodích stoupá $\delta^{34}S$ shodně s hloubkou až k hodnotám kolem $+7 \text{ ‰}$.

Srovnání izotopického složení srážek, půd a odtoku v obou povodích ukazuje obr. 4.

Zjištěné trendy lze interpretovat dvěma způsoby: jako výsledek mísení dvou zdrojů (izotopicky lehké síry dodávané z povrchu a horninové síry), nebo jako výsledek izotopické frakcionace při procesech v povrchové zóně.

Pro horninovou síru v povodí X-16 lze předpokládat hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ blízké 0 ‰ (Šmejkal - Jezerský, nepublikováno), tzn., že jejím zvětřáváním by měly vznikat sírany podobného izotopického složení. Tyto hodnoty jsme v odtoku ani v půdní vrstvě nezjistili. Předpoklad o možném přínosu horninové síry podzemní vodou můžeme vyloučit.

Je známo, že síra v rostlinstvu má stejné izotopické složení jako síra v okolní atmosféře (Krouse - Stewart - Grinenko 1991), tzn. v našem případě $\delta^{34}\text{S} = +2 - 3$ ‰. Protože se naše data týkají celkové síry, která je ve svrchních půdních horizontech hlavně ve formě organických sloučenin, může být humus hlavní složkou fixující atmosférickou síru.

Síra je v kyselých půdách zadržována a uvolňována hlavně reakcí síranových iontů s hydroxidy hliníku, kdy se podle klesající hodnoty pH sírany buď adsorbují nebo vznikají bazické sírany typu $\text{Al}_x(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z$, např. jurbanit AlOHSO_4 (Khanna et al. 1987). Pačes a Pačesová (1988) na základě složení vody usuzují, že také v Krušných horách se síra hromadí ve formě pseudoalunitu $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ nebo pseudojurbanitu AlSO_4OH . Vzhledem k tomu, že je známo (Johnson - Henderson 1978), že spodnější horizonty adsorbují větší množství síranů než svrchní, mohla by adsorpce přispět k vyšším hodnotám $\delta^{34}\text{S}$ půdní síry spíše v hlubších horizontech, kde sírany tvoří větší část půdní síry. Pro přesnější vymezení rozsahu těchto procesů je nutné znát podíl síranové frakce a jeho izotopické složení v půdním profilu.

Z přirozených procesů by se mohla pozorovaným způsobem (tj. pozitivnější hodnoty s větší hloubkou) projevit v půdě především bakteriální redukce síranů s uvolňováním lehčího izotopu ^{32}S ve formě H_2S a organických sloučenin. Pozitivnější hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ ve větších hloubkách vznikají postupnou akumulací izotopicky

lehčí síry z redukce sulfátů ve vyšších horizontech.

Závěr

Pro srážky se vzhledem k jejich nedostatečnému množství ve sledovaném období, tj. od dubna 1990 do dubna 1991, nepodařilo získat reprezentativní soubor jejich izotopického složení během roku. Získané hodnoty z Krušných hor však naznačují, že síra vstupující do povodí z atmosféry má poměrně stálé izotopické složení a lze ji označit jako zdroj mineralizace.

V půdních profilech v krušnohorském povodí X-16 Jezeří koncentrace celkové síry s hloubkou klesala, v povodích šumavských X-30 Liz a X-31 Albrechtec naopak nejprve s hloubkou stoupala, pak klesala. Povrchové koncentrace byly vyšší v Krušných horách. Izotopické složení celkové síry v půdních profilech ve všech případech shodně stoupalo s hloubkou od povrchových hodnot $\delta^{34}\text{S} = +3$ až $+4$ ‰ k hodnotám kolem $+7$ ‰ v hloubce 80 cm. Srovnáme-li obě povodí, je zřejmé, že změny v izotopickém složení celkové půdní síry s hloubkou jsou srovnatelné. To svědčí o obdobném mechanismu transformace síry. Naproti tomu změny koncentrace půdní síry s hloubkou jsou odlišné. Na povodí s vyšším vstupem síry dochází k významnému snížení obsahu síry bez odpovídajících změn izotopického složení. Toto snížení lze vysvětlit pouze uvolňováním síry. Toto uvolňování síry bez transformace je nejvýznamnější odchylkou povodí Krušných hor oproti povodím na Šumavě.

Hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ síranů v odtoku z obou povodí odpovídají jejich atmosférickému původu. Asi o 1 ‰ vyšší hodnota pro šumavská povodí může být způsobena izotopicky poněkud těžší sírou s menším podílem oxidu siřičitého, vstupující do těchto povodí.

Poděkování: Chtěla bych poděkovat především dr. Martinu Novákovi, CSc., za odborné vedení, všestrannou pomoc a podporu během celé práce, dr. Jiřímu Černému za odborné vedení a pomoc a svým kolegům za pomoc a kritické připomínky.

Literatura

- Barrow, N. J. - Shaw T. C. (1977): The slow reactions between soil and anions: 7. Effect of time and temperature of contact between and adsorbing soil and sulfate. - Soil Sci., 124, 347-354. Baltimore.
- Bremner, J. M. (1977): Role of organic matter in volatilization of sulphur and nitrogen from soils. Proc. Symp. Soil Organic Matter Studies, 2, 229 - 39. IAEA, FAO and Agrochimica Braunschweig, 6 - 10 September 1976, Vienna, IAEA.
- Brown, K. A. (1982): Sulphur in the environment: a review. - Environmental Poll., Ser. 3, 47 - 80. London.
- Buzek, F. - Šrámek, J. - Černý, J. (1991): Sulfur isotope studies of atmospheric S and the corrosion of monuments in Prague, Czechoslovakia. Chapter 8.9. In: H.

- R. Krouse – V. A. Grinenko (eds.): Stable isotopes. Natural and anthropogenic sulphur in the environment. SCOPE 43. – John Wiley and Sons, 431 pp. Chichester.
- Černý, J. (1982): Sledování poměru stabilních izotopů síry ve srážkách v Praze. – Dipl. práce. MS přírodověd. fak. KU. Praha.
- David M. B. – Fasth W. J. – Vance G. F. (1991): Forest soil response to acid and salt additions of sulfate. 1. Sulfur constituents and net retention. – *Soil Sci.*, 151, 136–145. Baltimore.
- Dvořáková, M. (1988): Atmosférická depozice v malých povodích. – MS Čes. geol. úst. Praha.
- Fuller, R. D. – Mitchell, M. J. – Krouse, H. R. – Wyskowski, B. J. – Driscoll C. T. (1986): Stable sulfur isotope ratios as a tool for interpreting ecosystem sulfur dynamics. – *Water, Air Soil Pollution*, 28, 163–171. Amsterdam.
- Gottstein, O. (1986): Vliv antropogenní činnosti na geochemii izotopů síry. – MS Seminář geochemie II. Příbram.
- Groscheová, H. (1991): Sledování poměru stabilních izotopů síry ve vodách a půdách v malých povodích. – Dipl. práce, MS přírodověd. fak. KU. Praha.
- Harrison, R. B. – Johnson, D. V. – Todd, D. E. (1989): Sulfate adsorption and desorption reversibility in a variety of forest soils. – *J. Environ. Qual.*, 18, 419–426.
- Chakrabarti, J. N. (1978): Analytical procedures for sulfur in coal desulfurization products. In: C. Karr Jr. (Edit.) Analytical methods for coal and coal products. – Academic Press. New York.
- Jehlička, J. (1988): Geochemický výzkum malých povodí v CHKO Šumava. – MS Čes. geol. úst. Praha.
- Johnson, D. W. – Henderson, G. S. (1978): Sulfate adsorption and sulfur fractions in a highly weathered soil under a mixed deciduous forest. – *Soil Sci.*, 128, 34–40. Baltimore.
- Kellogg, W. W. – Cadle, R. D. – Allen, E. R. – Latrus, A. L. – Martell, E. A. (1972): The sulphur cycle. – *Science*, 175, 582–596. Washington.
- Kinkor, V. (1988): Influence of acid rain on chemical properties of soils in Bohemian Massif in Czechoslovakia. – MS Čes. geol. úst. Praha.
- Khanna, P. K. – Prenzel, J. – Meiwes, K. J. – Ulrich, B. – Matzner, E. (1987): Dynamics of sulfate retention by acid forest soils in an acidic deposition environment. – *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51, 446–452. Madison, Wisconsin.
- Krouse, H. R. (1980): Sulphur isotopes in our environment. In: P. Fritz – J. Ch. Fontes (eds.): Handbook of environmental isotope geochemistry. Vol. I: The terrestrial environment. – Elsevier Sci. Publ. Comp., 545 pp. New York.
- Krouse, H. R. – Stewart, J. W. B. – Grinenko, V. A. (1991): Pedosphere and biosphere. Chapter 7. In: H. R. Krouse – V. A. Grinenko (eds.): Stable isotopes. Natural and anthropogenic sulphur in the environment. SCOPE 43. – John Wiley and Sons, 431 pp. Chichester.
- Moldan, B. et al. (1986): Metodika řešení výzkumného úkolu Optimalizace geochemických procesů v krajině. – MS Čes. geol. úst. Praha
- Newman, L. – Krouse, H. R. – Grinenko, V. A. (1991): Sulphur isotope variations in the atmosphere. Chapter 5. In: H. R. Krouse – V. A. Grinenko (eds.): Stable isotopes. Natural and anthropogenic sulphur in the environment. SCOPE 43. – John Wiley and Sons, 431 pp. Chichester.
- Novák, M. (1992): Mobilita síry v recentních rašeliništích. – MS Čes. geol. úst. Praha.
- Pačes, T. (1985): Sources of acidification in Central Europe estimated from elemental budgets in small basins. – *Nature*, 315, 31–35. London.
- Pačes, T. – Pačesová, E. (1988): Geochemie zvětrávání v povodí Trnávky a v ostatních sledovaných územích. – MS Čes. geol. úst. Praha.
- Patrik, M. (1988a): Geochemické zhodnocení hornin acidifikovaného povodí Jezeří. – Diplomová práce, UJEP. Brno.
- Rees, C. E. – Jenkins, W. J. – Monster, Jan (1978): The sulphur isotopic composition of ocean water sulfate. – *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, 42, 377–381.
- Spálený, J. (1985): Spolupůsobení atmosférického SO₂ a síranů na vyšší rostliny. In: Působení imisií v biosféře. Sborník z konference. Bratislava, Praha.
- Stanko, Karen M. – Fitzgerald, J. W. (1990): Sulfur transformations in forest soils collected along an elevational gradient. – *Soil Biol. Biochem.*, 22, 213–216.
- Stempvoort, D. R. van – Reardon, E. J. – Fritz, P. (1990): Fractionation of sulfur and oxygen isotopes in sulfate by soil sorption. – *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 54, 2817–2826. Oxford.
- Šmejkal, V. – Jezerský, Z. (sine): Izotopické složení síry a kyslíku sulfátů podzemních a povrchových vod východní části Krušných hor a jejich podhůří. – MS. Geofond. Praha.
- Thode, H. G. (1991): Sulphur isotopes in nature and the environment. An overview. Chapter 1. In: H. R. Krouse – V. A. Grinenko (eds.): Stable isotopes. Natural and anthropogenic sulphur in the environment. SCOPE 43. – John Wiley and Sons, 431 pp. Chichester.
- Weiss D. et al. (1983): Metody chemické analýzy nerostných surovin. – Ústř. úst. geol. Praha.
- Yanagisawa, F. – Sakai, H. (1983): Preparation of SO₂ for S ratio measurements by the thermal decomposition of BaSO₄–V₂O₅–SiO₂ mixtures. – *Anal. Chem.*, 55, 985–987.

Use of isotopic composition of sulphur in precipitation, soils and runoff for study of biogeochemical sulphur cycle in small catchments

Isotopic composition of sulphate in rainwater and runoff in two small catchments in the Bohemian Massif (Czechoslovakia) differing in their inputs of atmospheric sulphur is presented, complemented with content and $\delta^{34}\text{S}$ values of total sulphur in soils. The objective of the study was to compare these values in both catchments with literary data in an attempt to trace transformations of sulphur compounds of anthropogenic origin in the atmosphere – soil – water system. Measured $\delta^{34}\text{S}$ values of runoff sulphates (in the highly polluted catchment X-16 Jezeří in the Krušné hory Mts = $+4.0 \pm 0.7$ ‰ in stream "A" and $+3.9 \pm 0.5$ ‰ in stream "B", in the much less polluted catchments in the Šumava Mts = $+5.1 \pm 0.2$ ‰ in the X-30 and $+5.2 \pm 0.4$ ‰ in the X-31 catchment) indicate atmospheric deposition as the most probable source of these sulphates. The development of total sulphur content of soil with the depth varies according to different sulphur inputs. In the highly polluted area of the Krušné hory Mts it decreased continuously with the depth. In deposition area of the Šumava Mts the soil sulphur content has maximum values at the depth of about 40 cm. It corresponds to similar mechanisms of sulphur trans-

formation, but showing some loss of sulphur with increasing sulphur input. The $\delta^{34}\text{S}$ values of the soil sulphur increase with the depth in both catchments as a result of sulphate reduction.

Translated by the author

Explanation of figures

1. The soil sulphur cycle:
A. Mineralization B. Immobilization C. Oxidation D. Reduction E. Uptake F. Predation and grazing G. Death and/or excretion H. Volatilization I. Deposition (after Brown, 1982).
2. Location of the catchments and isolines of mean annual concentrations of SO_2 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Modified from Moldan et al. (1990).
3. Content of total sulphur and $\delta^{34}\text{S}$ in soil profiles.
4. Comparison of isotopic composition of precipitation, soils and runoff in both catchments.

Explanation of table 1

Isotopic composition of sulphate in precipitation in Krušné hory Mts.

RECENZE

V. Vlačíha et al.: **Údolí Hasiny u Lipence**. Průvodce přírodovědnou naučnou stezkou.

Tři roky po otevření geologicky a ekologicky zaměřené naučné stezky v křídových horninách na březích potoka Hasiny u Lipence jz. od Loun (viz Geol. Průzk., 3/1990) vyšel snahou základní organizace Českého svazu ochránců přírody tiskem i textový průvodce. Brožura o rozsahu 32 stran obsahuje kromě podrobného popisu všech 10 zastávek naučné stezky, doplněného vysvětlivkami k nejdůležitějším odborným termínům, i kapitulu o geologické stavbě a výčet

zastižitelných recentních faunistických společenstev. Závěrečná kapitola o ekologické výchově podtrhuje význam vyváženého vztahu člověka k přírodě, k němuž je třeba vést již děti a mládež. Právě naučné stezky k tomu mohou významnou měrou napomoci. Naučnou stezkou Údolí Hasiny u Lipence prošly za dobu její existence již stovky žáků ze škol na Lounsku a ostatních návštěvníků. Právě vydaný textový průvodce ji chce přiblížit i dalším. Publikace, doplněná kresbami a mapkami, vyšla v nákladu 400 výtisků. Bude k dostání za 10,- Kč v lounských knihkupectvích okresním muzeu nebo v základní škole v Lipenci.

Přemysl Zelenka