



Modelování sdružených procesů jako nástroj pro porozumění vývoje chemizmu podzemní vody

Autoreferát dizertační práce

Studijní program: P3901 – Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: 3901V055 – Aplikované vědy v inženýrství

Autor práce: Ing. Ivan Bruský
Vedoucí práce: doc. Ing. Jan Šembera, Ph.D

Praha 2016

Abstrakt

Práce je zaměřena na porozumění vývoji chemizmu podzemní vody za použití modelování, které je doloženo vytvořenými modely. Modely jsou aplikovány na data z experimentů i z reálné lokality. Výsledky vytvořených modelů jsou srovnatelné s měřeními. Důležité jsou kinetické reakce, které určují rychlost uvolňování látek do roztoku a rychlost přibližování systému do rovnovážného stavu. Parametry kinetických reakcí zájmových minerálů získané z odborné literatury jsou použité při modelování laboratorních experimentů a reálného systému.

V první části dizertační práce byl vytvořen model rozpouštění křemene a živců. Výsledky modelu byly porovnány s měřeními z vsádkových experimentů louhování žulové drti v demineralizované vodě. Velikosti měněných reakčních povrchů byly změřeny metodou BET. Kinetické konstanty rozpouštění jednotlivých minerálů byly kalibrovány. Nakalibrované kinetické konstanty leží v intervalu hodnot popsanych v literatuře. Až na výjimky bylo dosaženo shody trendů mezi vypočtenými a změřenými hodnotami. Rozdíl mezi vypočtenými a změřenými hodnotami se pohybuje do dvaceti procent.

Druhá část práce je zaměřena na úpravu a aplikaci modelu z první části práce na reálnou lokalitu. Vybranou lokalitou je Česká křídlová pánev, pro kterou jsou k dispozici data z hlubokého oběhu podzemní vody. Hodnoty kinetických konstant jsou vypočteny z hodnot z odborné literatury a kalibrovanými parametry jsou specifické reakční povrchy živců. Malé reakční povrchy jako výsledek kalibrace kvalitativně korespondují s malým množstvím zbytkových živců, které navíc mohou být pokryty sekundárními minerály. Výsledky modelu cenomanského akviferu odpovídají analýzám podzemní vody. Pro turonský akvifer není vhodné použít stejný model k interpretaci naměřených dat, protože v tomto akviferu dochází k mísení starších pozemních vod s mladší vodou infiltrovanou z povrchu.

Třetí část práce se zabývá sdruženým modelem, který je aplikován na dva laboratorní experimenty, kdy protéká voda puklinou v horninovém bloku. V prvním experimentu je použit novakulitový blok a v mechanické části modelu se uvažuje Tlaková koroze. Výsledky modelu odpovídají měřením po kalibraci kinetických konstant (které leží v intervalu přípustných hodnot) a reakční plochy v chemické části modelu. Vysoká hodnota reakční plochy může být způsobena stupněm drsnosti stěn pukliny. V druhém experimentu je použit žulový blok a v mechanické části modelu se uvažuje Tlakové rozpouštění. Výsledky modelu mají dobrou shodu s měřením hydraulického rozevření pukliny pouze v první izotermické části experimentu. Pro větší shodu mezi měřením a výsledkem výpočtu byla provedena kalibrace makroskopického efektivního napětí. Výsledné koncentrace s měřeními příliš nekorespondují. Uspokojivá shoda byla nalezena po změně poměrů zastoupení minerálů v hornině (Bond a kol., 2015b).

Abstract

The thesis is focused on groundwater chemistry evolution. Mathematical models are used to understand the evolution. Models are applied on data from laboratory experiments and data from a real site. The results of models correspond to measurements. Kinetic reactions are important in models, because they determine the rate of releasing chemical agents from minerals into the solution and the rate of the equilibrium state approaching. Parameters of kinetic reactions are obtained from literature and they are used in modeling of laboratory experiments and a real system.

The model of quartz and feldspar dissolution was created in the first part of this thesis. Results of the model are compared with measurements from batch experiments of crushed granite leaching. The values of reaction surfaces were measured by the BET method. Kinetic constants of minerals were calibrated. Calibrated values do not exactly correspond to expected values but they are in ranges of acceptable values. There is an agreement between computed and measured trends but there are some exceptions. Difference between calculated and measured values is up to twenty percent.

The second part of the thesis is focused on the modification and application of the model from the first part. The model was applied on the Czech Cretaceous Basin because there are available data which describe the deep circulation of groundwater in this basin. The values of kinetic constants are calculated from values from the literature and the calibrated parameters are specific reaction surfaces of feldspars. A small reaction surface as a result of the calibration qualitatively corresponds to the small amount of residual feldspars which also may be covered by secondary minerals. Results of the Cenomanian aquifer model correspond to the chemical evolution of groundwater in the aquifer. It is not appropriate to use the same model to interpret the measured data in the Turonian aquifer because in this aquifer the old groundwater is being mixed with younger water infiltrated from the surface.

The third part of the thesis deals with the coupled model, which is applied to two laboratory experiments. In these experiments water flows through a fracture in a rock block. The novaculite block is used in the first experiment and Stress Corrosion is considered in the mechanical part of the model. Results of the model correspond to the measurements after calibration of kinetic constants (which are in the range of acceptable values) and the reaction surface of the chemical part of the model. The high value of the reaction surface may be caused by high roughness of fracture walls. The granite block was used in the second experiment and Pressure Solution is considered in the mechanical part of the model. Results of the model have a good agreement with the measurements of hydraulic aperture only in the first isothermal part of the experiment. The calibration of the macroscopic effective stress was performed to reach better results for the hydraulic aperture. The resulting concentrations do not correspond to measurements well. The satisfactory agreement was found after the change of the mineral content in the rock (Bond et al., 2015b).

Obsah

1	Cíle a struktura práce.....	4
2	Teoretický úvod.....	5
2.1	Použité softwary	6
2.1.1	The Geochemist's Workbench	6
2.1.2	Semchem	7
3	Model vsádkového experimentu	8
3.1	Experiment.....	8
3.1.1	Horninová drť	9
3.1.2	Voda	9
3.2	Model.....	9
3.2.1	Hornina.....	10
3.2.2	Voda	11
3.3	Výsledky modelu	12
3.3.1	Grafické porovnání.....	13
3.4	Závěr.....	13
4	Model dlouhodobého vývoje podzemní vody	15
4.1	Úvod do problematiky	15
4.1.1	Geologie oblasti.....	16
4.1.2	Hydrogeochemie oblasti.....	17
4.2	Model.....	18
4.2.1	Specie a chemické reakce.....	19
4.2.2	Složení počátečního roztoku	21
4.2.3	Ostatní parametry a předpoklady	21
4.2.4	Modelovaný systém.....	22
4.3	Výsledky modelu	22
4.3.1	Grafické porovnání.....	23
4.4	Diskuze výsledků.....	24
4.5	Závěr.....	25
5	Sdružený model.....	26
5.1	Popis modelu	26
5.2	Algoritmus fungování modelu.....	27
5.2.1	Transportně reakční část.....	28
5.2.2	Mechanická část	29
5.3	Modely.....	33
5.3.1	Novakulit.....	33
5.3.2	Žula.....	40
6	Závěry.....	47
	Citovaná literatura.....	49
	Soubor prací autora.....	52

1 Cíle a struktura práce

Cílem dizertační práce je prohloubit porozumění vývoje chemizmu podzemní vody za použití modelování. Pro některé aplikace je modelování vývoje chemizmu podzemní vody jediným dostupným způsobem predikce vlastností podzemní vody v horninovém prostředí. Zejména u dlouhodobých predikcí může být modelování vhodný nástroj. Chceme-li model použít k dlouhodobým předpovědím, musíme věrohodně s pomocí experimentů získat parametry pro modelování a ověřit jejich hodnoty srovnáním s pozorovaným vývojem chemizmu přirozeně pomalu proudících podzemních vod, tj. vod v hlubokém vodním oběhu.

Při modelování vývoje chemizmu vody jsou důležité kinetické reakce, které určují rychlost uvolňování látek do roztoku a rychlost přibližování systému do rovnovážného stavu. Rychlost kinetických reakcí je relativní vzhledem k době trvání modelované skutečnosti. Kinetické reakce v reálných podzemních systémech mnohdy ani nemohou dosáhnout rovnováhy, protože horninu omývá stále nová voda, dochází tak k ustálenému stavu odlišnému od chemické rovnováhy.

Protože jsou kinetické reakce důležitou součástí při modelování vývoje chemizmu vod, je cílem této práce ověřit, zda jsou kinetické konstanty zájmových minerálů získané z odborné literatury uplatnitelné při modelování reálných systémů a laboratorních experimentů. Kinetická konstanta je důležitým parametrem při výpočtu rychlosti kinetické reakce.

Cílem první části dizertační práce je vytvořit model rozpouštění křemene a živců na základě dat z laboratorních experimentů, porovnat vypočtené hodnoty s naměřenými hodnotami a porovnat použité kinetické konstanty s hodnotami z odborné literatury. Získaná data jsou z vsádkových experimentů louhování žulové drti v demineralizované vodě.

Druhá část práce si klade za cíl aplikaci upraveného modelu, vytvořeného v první části této práce, na dostupná data z hlubokého oběhu podzemní vody v České křídové pánvi. Dále je v této části zjištěno, zda jsou kinetické parametry získané z odborné literatury relevantní i pro model dlouhodobého vývoje podzemní vody.

Třetí část práce ilustruje použitelnost geochemického modelování jako součásti komplexnější úlohy. Spojuje model rozpouštění horniny s modelem mechanického uzavírání jedné pukliny v laboratorním měřítku. Model rozpouštění horniny je vytvořen na základě znalostí získaných při práci na prvních dvou částech této práce. Vytvořený sdružený model je aplikován na dva laboratorní experimenty s cílem vysvětlit pozorované jevy.

Dalším krokem by mohlo a mělo být rozšíření modelu sdružených procesů do polního měřítko (dlouhodobého chování puklinové sítě v hornině). Tento krok však přesahuje časové možnosti řešení této dizertační práce, zůstává plánem do budoucna a není tedy součástí této práce.

2 Teoretický úvod

K vytvoření transportně reakčního geochemického modelu a k následným simulacím byly použity modelovací softwary, které stojí na teoretických základech matematiky a fyzikální chemie.

V principu existují dva základní přístupy k modelování reakčního transportu chemických látek v kontinuu. Jsou to Eulerův přístup, pro který jsou hlavními nezávislými proměnnými prostorové a časová souřadnice, a Lagrangeův přístup, který proudění popisuje pohybem částic kontinua v čase. V této práci budeme používat první ze zmíněných přístupů. Reakční část modelu je popsána soustavou nelineárních rovnic a obyčejných diferenciálních rovnic. Existuje několik druhů propojení mezi transportní a reakční částí. Tradiční propojení jsou popsána a zhodnocena v (Yeh a Tripathi, 1989). K hojně používaným přístupům patří například metoda štěpení operátoru (Carrayrou a kol., 2004). Časová náročnost výpočtů však zatím nedovoluje řešit rozsáhlé reálné úlohy.

Do dnešní doby bylo vyvinuto mnoho programů pro geochemické modelování a transportně reakční modelování. Valná většina používá při řešení transportně reakčních problémů právě metodu štěpení operátoru. Ze softwarů může být jmenován hojně používaný PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 2013), který slouží k výpočtům speciace, indexů nasycení, chemických rovnováh, jednodimenzionálnímu transportu s vratnými a nevratnými reakcemi a kinetickými reakcemi. Můžeme v něm také řešit inverzní úlohy, úlohy s povrchovou komplexní a iontovou výměnou. Tento software byl vyvinut týmem v čele s D. L. Parkhurstem a C.A.J. Appelem, kteří nyní působí v U. S. Geological Survey. Dále pak jmenujme CrunchFlow (Steefel, 2001), který je určen pro simulaci multikomponentních více-rozměrných transportně reakčních úloh v porézním mediu s proměnlivou hustotou v plně saturovaných podmínkách. Vůdčí osobností při vývoji tohoto softwaru je Carl Steefel působící v Lawrence Livermore National Laboratory. Z dalších možností jmenujme OpenGeoSys, což se otevřený software, který slouží k numerickým simulacím termo-hydro-mechano-chemických procesů v porézním mediu. Vůdčí osobností vývoje je Olaf Kolditz (Kolditz a kol., 2016). Z komerčně vyvíjených softwarů jmenujme The Geochemist's Workbench (Bethke, 1996), který má podobné funkcionality jako PHREEQC, ale předčí svého konkurenta v pohodlnějším obsluhování pomocí grafického rozhraní, které urychlí práci jak při preprocessingu tak i při práci se zobrazováním vypočtených hodnot.

Při řešení reakční části problému jsou dvě možnosti jak zahrnout rovnovážné chemické reakce do modelu. První z nich a převážně používaná je možnost, při které jsou termodynamická data pro každou rovnovážnou reakci obsažena v termodynamické databázi. Software zahrne do modelu automaticky všechny rovnovážné reakce, pro které modelovaný roztok obsahuje výchozí látky. V softwarech bývá možnost, aby uživatel množinu rovnovážných reakcí podle potřeby omezil. Druhou možností je, že uživatel samostatně zadá každou rovnovážnou reakci a její termodynamická data. Data v termodynamických databázích jsou experimentálně zjištěna pouze pro některé teploty. Termodynamická databáze musí být vnitřně konzistentní podle (Nordstrom a Munoz, 2006). Je nutné poznamenat, že data

v termodynamických databázích bývají řídká a nekompletní, v některých případech bývají hodnoty dopočítány pomocí korelací nebo empiricky určeny (Zeman, 2012).

Při studování a modelování vývoje podzemních vod rozsáhlých území, jako bylo provedeno na švédských lokalitách Forsmark a Laxemark v (Laaksoharju a kol., 2008) a jihokorejských lokalitách Daejeon, Eonyang a Yeongcheons s granitickým podložím v (Sung a kol., 2012), se geochemické modelování jeví jako nástroj využitelný k predikci vývoje kvalitativního složení podzemní vody. Což může být využito při budování hlubinných uložišť radioaktivního odpadu. Inverzní modelování lze použít při určování kvality podzemní vody jako zdroje pitné vody. Pomocí může i ke kontrole a řízení antropogenních vlivů na zdroje pitné vody (Morán-Ramírez a kol., 2016).

2.1 Použité softwary

2.1.1 The Geochemist's Workbench

The Geochemist's Workbench (GWB) je komerčně vyvinutý balík softwarů. V práci byly použity tyto jeho části: GSS, React, Gtplot a X2t blíže popsány v (Bethke a Yeakel, 2013a; Bethke a Yeakel, 2013b). GSS je tabulkový editor pro zpracování chemických analýz, je propojen s částí React. Část Gtplot slouží ke grafickému zobrazení naměřených analýz a vypočtených výsledků. React se používá pro geochemické reakční netransportní modely. Je v něm možné řešit jak rovnováhu, tak i dynamický vývoj modelovaného systému. X2t je část, která se používá pro dvoudimenzionální transportně reakční úlohy.

Software GWB pracuje s koncentracemi komponent a specií. Koncentrace komponenty je celková koncentrace daného prvku v roztoku, koncentrace specie je již koncentrace určité formy daného prvku, specie se liší například v oxidačním čísle nebo to jsou různé komplexy.

Všechny části, které počítají geochemické modely, používají k výpočtům termodynamickou databázi (TDB). V databázi jsou uchována data o použitém aktivním modelu, o jednotlivých chemických prvcích a o rovnovážných reakcích. Data o rovnovážných reakcích obsahují experimentálně zjištěné rovnovážné konstanty za určitých teplot, z těchto hodnot se vypočítává rovnovážná konstanta pro uživatelem zadanou teplotu.

V geochemických modelech je možné řešit jak rovnováhu systému, tak i dynamický vývoj modelovaného systému. Pro vyjádření procesů, které vedou k rovnováze, se používají rovnovážné chemické reakce. Pro procesy, které vyjadřují dynamický vývoj systému, se používají kinetické chemické reakce. Hodnoty jednotlivých rovnovážných konstant pro různé teploty jsou zaznamenány v termodynamické databázi, se kterou GWB pracuje. Hodnoty rovnovážných konstant se mohou v různých databázích lišit a mohou tedy mít vliv na výsledek. Pro výpočty v této práci jsme použili databázi thermo.dat.

2.1.1.1 Rovnovážné reakce

Rovnovážné reakce se stechiometrií:

$$\sum_i v_i^r A_i = 0, \quad (2.1)$$

kde v_i^r je stechiometrický koeficient i -té látky v r -té reakci a A_i je i -tá látka, se ustalují okamžitě ve stavu, kdy platí rovnost

$$K^r = \prod_i a_i^{v_i^r}, \quad (2.2)$$

kde K^r je rovnovážná konstanta reakce r a pro aktivitu látky i platí:

$$a_i = \gamma_i m_i, \quad (2.3)$$

kde γ_i [l mol⁻¹] je aktivitní koeficient látky i a m_i [mol l⁻¹] je koncentrace látky i . Aktivity minerálů a plynů jsou rovny jedné. Rovnovážná konstanta dané reakce je závislá na teplotě a je zjištěna experimentálně pro různé teploty.

2.1.1.2 Kinetické reakce

U kinetických reakcí se stechiometrií (2.1), které popisují dynamické reakce v modelovaném systému, mohou být použity různé rovnice pro popis rychlosti kinetické reakce. Pokud nebude řečeno jinak, bude rychlost kinetické reakce popisovat následující rovnice:

$$R^r = S^r k^r \left(1 - \frac{Q^r}{K^r}\right), \quad (2.4)$$

kde rychlost r -té reakce R^r [mol s⁻¹] závisí na reakčním povrchu r -tého minerálu S^r [m²], kinetické konstantě r -té reakce k^r [mol m⁻² s⁻¹] a indexu nasycení roztoku vůči r -tému minerálu $\left(\frac{Q^r}{K^r}\right)$ [-]. V tomto podílu vystupuje aktivitní produkt Q^r , který je roven součinu aktivit látek, které se účastní reakce, pro daný okamžik. Kdežto K^r je rovnovážná konstanta a je rovna součinu aktivit látek, které vystupují v r -té reakci, při nastolení rovnováhy. V situaci, kdy Q^r je rovno K^r nastane rovnováha, stupeň nasycení roztoku je roven 1 a rychlost reakce rozpouštění je nulová. V případě, že je index nasycení roztoku menší než jedna, je rychlost reakce rozpouštění kladná a jedná se o rozpouštění minerálu. V případě, že je index nasycení roztoku větší než jedna, je rychlost reakce rozpouštění záporná a jedná se o srážení minerálu.

2.1.2 Semchem

Semchem byl vyvinut na Technické univerzitě v Liberci (Šembera a kol., 2005). Software řeší soustavy obyčejných diferenciálních rovnic, které popisují kinetické reakce a soustavy nelineárních algebraických rovnic, které popisují rovnovážné reakce. Software řeší úlohy v určitém bodě prostoru s měnícím se časem. V programu Semchem uživatel definuje chemické reakce a zadává koncentrace specií.

3 Model vsádkového experimentu

Cílem této části práce je vytvořit geochemický model vsádkového experimentu, ve kterém dochází k rozpouštění majoritních žulových minerálů tj. křemene a živců. Výsledky modelu jsou porovnány s měřeními z experimentu.

Základem je vsádkový experiment, při kterém je určité množství drtě ponecháno jistou dobu v daném množství vody. Bylo vytvořeno několik typů pokusů. Rozdílnost typů je v použité frakci horninové drtě a v teplotě, při které byl celý systém udržován. U každého typu pokusu bylo vytvořeno více experimentů s různou délkou trvání. Výsledky experimentů jednoho typu byly interpretovány jako výsledky časového vývoje jednoho pokusu. Experimenty a analýzy vod byly provedeny v roce 2009 prof. Z. Klikou a jeho týmem jako součást zprávy (Martinec a kol., 2011). Ve zprávě jsou experimenty a analýzy vod detailně popsány. Získaná data byla cenná, protože jich z podobných experimentů není mnoho k dispozici. Nedostatkem může být to, že nebylo možno vykonávání experimentů prodiskutovat a popřípadě upravit. Komunikace mezi experimentátory a modeláři je klíčová ke správnému pochopení experimentu a vytvoření modelu tak, aby co nejlépe odpovídal experimentu.

3.1 Experiment

Pro jeden experiment bylo použito 60 g příslušné drti a 600 ml demineralizované vody. Byly provedeny slepé experimenty pro každý typ pokusu. Předpokládá se, že systém komunikuje s atmosférou. V těchto experimentech vystupují tři důležité části: demineralizovaná voda, hornina a atmosféra. Zkoumanou horninou je žula z ruprechtického lomu, která je podrobně analyzovaná ve zprávě (Martinec a kol., 2011). Z pohledu experimentu je důležitý kontakt s atmosférou, ze které se do vody může rozpouštět plynný CO₂. Rozpuštěný CO₂ ve vodě dále disociuje a tím mění její pH.

K dispozici jsou čtyři typy pokusů. Od každého typu pokusu Ia, Ib, IIa a IIb, bylo provedeno 5 experimentů, které se lišily dobou trvání. Doby trvání jednotlivých experimentů byly 1 den, 5 dní, 10 dní, 20 dní a 40 dní. Výsledky byly interpretovány jako časový vývoj složení jednoho vodného roztoku, ale každý jednotlivý experiment byl proveden s jinými 60 gramy drtě téže frakce. To vnáší určitou nejistotu do takovéto interpretace výsledků.

Tabulka 3.1: Přehled a označení provedených experimentů.

Typ pokus	Frakce	Teplota [°C]	pH
Ia	A	70	neupraveno pH cca 8
	B	70	
	C	70	
Ib	B	95	
IIa	B	70	6,5
IIb	B	70	5

3.1.1 Horninová drť

Použité frakce v experimentech jsou označeny písmeny následovně: A pro rozměr 0,125 – 0,25 mm, B pro rozměr 0,5 – 1 mm a C pro rozměr 2 – 4 mm. Z chemických analýz vzorků vyplývá, že se liší chemické složení žuly v závislosti na jemnosti drti. Je to důsledek různé pevnosti jednotlivých minerálů. Minerály, které se snáze štěpí, tvoří větší podíl v jemnějších frakcích. Další použitelná data jsou měrné povrchy drtí určené pomocí metody BET a disperzoidní analýzou. Hodnoty povrchů zjištěné metodou BET jsou nečekané. Protože s klesajícím rozměrem frakce by měla hodnota zjištěného měrného povrchu růst. Hodnoty jsou převzaty z (Martinec a kol., 2011).

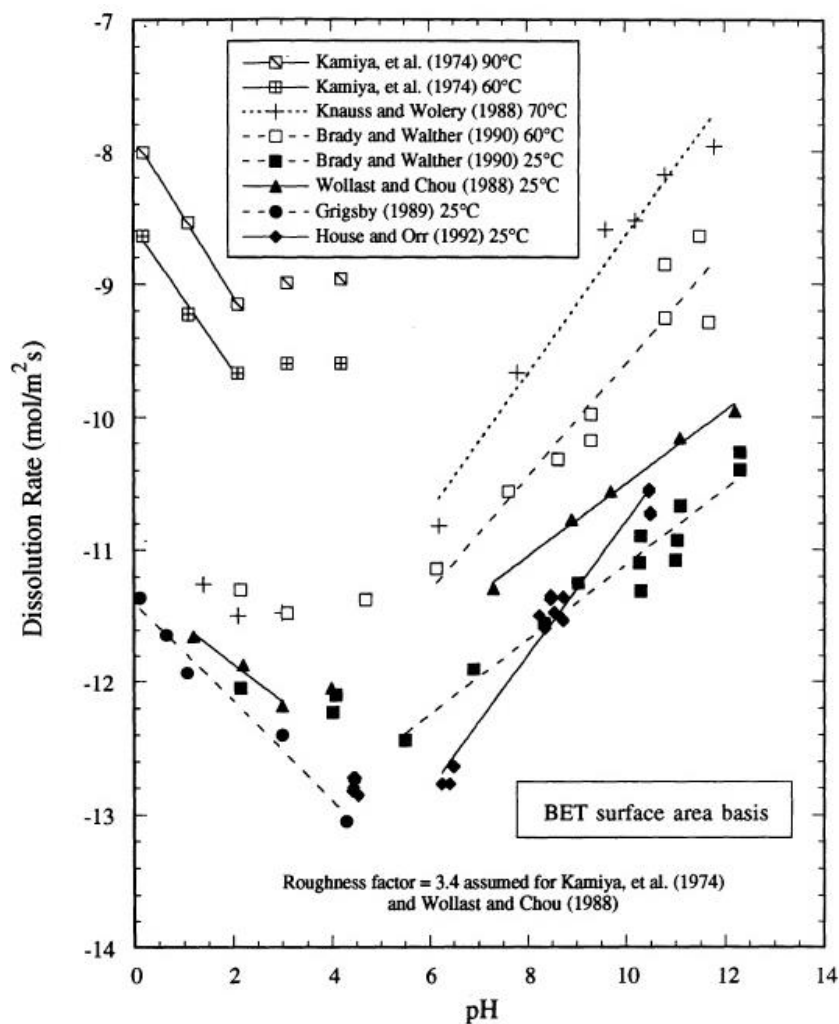
3.1.2 Voda

Po ukončení každého experimentu bylo změřeno pH vody a koncentrace následujících komponent ve vodě: $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$, Al^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} a Cl^- . Před analýzami byl vzorek ochlazený na laboratorní teplotu a následně byl vzorek přefiltrován. Předpokládá se hodnota laboratorní teploty 20 °C.

3.2 Model

Byl vytvořen geochemický model, který simuluje rozpouštění žulové drti v daném objemu vody za přístupu atmosféry.

K tomu, aby bylo možno dobře popsat kinetickou reakci rozpouštění minerálu, je potřeba znát reakční povrch minerálu a kinetickou konstantu rozpouštění pro daný minerál. Reakční povrch jednotlivých minerálů v modelu je těžko určitelný – i když je známý celkový povrch drti. Pro potřeby modelu musí být určen reakční povrch každého minerálu zvlášť. Další problém je v tom, že reakční povrch se může měnit tím, jak se vyvíjí modelovaný systém. Reakční povrch se může zanášet nově vzniklými komplexy a sekundárními minerály, jeho ostré hrany se mohou obrušovat. Na některá místa se nemusí roztok ani dostat. S ohledem na to, že nejsou k dispozici další informace, se předpokládá, že reakční povrchy u všech minerálů budou po celou dobu trvání dynamického vývoje stejné a konstantní. Kinetická konstanta rozpouštění pro danou reakci a danou teplotu není zcela jednoznačně určený údaj. V odborné literatuře se jejich hodnoty pro dané teploty často liší, ale mívají shodu v rozmezí dvou řádů, viz Obrázek 3.1 z (Worley, 1994). Obvykle se jejich hodnoty liší v závislosti na metodice provedeního experimentu nebo terénního určení. Proto může být kinetická konstanta v jistých mezích použita jako kalibrovatelný parametr modelu. Kinetické konstanty jsou závislé na teplotě a pH.



Obrázek 3.1: Graf závislosti kinetické konstanty křemene na pH pro různé teploty, převzato z (Worley, 1994).

Je navržen jeden dynamický model pro typu pokusu Ia, kdy kalibrovaným parametrem jsou kinetické konstanty pro kinetické reakce rozpouštění minerálů a množina sekundárních minerálů. Kinetické konstanty jsou kalibrovány na experimentech pro frakci A a validovány na experimentech pro frakci C. Pro takto zjištěné kinetické konstanty je dokalibrován přibližný povrch frakce B.

3.2.1 Hornina

Výběr minerálů, které budou zahrnuty do modelu, byl z počátku poměrně jednoduchý. Jedná se o minerály, které jsou přítomny v žule. Jejich výčet je v Tabulce 3.2. Pro potřeby modelu byl plagioklas, který je směsným minerálem, jehož chemicky čistými variantami jsou albit a anortit, přepočtem rozdělen právě na tyto dva minerály. Albit je sodný živec s chemickým vzorcem $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, zatímco anortit je vápenatý živec s chemickým vzorcem $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Rozpouštění biotitu nebylo zahrnuto do modelu, protože v analýzách roztoků byly pozorovány zcela zanedbatelné koncentrace železa a naším záměrem bylo soustředit se na rozpouštění živců.

Dalším krokem je vypočtení indexu nasycení jednotlivých minerálů ve vzorcích vody. Z výsledků provedených výpočtů bylo patrné, že ortoklas má index nasycení větší než jedna. To znamená, že při definování kinetického rozpouštění tohoto minerálu by kalibrovaná kinetická konstanta určovala rychlost srážení minerálu. Je nerealistické, aby při těchto podmínkách docházelo ke srážení ortoklasu.

Minerály, které se budou v modelu rozpouštět, jsou tedy albit, anortit a křemen. V modelech jsou uvažovány tyto tři kinetické reakce:

Ireverzibilní rozpouštění albitu

Ireverzibilní rozpouštění anortitu

Ireverzibilní rozpouštění křemene

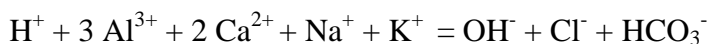
Bylo povoleno srážení sekundárního minerálu – draselného smektitu $K_{0,33}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2$. Samozřejmě šlo o srážení velmi malého množství. Kalibrovacími parametry modelu byly kinetické konstanty rozpouštěných minerálů.

3.2.2 Voda

Analyzovány byly následující komponenty: $SiO_{2(aq)}$, Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , Fe^{2+} a SO_4^{2-} . Protože v drtivé většině analýz roztoků byly komponenty Fe^{2+} a SO_4^{2-} pod analytickým limitem, nebyly tyto komponenty zahrnuty do modelu. Komponenta Mg^{2+} také nebyla zahrnuta do modelu, protože tento model je zaměřen na rozpouštění živců a žádný z uvažovaných živců hořčák neobsahuje. Komponenta, která oproti analýzám přibyla je HCO_3^- . Je to z toho důvodu, že vodný roztok komunikuje s atmosférou a dochází k rozpouštění plynného CO_2 ve vodě.

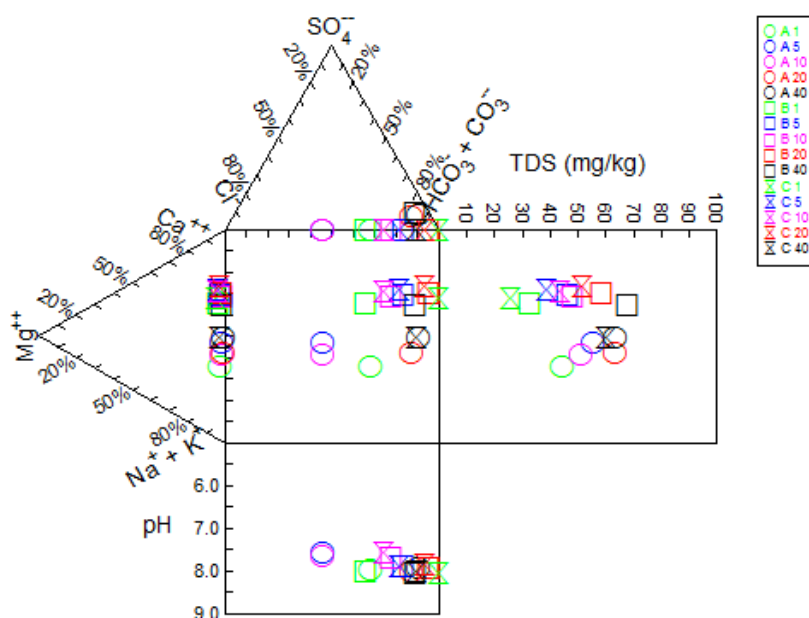
Skutečné roztoky byly po provedení experimentu a před analýzami ochlazeny ze 70 °C na 20 °C. Protože rozdíl mezi teplotami je nezanedbatelný, byl proveden přepočítání speciace pro teplotu 70 °C pro každý roztok pomocí hydrotermálního modelu.

Vstupní roztok do hydrotermálního modelu i do modelu časového vývoje musí splňovat rovnici elektroneutality pro daný roztok, která v tomto případě je:



V rovnici elektroneutality označení jednotlivých složek roztoku znamená velikost koncentrace látky v jednotkách $[mol\ l^{-1}]$. Protože rovnice elektroneutality nebyla přesně splněna a pro koncentraci HCO_3^- v roztoku nebyly provedeny analýzy a hodnoty tedy neznáme, byla koncentrace HCO_3^- dopočítána tak, aby rovnice elektroneutality platila. V hydrotermálních modelech bylo potlačeno srážení veškerých minerálů a výsledkem bylo vždy klesající pH a zjištěná koncentrace HCO_3^- .

Analýzy vod jsou zobrazeny v Durovově diagramu, viz Obrázek 3.3. Písmeno a tvar značky určuje frakci drtě, číslo dobu trvání experimentu. Doba trvání je navíc vyobrazena stejnou barvou pro všechny frakce. Z diagramu jsou zřetelné znaky vod. V odebraných vzorcích jsou typy vod Ca-HCO₃ a Ca-Na-HCO₃. Dále jsou patrné minimální koncentrace Mg²⁺ a SO₄⁻. pH vzorků se pohybuje v intervalu od 7,5 do 8. Celkové rozpuštěné látky (TDS) rostou s rostoucí dobou trvání experimentu, ale jejich koncentrace je nízká.



Obrázek 3.2: Durovův diagram analýz roztoků jednotlivých experimentů.

3.3 Výsledky modelu

Výsledky modelu měly dobrou shodu s měřeními a kalibrované kinetické konstanty měly dostatečnou shodu s hodnotami z odborné literatury, viz Tabulka 3.3. Hodnoty kinetických konstant ve sloupci Literatura jsou vypočtené z Arrheniovy rovnice:

$$k = A e^{-E_a/(RT)}, \quad (3.1)$$

kde k [mol m⁻² s⁻¹] je kinetická konstanta, A [mol m⁻² s⁻¹] je preexponenční faktor, E_a [J mol⁻¹] je aktivační energie, R [J K⁻¹ mol⁻¹] je univerzální plynová konstanta a T [K] je teplota.

Hodnoty z odborné literatury potřebné k výpočtu jsou shrnuty v Tabulce 3.3. Data v Tabulce 3.3 jsou převzata z (Yasuhara a kol., 2011), ale původně byla získána z (Chou a Wollast, 1984; Helgeson a kol., 1984; Acker a Bricker, 1992; Hellman, 1994; Tester a kol., 1994; Oelkers a Schott, 1995;). V Tabulce 3.3 jsou pro úplnost a potřeby dalšího textu uvedeny i hodnoty pro ortoklas, což je draselný živec se vzorcem KAlSi₃O₈ a pro biotit K Mg_{2,5}Fe_{0,5}AlSi₃O₁₀(OH)_{1,75}F_{0,25}.

Hodnota nakalibrovaného reakčního povrchu pro frakci B je 440 m² kg⁻¹.

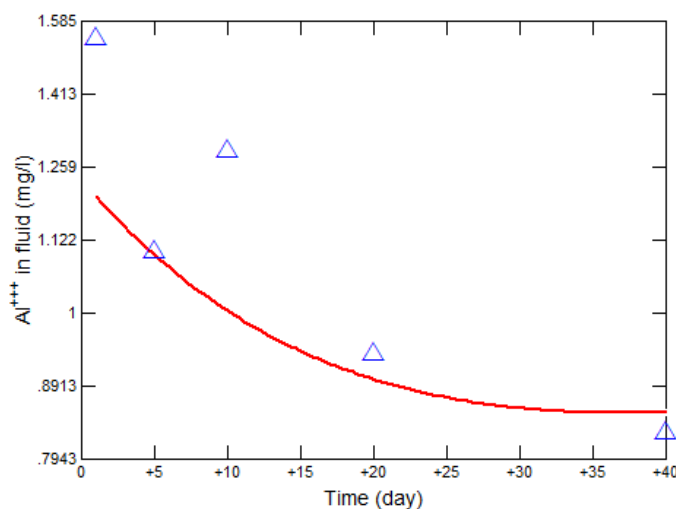
Tabulka 3.2: Porovnání kinetických konstant.

Kinetická konstanta [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$] pro teplotu 70 °C		
Minerál	Literatura	Model
Albit	$7,49 \cdot 10^{-12}$	$4,00 \cdot 10^{-12}$
Anortit	$1,95 \cdot 10^{-09}$	$1,50 \cdot 10^{-11}$
Křemen	$5,31 \cdot 10^{-12}$	$1,00 \cdot 10^{-11}$

Tabulka 3.3: Hodnoty pro výpočet kinetických konstant.

Minerál	A [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]	E_a [J mol^{-1}]
Albit	$3,91 \cdot 10^{-04}$	50700
Anortit	$9,97 \cdot 10^{-07}$	17800
Křemen	276	90100
Ortoklas	$1,28 \cdot 10^{-05}$	38000
Biotit	$1,01 \cdot 10^{-07}$	22000

3.3.1 Grafické porovnání

**Obrázek 3.4: Porovnání průběhu koncentrace hliníku pro frakci A**

3.4 Závěr

Byl vytvořen geochemický model laboratorního experimentu, který byl aplikován na tři typy pokusů, které se lišily v jemnosti drtě, se kterou byly experimenty prováděny. Výsledky modelu mají trendovou shodu s měřeními. Procentuální rozdíl mezi vypočtenými a změřenými hodnotami se pohybuje mezi 2 až 16 procenty pro typ pokusu Ia, pro který byly kinetické konstanty kalibrovány. Pro další typy pokusů mají měření horší shodu s měřeními. U pokusu typu Ib to může být způsobeno i kalibrovanou hodnotou reakčního povrchu frakce B.

Při hodnocení výsledků se musí také přihlídnout k mnoha nejistotám. Ať už k určitým tolerancím, které má každá analytická metoda při určení koncentrace komponenty roztoku,

horniny nebo reakčního povrchu. Také se mohou vyskytovat drobné odchylky vlivem používaného softwaru, například numerické zaokrouhlování, nebo při polynomiálním určení rovnovážné konstanty z několika experimentálně zjištěných hodnot. Další nejistotu přináší to, že jednotlivé experimenty na 24 hodin, 5 dní, 10 dní, 20 dní, a 40 dní byly vždy prováděny s jinou částí drtě dané frakce. A navíc je známo pouze průměrné složení drtě.

Výsledky pro typ pokusu Ia mají velmi dobrou shodu s měřeními, vezmeme-li v úvahu následující tři fakty: 1. Nejistoty měření, které se pohybují v rozmezí 5 až 10 procent, 2. Nejistoty z realizace experimentu (Více různých experimentů interpretováno jako časový vývoj jednoho experimentu) a 3. Vliv termodynamické databáze.

Relativně jednoduchý model postihl chování systému v měřených veličinách, což bylo cílem této části práce. Pravděpodobně byly identifikovány správné řídicí procesy systému. Zjištěné poznatky pomohou při modelování reálné úlohy.

V budoucnu může být model rozšířen o rozpouštění slídy a mohou být přidány do modelu další komponenty. To však není záměrem této práce. Při dalších experimentech tohoto typu by bylo vhodné provádět experimenty tak, aby vývoj v čase byl hustěji pokryt výsledky. Také je třeba experimenty provádět duplicitně. Jasněji by bylo možné identifikovat trendy časových vývoje, které nejsou vždy zcela jasné. Experimenty by mohly být také prováděny s jednotlivými minerály. V současné době usilujeme o přípravu podobného typu experimentů v součinnosti experimentátorů a modelářů tak, aby se maximálně redukovaly nejistoty pro model.

4 Model dlouhodobého vývoje podzemní vody

Cílem této části je vytvořit model, který věrohodně popisuje dlouhodobý vývoj složení podzemní vody a porovnat výsledky modelu s měřeními provedenými na reálné lokalitě.

V této kapitole je popsán geochemický model, který má sloužit k interpretování analýz vzorků podzemních vod ze dvou akviferů¹ v České křídové pánvi. Model zahrnuje reverzibilní a ireverzibilní interakce mezi vodou a horninou. Kinetické konstanty rozpouštění živců a rovnovážné konstanty jsou převzaty z odborné literatury. Reakční povrchy minerálů jsou dopočítány. Model simuluje dlouhodobý vývoj chemického složení podzemní vody. Stáří podzemních vod bylo zjištěno z izotopických analýz. Simulované složení podzemní vody, které se vyvíjí v čase, je pro každý akvifer porovnáváno s chemickými analýzami podzemní vody podél trajektorie proudění podzemní vody v daném akviferu. Vyvinutý model může být použit na akvifery s horninovou matricí, která vznikla rozkladem žulových hornin – zvětráváním, transportem a nízko-teplotní diagenézí.

4.1 Úvod do problematiky

V minulosti bylo vyvinuto mnoho multikomponentních hydrogeochemických transportních modelů (Yeh a Tripathi, 1991; Marzal a kol., 1994; Smellie a kol., 1995). Někteří autoři představili své modely (Yeh a Tripathi, 1991), které reprezentují detailní interakce v multikomponentním systému. Jejich komplexní modely odpovídají detailním procesům, nicméně nepopisují dlouhodobý vývoj v přírodním systému. Byl proveden hydrologický a izotopický průzkum podzemní vody v cenomanském a turonském akviferu v České křídové pánvi ve střední Evropě (Paces a kol., 2008; Purtschert a kol., 2008; Corcho Alvarado a kol., 2011). Tento průzkum poskytuje potřebná data k vytvoření relativně jednoduchého geochemického modelu, který by měl popisovat interakce mezi vodou a horninou. Tyto interakce probíhají déle než 26000 let, během nichž voda urazila více než 65 km.

Experimentální data pro rovnovážné konstanty a kinetické konstanty relevantních chemických reakcí byla přezkoumána. Jako zdroj dat sloužily následující zdroje (Paces, 1978; Chou a Wollast, 1984; Helgeson a kol., 1984; Acker a Bricker, 1992; Hellman, 1994; Tester a kol., 1994; Oelkers a Schott, 1995; Waldmann a kol., 2014; a thermo.dat). Přínosem modelu bude i ověření, zda data získaná z průzkumu hydrogeologického systému v České křídové pánvi jsou kompatibilní s termodynamickými a kinetickými daty získanými z laboratorních experimentů.

Model simuluje vývoj chemického složení podzemní vody, jejíž stáří bylo určeno analýzami izotopů: ^3H , ^3He , ^{14}C , ^{39}Ar a ^{85}Kr . Analýzy izotopů jsou publikované v (Purtschert a kol., 2008; Corcho Alvarado a kol., 2011). Vypočtené koncentrace jsou porovnány s chemickými analýzami vzorků odebraných podle trajektorie převládajícího toku. Vzorky

¹ Slovo akvifer je obdobou anglického aquifer. Slovo akvifer znamená zvodnělý kolektor. Kolektor je pórovitá hornina, která může obsahovat tekutinu. Dále v textu je používáno slovo akvifer ve významu zvodnělý kolektor, kolektor nebo zvodněň, význam vždy vyplývá z textu.

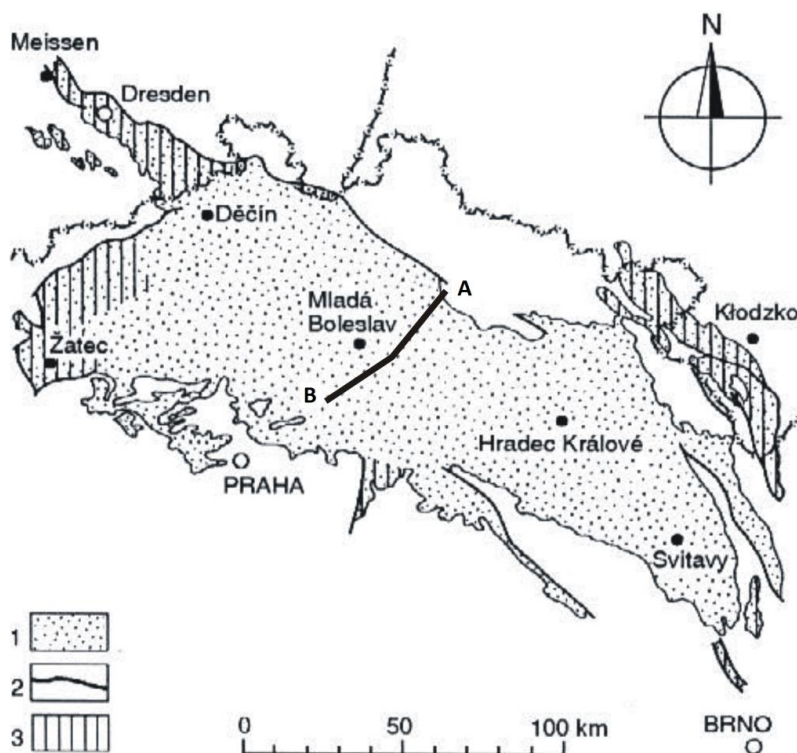
podzemní vody byly odebrány ze šesti hlubinných vrtů a jedné artézské studny v cenomanském akviferu a čtyř hlubinných vrtů v turomském akviferu.

Model reprezentuje interakci mezi podzemní vodou a pískovci, které obsahují křemen, směs jílu, kalcit a stopové množství živců. Model obsahuje tři skupiny procesů interakce mezi vodou a horninou. Jsou to ireversibilní kinetické rozpouštění živců, karbonátový systém a rovnováha systému hliník křemík.

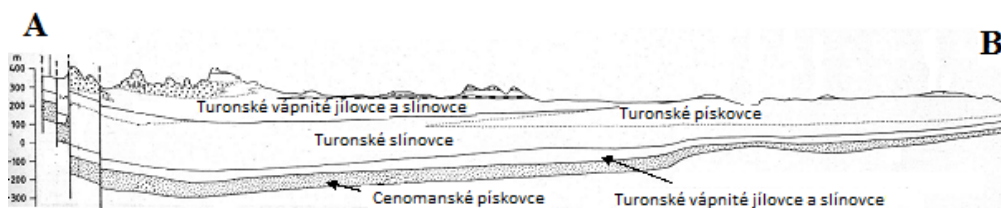
4.1.1 Geologie oblasti

Česká křídová pánev je největší reservoár podzemní vody ve střední Evropě. Geologie a hydrogeologie oblasti byla podrobně popsána v publikaci (Herčík a kol., 2003). Mateční hornina je složena z permo-karbonových sedimentů a částečně metamorfovaných, granitických a vulkanických hornin z proterozoického a paleozoického období. Po erozi probíhající během spodního mesozoika a spodního cenomanu vstoupily čerstvé jezerní vody a později brakické vody do České paroviny. Nový sedimentární cyklus začal ve svrchním cenomanu ukládáním pískovců a pokračoval ve spodním turonu slínovci a jílovcem a ve středním turonu pískovci. Sedimentace skončila v santonu.

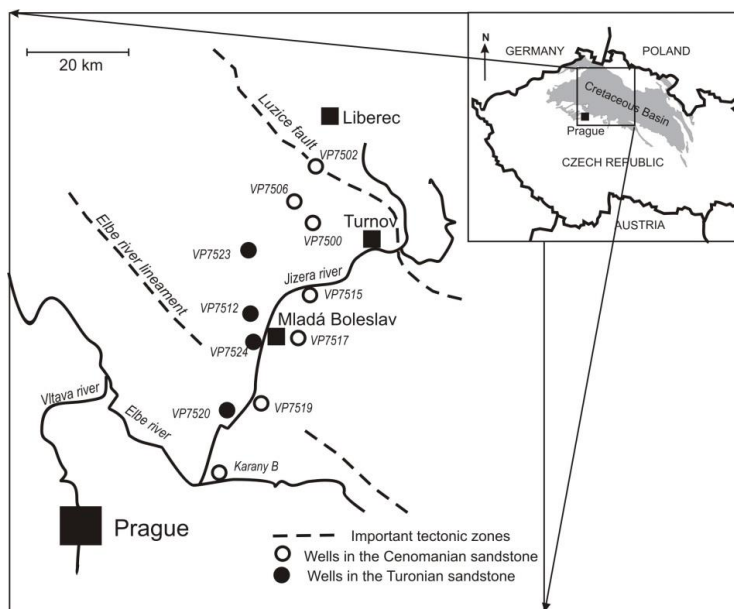
Česká křídová pánev je na Obrázku 4.1. Mapa obsahuje linii, která znázorňuje řez z Obrázku 4.2. Umístění hlubinných vrtů, ze kterých byly odebrány vzorky, je na Obrázku 4.3.



Obrázek 4.1: Rozšířené území České křídové pánve, upraveno z (Herčík a kol., 2003) a linie řezu, který je zobrazen na Obrázku 4.2; 1 – Křídový sediment, 2 – Důležité zlomy, 3 – části pánve, které nebyly popsány ve zdroji.



Obrázek 4.2: Řez Českou křídovou pánví. Upraveno z (Herčík a kol., 2003).



Obrázek 4.3: Náčrt zkoumané oblasti s místy, kde byly odebrány vzorky, převzato z (Corcho Alvarado a kol., 2013).

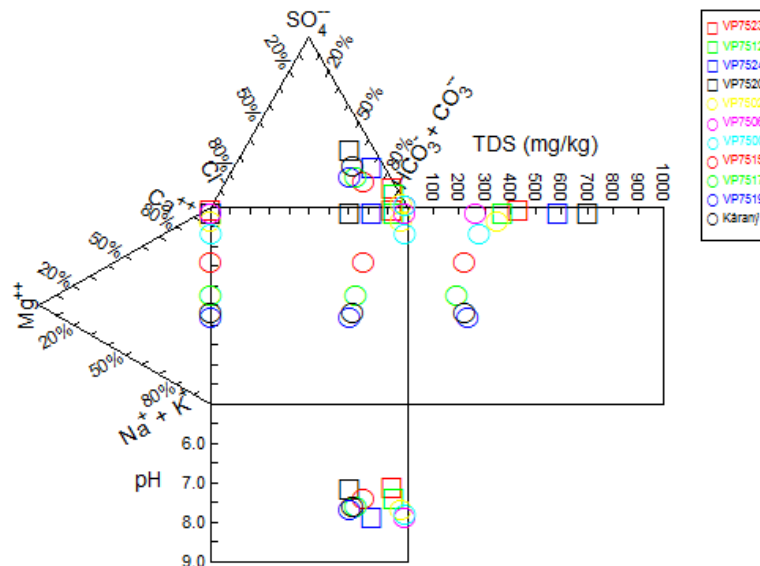
4.1.2 Hydrogeochemie oblasti

Podzemní vody v cenomanském a turowském akviferu mají podobné chemické složení. Jsou odlišné v množství celkových rozpuštěných látek. Voda v cenomanských pískovcích odpovídá hydrochemickým typům vod Ca-HCO₃ a Ca-Na-HCO₃ s TDS pod 400 mg l⁻¹. Zatímco voda v turowských pískovcích odpovídá hydrochemickému typu Ca-HCO₃ s TDS nad 400 mg l⁻¹. Voda v cenomanském akviferu je více alkalická, pH je obvykle mezi 7,6 a 7,8 a voda v turowském akviferu má pH lehce nad 7. Voda v obou akviferech má nízkou koncentraci křemíku od < 2,0 do 11,6 mg l⁻¹. Podzemní voda z artézácké studně u města Káraný se odlišuje od vod v cenomanském akviferu, její složení odpovídá hydrochemickému typu Ca-Na-HCO₃. Chemické složení vod, lehce alkalické pH a nízké koncentrace křemíku indikují, že vody v obou akviferech dosahují svého chemického složení rozpouštěním karbonátového cementu z pískovců. Nízké koncentrace chloridových ionů poukazují na to, že voda neobsahuje rozpuštěné fosilní soli. Rostoucí koncentrace sodíku podle trajektorie proudu je pravděpodobně způsobena nekongruentním rozpouštěním reziduálních živců. Hliník a křemík jsou uvolňovány z reziduálních živců, sekundárních aluminosilikátů a amorfního oxidu křemičitého.

V cenomanském akviferu roste koncentrace sodíku téměř lineárně podle trajektorie proudu. Zatímco koncentrace vápníku a hydrogenuhličitanu klesají podle trajektorie a po 30 km se jejich koncentrace ustálí, nebo dokonce rostou. Vody z odběrů z cenomanského akviferu nenaznačují, že dochází k mísení podzemní vody s fosilními vodami nebo rozpouštění fosilních solí. Koncentrace chloridů je od 1 do 27 mg l⁻¹.

Chemické složení podzemní vody v turonském akviferu je výsledkem míchání infiltrované meteorické vody s vodou, ve které již probíhají interakce mezi vodou a horninou. To indikují zvýšené koncentrace nitrátů ze zemědělských půd. Zatímco nitráty v podzemní vodě z cenomanského akviferu jsou pod analytickým limitem 0,3 mg l⁻¹, podzemní voda v turonském akviferu má koncentraci nitrátů až 22 mg l⁻¹.

Pro ilustraci je na Obrázku 4.4 zobrazen Durovův diagram s analýzami pojmenovanými podle názvů vrtů. Odběry jsou pro jednotlivé akvifery rozlišeny tvarem značky, barva pak indikuje vzdálenost odběru.



Obrázek 4.4: Durovův diagram analýz vod z vrtů.

Výsledky analýz stáří vod určené radiouhlikovou metodou i pomocí jiných stopovačů (³H, ³He, ⁴He, ⁸⁵Kr, ³⁹Ar) ukazují na stáří vod od několika set let až do 27 000 let v cenomanském akviferu a od současnosti až do několika set let v turonském akviferu (Corcho Alvarado a kol., 2011; Corcho Alvarado a kol., 2013). Je tedy pravděpodobné, že systém podzemní vody se vyvíjel během posledních 27 000 let za přispění interakcí mezi meteorickou vodou a pískovci ve zmíněném cenomanském akviferu.

4.2 Model

Byl vytvořen geochemický model, který bude simulovat vývoj složení podzemní vody v obou akviferech. Model byl vytvořen v softwaru Semchem.

4.2.1 Specie a chemické reakce

V modelované podzemní vodě jsou uvažovány tyto specie: H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , OH^- , Cl^- , HCO_3^- , $Al(OH)_4^-$, SiO_2 a CO_2 .

Modelované procesy jsou řízeny několika reakcemi rozpouštění a srážení minerálů. Dále v modelu vystupuje rovnováha mezi oxidem uhličitým a vodou, disociace vody a rovnovážné reakce systému hliník křemík. V modelu jsou uvažovány následující chemické interakce:

Ireverzibilní rozpouštění ortoklasu

Ireverzibilní rozpouštění albitu

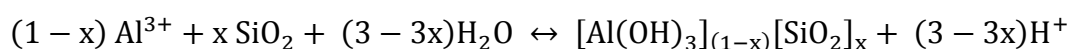
Ireverzibilní rozpouštění anortitu

Reverzibilní rozpouštění oxidu uhličitého

Reverzibilní rozpouštění kalcitu

Rozklad vody

Reverzibilní srážení isoelektrického aluminio-silikátového komplexu (Paces, 1978)



kde $x = 1,24 - 0,135 \text{ pH}$

Rovnováha mezi speciemi, které obsahují hliník

Reverzibilní srážení a rozpouštění amorfního oxidu křemičitého

Rovnovážné reakce odpovídají následujícím algebraickým rovnováhám, kde vystupují aktivity specií:

$$K^1 = \frac{H^+ HCO_3^-}{CO_2}, \quad (4.1)$$

$$K^2 = \frac{Ca^{2+} HCO_3^-}{H^+}, \quad (4.2)$$

$$K^3 = H^+ OH^-, \quad (4.3)$$

$$K^5 = \frac{H^{3-3x}}{Al^{3+1-x} SiO_2^x}, \quad (4.4)$$

kde $x = 1,24 - 0,135 \text{ pH}$

$$K^5 = \frac{Al(OH)_4^- H^{+4}}{Al^{3+}}, \quad (4.5)$$

$$K^6 = SiO_2. \quad (4.6)$$

Chemická aktivita každé specie je výsledkem součinu molarity a aktivitního koeficientu. Aktivitní koeficienty γ_i jsou vypočítány rozšířeným Debyeovým-Hückelovým vzorcem:

$$\gamma_i = \exp\left(-z_i^2 A_\Phi \left(\frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2})\right)\right), \quad (4.7)$$

kde z_i [-] značí elektrický náboj ionu, I [mol kg⁻¹] je iontová síla roztoku, parametr A_Φ je nastaven na hodnotu 0,3915 (kg mol⁻¹)^{1/2}, parametr b je nastaven na hodnotu 1,2 (kg mol⁻¹)^{1/2} podle (Pitzer, 1991).

Rovnovážné konstanty, kromě K^4 , jsou převzaty z termodynamické databáze thermo.dat a jsou shrnuty v Tabulce 4.1. Rovnovážná konstanta K_4 byla definována v (Paces 1978).

Při výpočtu K^4 je potřeba znát hodnotu pH roztoku. U obou akviferů se předpokládá konstantní pH po celou dobu vývoje, pouze pro potřeby tohoto výpočtu. Pro výpočet K^4 byla použita hodnota pH 7,5 v cenomanském akviferu a hodnota pH 7,0 v turonském akviferu.

Tabulka 4.1: Hodnoty rovnovážných konstant.

Rovnovážná konstanta	Cenomanský akvifer	Turonský akvifer
K^1	$4,305 \cdot 10^{-07}$	$4,305 \cdot 10^{-07}$
K^2	51,6	51,6
K^3	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-14}$
K^4	$9,2 \cdot 10^{-07}$	$5,8 \cdot 10^{-06}$
K^5	$6,97 \cdot 10^{-23}$	$6,97 \cdot 10^{-23}$
K^6	$1,016 \cdot 10^{-04}$	$1,016 \cdot 10^{-04}$

Reakční rychlost r^r [mol m⁻³ s⁻¹] uvádí rychlost uvolňování ionu z minerálu do roztoku a je vztažena k objemu vody. Reakční rychlost r -té reakce r je dána vztahem:

$$r^r = k^r s^r \frac{1}{n}, \quad (4.8)$$

kde k^r [mol m⁻² s⁻¹] je kinetická konstanta r -té reakce, s^r [m² m⁻³] je specifický reakční povrch minerálu z r -té reakce vztažený k objemu akviferu a n [-] je pórovitost, která vyjadřuje poměr mezi objemem vody v průtočných pórech a objemem akviferu.

Pórovitost pískovců v obou akviferech je průměrně 30% (Paces et al. 2008). Kinetické konstanty jsou vypočteny z Arrheniovy závislosti (3.1) a na základě hodnot v Tabulce 3.3 z (Chou a Wollast, 1984; Helgeson a kol., 1984; Acker a Bricker, 1992; Hellman, 1994; Tester a kol., 1994; Oelkers a Schott, 1995;) pro 25 °C. Hodnoty kinetických konstant jsou shrnuty v Tabulce 4.2. Specifické reakční povrchy s_i jsou kalibrovanými parametry.

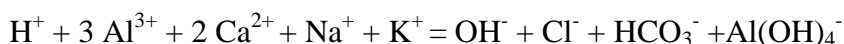
Tabulka 4.2: Hodnoty použitých kinetických konstant.

Minerál	k' [mol m ⁻² s ⁻¹] pro 25 °C
Ortoklas	$2,82 \cdot 10^{-12}$
Albit	$5,12 \cdot 10^{-13}$
Anortit	$7,59 \cdot 10^{-10}$

4.2.2 Složení počátečního roztoku

Vody z cenomanského a turonského akviferu byly odebrány z vrtů podle proudnice a byly zanalyzovány. Počáteční složení vody v modelu pro každý akvifer bylo určeno následující procedurou: Počáteční koncentrace Ca²⁺, HCO₃⁻, Na⁺, SiO₂, and K⁺ jsou vzaté z analýzy prvního vrtu v akviferu i pro další výpočty počátečních koncentrací jsou použity hodnoty z prvního vrtu v akviferu. Počáteční koncentrace H⁺ a OH⁻ jsou vypočítány z naměřeného pH *in situ*. Koncentrace CO₂ byla odvozena z naměřené neutralizační kapacity vyjádřené jako HCO₃⁻ a koncentrace H⁺. K dopočítání koncentrace CO₂ byl použit vztah (4.1). Celková koncentrace hliníku, která byla naměřena, byla distribuována mezi Al³⁺ a Al(OH)₄⁻ podle vztahu (4.5).

Elektroneutralita roztoku je vyjádřena následující rovnicí:



V rovnici elektroneutrality označení jednotlivých složek roztoku znamená velikost koncentrace látky v jednotkách [mol l⁻¹]. Elektroneutralita roztoku byla dodržena jinou cestou pro každý akvifer. V modelu pro cenomanský akvifer byla elektrická neutralita roztoku dodržena lehkým zvýšením koncentrací Ca²⁺ a Na⁺ a snížením koncentrace Cl⁻ oproti analýzám. V modelu pro turonský akvifer byla dodržena elektroneutralita roztoku zvýšením koncentrace Cl⁻.

4.2.3 Ostatní parametry a předpoklady

Doba simulace je 26000 let pro cenomanský akvifer a 10000 let pro turonský akvifer.

Teplota vody se liší v obou akviferech, v cenomanském akviferu byla v rozmezí od 11,7 °C do 18,8 °C a v turonském akviferu byla v rozmezí od 9,6 °C do 11,7 °C. Model používá termodynamická a kinetická data validní pro standartní teplotu 25 °C. Rozdíly v teplotách jsou zanedbatelné, protože mají minimální vliv na výsledek vzhledem k nejistotám, které jsou v geochemickém určení stáří vody a v rychlosti proudění. V simulacích se používá teplota 25 °C.

Předpokládá se homogenní složení horniny a proudového pole. Dále se předpokládá, že všechny vrty v daném akviferu leží na jedné proudnici. Celý geochemický systém je modelován jako systém v ustáleném stavu. Rychlost proudění byla vypočtena z dat pro cenomanský akvifer (dráha dlouhá 65 km je uražena za 26000 let) na 2,5 m rok⁻¹.

Podzemní voda v turonském akviferu je mladší než voda v cenomanském akviferu. Doby zdržení odvozené z analýz isotopu ^{39}Ar jsou od severu k jihu 63 ± 23 , 198 ± 32 , 77 ± 24 , 32 ± 21 let. Vzdálenosti vrtů od oblasti infiltrace v Lužickém zlomu jsou 40, 48, 54 a 65 km. V případě, že by souhlasila doba zdržení zjištěná isotopovou analýzou ^{39}Ar , znamenalo by to až nerealisticky velkou rychlost proudění (od 240 m rok^{-1} až do 2000 m rok^{-1}). Z toho vyplývá, že voda v turonském akviferu vzniká mísením podzemní a povrchové vody, která se infiltruje do turonského akviferu nejen v oblasti Lužického zlomu, ale ve více místech. Koncentrace nitrátů v turonském akviferu také indikují prosakování povrchové vody do akviferu.

Předpoklady dovolují simulovat interakce mezi vodou a horninou v čase a výsledky interpretovat v prostoru. Interakce mezi vodou a horninou jsou modelovány jako proces, který se vyvíjí v čase a přitom v prostoru se děje na jednom bodě. Situace v modelu po jednom roku simulace je interpretována jako situace v bodě, který je vzdálen 2,5 m po proudnici od počátečního bodu. Toto dovoluje simulace provádět rychle a opakovat je podle potřeby, což je důležité z hlediska kalibrování parametrů modelu.

4.2.4 Modelovaný systém

Vstupy do modelu jsou: počáteční složení vody, rovnovážné konstanty, kinetické konstanty, pórovitost, teplota a doba simulace. Specifické reakční povrchy jsou kalibrované parametry. Přesněji řečeno kalibrovanými parametry jsou reakční rychlosti, ze kterých jsou následně dopočítány specifické reakční povrchy. Následující vstupy se liší pro cenomanský a turonský akvifer: složení počátečního roztoku, doba simulace, kalibrované specifické reakční povrchy pro shodné kinetické reakce, dále se liší v rovnovážné konstantě K^4 , která je závislá na pH. Ostatní rovnovážné konstanty, kinetické konstanty stejně tak jako uvažované chemické reakce, teplota a pórovitost jsou shodné pro oba akvifery. Rychlost proudění je důležitá pro následné interpretování výsledků v prostoru, jak bylo vysvětleno výše. Rychlost proudění je také pro oba akvifery shodná. Pro turonský akvifer by bylo takřka nemožné určit rychlost proudění, protože výsledky analýz, které měly určit stáří vod z jednotlivých vrtů, byly pro tento účel nevyhovující kvůli mísení podzemní vody s vodou povrchovou. Z tohoto důvodu byla použita v turonském akviferu rychlost proudění, která byla spočtena pro cenomanský akvifer.

4.3 Výsledky modelu

Proces kalibrace je hledání vhodných hodnot pro parametry modelu, jejichž hodnoty leží ve větším intervalu a jejichž přesné hodnoty jsou neznámé. Výsledkem je nakalibrovaná hodnota, která leží v předpokládaném intervalu, a jejíž výsledky nejlépe odpovídají naměřeným datům. Neznámé hodnoty jsou specifické reakční povrchy, které dále určují reakční rychlosti minerálů r , změřená data k porovnání jsou koncentrace látek a pH. Výsledky kalibrace jsou v Tabulce 4.3, pro přepočet reakční plochy vztážené na 1 g horniny byla použita hustota horniny o hodnotě $2,30 \cdot 10^6 \text{ g m}^{-3}$.

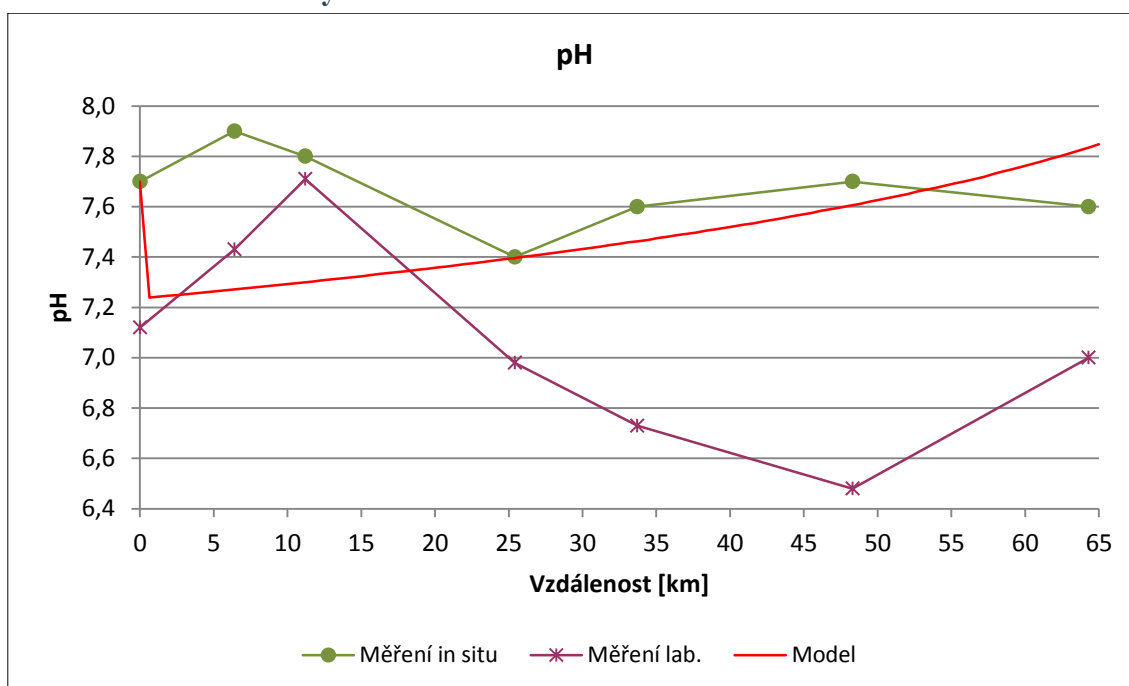
Tabulka 4.3: Nakalibrované hodnoty reakčních rychlostí a dopočítané hodnoty specifických reakčních povrchů z rovnice (4.8).

Akvifer	Minerál	Kalibrováno	Známa	Známa	Dopočteno
		r^r [mol m ⁻³ s ⁻¹]	k^r [mol m ⁻² s ⁻¹]	n [-]	s^{*r} [m ² g ⁻¹]
Cenomanský	Ortoklas	$2,89 \cdot 10^{-14}$	$2,82 \cdot 10^{-12}$	0,3	$1,34 \cdot 10^{-09}$
	Albit	$1,74 \cdot 10^{-12}$	$5,12 \cdot 10^{-13}$	0,3	$4,42 \cdot 10^{-07}$
	Anortit	$2,89 \cdot 10^{-14}$	$7,59 \cdot 10^{-10}$	0,3	$4,97 \cdot 10^{-12}$
Turonský	Ortoklas	$1,16 \cdot 10^{-13}$	$2,82 \cdot 10^{-12}$	0,3	$5,34 \cdot 10^{-09}$
	Albit	$6,65 \cdot 10^{-13}$	$5,12 \cdot 10^{-13}$	0,3	$1,69 \cdot 10^{-07}$
	Anortit	$4,34 \cdot 10^{-13}$	$7,59 \cdot 10^{-10}$	0,3	$7,46 \cdot 10^{-11}$

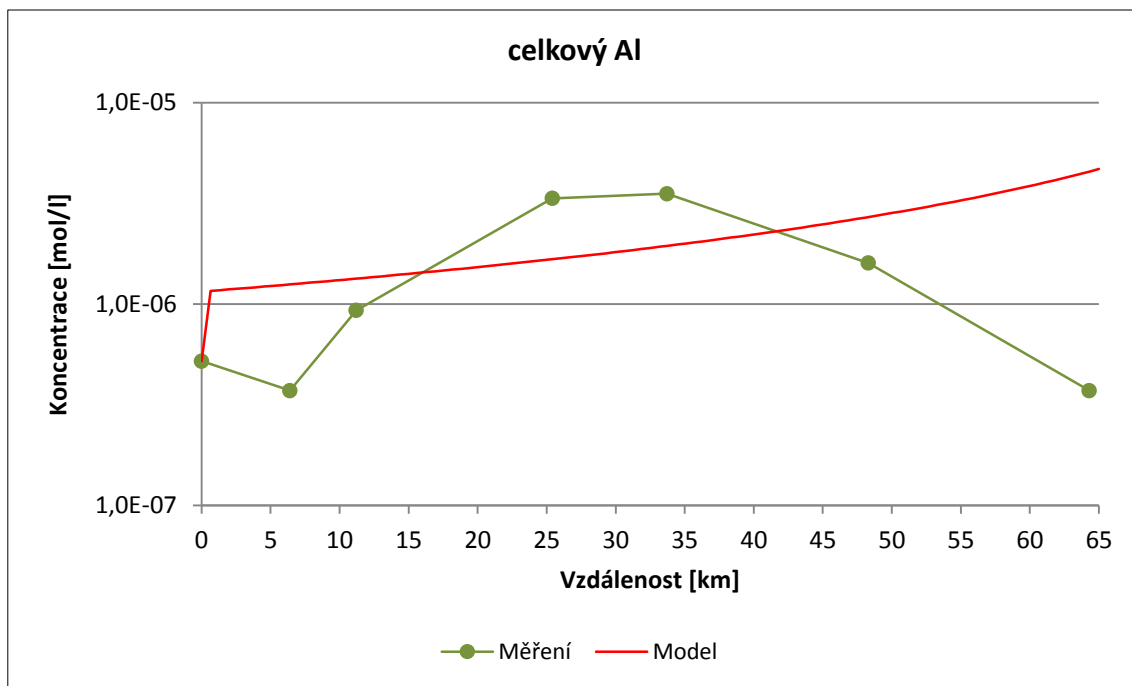
4.3.1 Grafické porovnání

Výsledky modelu pro oba akvifery jsou graficky porovnány v této kapitole. U všech průběhů výsledků modelu je znatelný skok mezi počátečními hodnotami a hodnotami po prvním časovém kroku. Tento skok je způsobený nastolením rovnovážného stavu systému, který je závislý na uvažovaných reakcích v systému.

4.3.1.1 Cenomanský akvifer



Obrázek 4.5: Porovnání pH – cenomanský akvifer.



Obrázek 4.6: Porovnání celkové koncentrace hliníku – cenomanský akvifer.

4.4 Diskuze výsledků

Výsledky navrženého modelu mají dobrou shodu s naměřenými hodnotami pH a koncentracemi hlavních komponent. Kalibrovanými hodnotami v modelu jsou rychlosti rozpouštění minerálů, přesněji řečeno kalibrované hodnoty jsou specifické reakční povrchy, ze kterých se dále rychlosti rozpouštění minerálů vypočítávají. Kinetické konstanty jednotlivých živců jsou odvozeny z laboratorních experimentů a jejich hodnoty jsou v modelu konstantní. Reakční povrchy minerálů byly kalibrovány pro každý minerál zvlášť a jejich hodnoty jsou v modelu také konstantní. Vypočítané reakční povrchy jsou velmi malé. Je velmi obtížné takto malé povrchy měřit. Nicméně korespondují s velmi malým obsahem živců v křemenných pískovcích. Živce jsou takřka zcela rozpuštěné. Navíc zbytková zrna živců mohou být pokryta sekundárními minerály. Velmi malý reakční povrch ukazuje na významný rozdíl mezi přirozenými podmínkami a povrchy změřenými v laboratoři. Například povrchy živců v Rotlingenském pískovci v Nizozemí byly zjištěny v intervalu od 0,03 do 1,79 m² g⁻¹ (Waldmann a kol., 2014). Reakční povrchy nakalibrované v modelu (Tabulka 4.3) jsou vztaženy k hmotnosti pískovce, ne k hmotnosti živce. Přesto velký řádový rozdíl ukazuje, že povrchy jsou velmi malé. Může to také poukazovat na to, že většina pískovce neinteraguje s pozemní vodou.

K dispozici jsou dvě sady měření pH. Jedna provedená *in situ* a druhá v laboratoři. Výsledky modelu více odpovídají měření *in situ*. Celková koncentrace hliníku řádově odpovídá v obou akviferech. Koncentrace SiO₂ odpovídá naměřeným hodnotám. Vypočtené trendy koncentrací Ca²⁺ a HCO₃⁻ souhlasí s naměřenými trendy koncentrací v cenomanském akviferu. Vypočtené trendy koncentrací Na⁺ a K⁺ souhlasí s naměřenými trendy koncentrací v obou akviferech.

Výsledky modelu podporují hypotézu, že chemické složení podzemní vody v cenomanském akviferu je výsledkem dlouhodobé interakce mezi pleistocenní vodou a velmi malým množstvím zbytkových živců v pískovcích.

Výsledky modelu naznačují, že rychlé procesy, jako je desorpce ionů z horniny a infiltrace povrchových vod jsou nedůležité nebo dokonce chybí v uzavřeném cenomanském akviferu. Na druhou stranu, tyto procesy pravděpodobně projevují v turonském akviferu s volnou hladinou podzemní vody. To je důvod rozporu mezi výsledky modelu a skutečným stavem turonského akviferu. Hlavní příčinou nesrovnalosti v turonském akviferu je míchání starých podzemních vod s mladší vodou infiltrovanou z povrchu.

Zatímco model odpovídá stavu systému v cenomanském akviferu, nemůže být použit k modelování systému v turonském akviferu, kde se mísí vody různého věku a původu.

4.5 Závěr

Byl vytvořen model geochemických interakcí mezi podzemní vodou a pískovci. Základ modelu byl převzat z předchozího modelu loužení žuly v laboratorních podmínkách. Vytvořený model byl aplikován na cenomanský a turonský akvifer v České křídové pánvi a uvažuje kinetické rozpouštění živců, reversibilní reakce mezi vodou a kalcitem, amorfním oxidem křemičitým a isoelektrickým aluminosilikátem.

Kalibrovanými parametry jsou specifické reakční povrchy živců. Reakční rychlost rozpouštění jednotlivých hornin je závislá na kinetických konstantách určených laboratorními experimenty, reaktivním povrchem dané horniny a pórovitostí. Malé reakční povrchy jako výsledek kalibrace korespondují s malým množstvím zbytkových živců, které navíc mohou být pokryty sekundárními minerály.

Výsledky modelu cenomanského akviferu odpovídají chemickému vývoji podzemní vody v tomto akviferu. Výsledky souhlasí jak s analyzovanými koncentracemi, tak rezidenčním časem podzemní vody. Model dokládá, že chemické složení podzemní vody v cenomanském akviferu je výsledkem dlouhodobého geochemického vývoje během posledních 26000 let. V cenomanském akviferu neprobíhají rychlé procesy jako je desorpce a mísení s povrchovou vodou. Rozdíly mezi výsledky modelu a podmínkami v turonském akviferu s volnou hladinou ukazují, že složení podzemní vody v tomto akviferu je výsledkem míchání staré podzemní vody a infiltrované mladé povrchové vody.

Koncentrace majoritních kationů jsou řízené rychlostmi rozpouštění a rychlostí proudění podzemní vody. Vzorky odebrané ve vrtech byl v chemickém ustáleném stavu.

Tento jednoduchý model může vydávat realistickou reprezentaci dlouhodobých interakcí vody s horninou v pískovcovém akviferu.

5 Sdružený model

Cílem kapitoly je vytvořit model, který popisuje rozpouštění horniny v puklině. Rozpouštění zahrnuje jak chemické rozpouštění tak rozpouštění vlivem mechanického napětí.

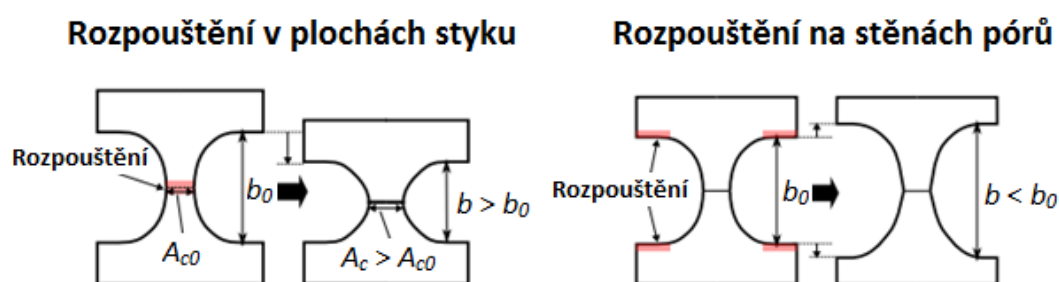
Byl vytvořen model pro simulování mechano-geochemických modelů. Pro simulaci modelu byl implementován kód v jazyku C#. Software je koncipován tak, aby se v něm daly navrhovat a simulovat modely průtoku vody puklinou v horninovém bloku. Tento koncept byl zvolen, protože jsou v odborné literatuře k nalezení experimenty se stejným konceptem. Tedy když protéká voda horninovým blokem, při experimentech je analyzována vtékající i vytékající voda a hornina, kterou voda protéká. V průběhu experimentu se mohou měnit fyzikální parametry jako je teplota celého systému nebo tlak, kterým je voda vtláčena do pukliny, což má za následek změnu rychlosti průtoku vody horninou. V této kapitole je popsán vytvořený model. V dalších kapitolách jsou popsány experimenty, na které byl model aplikován, jeho úpravy a na závěr je porovnání výstupu modelu s měřeními.

Model a jeho aplikace byly zpracovány v souvislosti s projektem DECOVALEX 2015. Princip projektu DECOVALEX 2015 tkví v tom, že několik vědeckých týmů z různých zemí se snaží vyřešit tutéž definovanou úlohu. Týmy se zhruba po šesti měsících schází a společně diskutují dosavadní průběh řešení a výsledky i následný postup řešení. Každý z týmů si zároveň zachovává svůj přístup k řešení.

Výsledky v této kapitole jsou publikovány ve dvou společných článcích, které vznikly na konci projektu DECOVALEX 2015. Oba články v současné době probíhají recenzním řízením v odborném časopise Environmental Earth Sciences (Bond a kol., 2015a; Bond a kol., 2015b).

5.1 Popis modelu

Představa skutečnosti je taková, že puklinu tvoří dvě nerovné plochy, které jsou k sobě přiloženy. Nerovnosti na sebe doléhají v plochách styku, a tím vytvoří puklinu. V této práci se předpokládá, že dochází k rozpouštění horniny vlivem mechanického napětí v plochách styku a vlivem chemických interakcí mezi vodou a horninou na jejich rozhraní – viz Obrázek 5.1. Rozpouštění horniny v plochách styku povede ke zmenšování rozevření pukliny a zvětšování plochy styku, zatímco chemické rozpouštění povede ke zvětšování rozevření pukliny.



Obrázek 5.1: Představa umístění jednotlivých rozpouštění jejich vlivů na rozevření pukliny. Upraveno z (Watanabe, 2013).

Horninový blok s puklinou je simulován jako porézní medium, kde je puklina reprezentována pórovým objemem, který komunikuje s okolím. Porézní medium je rozděleno do buněk. Počet buněk určuje uživatel, na počtu buněk je závislá délka výpočtu simulace. Časová diskretizace je také určena uživatelem a ovlivňuje délku výpočtu. Výpočet je sekvenční, nejdříve se vypočítá transportně reakční část úlohy a poté mechanická část úlohy. Následně jsou přepočítány parametry transportně reakční části úlohy, která je poté počítána v následném časovém kroku.

Model může být rozdělen na tři části 1. Transportně reakční část, 2. Mechanická část a 3. Mechanismus sdružení obou částí. Transportně reakční část úlohy je řešena za použití software X2t z balíku GWB. Mechanická část a propojení Mechanické části s Transportně reakční částí modelu je realizováno kódem s pracovním názvem TrAper 2D vytvořeným ve spolupráci s Vratislavem Žabkou.

5.2 Algoritmus fungování modelu

Nejprve se musí zjistit parametry pro transportní část úlohy tj. pórovitost a hydraulická propustnost. V prvním kroku je rozevření pukliny známé. Pórovitost v každé buňce je vypočítána jako poměr mezi pórovým objemem, který komunikuje s okolím a geometrickým objemem celé buňky. V každém dalším kroku se vypočte pórovitost podle následujícího vztahu:

$$n_{i+1} = \frac{n_i + b_{i+1}}{b_i}, \quad (5.1)$$

kde n_i [-] je pórovitost v daném časovém kroku a b_i [m] je rozevření pukliny v daném časovém kroku, která se vypočítá ze vztahu:

$$b_{i+1} = b_i + \frac{db}{dt}. \quad (5.2)$$

Hydraulická propustnost v každé buňce je vypočtena mocí vztahu (Gangi, 1978):

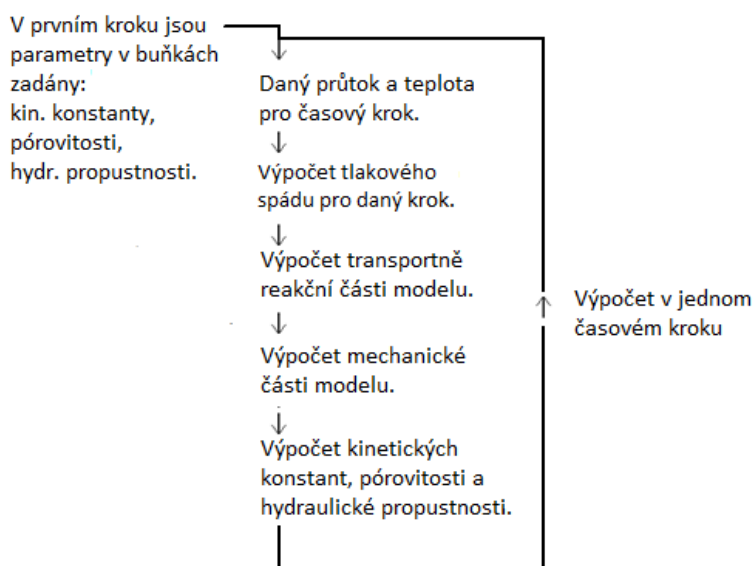
$$k_h = \frac{1}{12 D_z} b_i^3, \quad (5.3)$$

kde k_h [m²] je hydraulická propustnost, D_z [m] je mocnost porézního media a b [m³] je průměrné rozevření pukliny v buňce.

Dále se musí zjistit tlaková výška pro známý tok. Tok vody skrz puklinu koresponduje s Neumannovou okrajovou podmínkou toku vody. Zároveň k dispozici nejsou informace o vypočteném tlakovém spádu, když je předepsána Neumannova okrajová podmínka. Z tohoto důvodu je použita Dirichletova okrajová podmínka a jako vstupní parametr je použit tlakový spád. Po výpočtu je porovnán výsledný tok se změřenou hodnotou toku skrz puklinu a znovu je spuštěn výpočet s upraveným tlakovým spádem, který přesně odpovídá předepsanému toku.

Následně se vypočte transportně reakční část modelu, ve které se vypočítá, kolik se rozpustilo horniny v buňce – vzroste koncentrace látek v roztoku a ubude hornina, což má za následek zvětšení rozevření pukliny. Po transportně reakční části modelu následuje výpočet mechanické části modelu, ve které se vypočte nová velikost rozevření pukliny. Ze změněného rozevření pukliny se vypočítají parametry transportní části úlohy – pórovitost a hydraulická propustnost. Vypočtou se kinetické konstanty. Kinetická konstanta je vypočtena pro každou buňku, protože ta obsahuje člen, který reprezentuje chemické rozpouštění i člen který reprezentuje mechanické rozpouštění. Začlenění mechanického rozpouštění do výpočtu transportně reakční části modelu je popsáno v kapitole 5.2.2.3.1 Vliv mechanické části na část chemickou.

Poté následuje další časový krok. Tlakový spád je kalibrován výše popsanou procedurou pro získání toku vody a transportně reakční část modelu je vypočtena s novými hydraulickými propustnostmi, pórovitostmi případně kinetickými konstantami. Algoritmus je naznačen na Obrázku 5.2.



Obrázek 5.2: Schéma fungování modelu.

Během simulace se reakční povrch v každé buňce zmenšuje. Je to důsledek simulovaného chemického a mechanického rozpouštění, které způsobují úbytek celkového množství nerozpouštěného minerálu. Význam tohoto jevu roste při simulaci s dalšími časovými kroky.

5.2.1 Transportně reakční část

Pro výpočet transportně reakční části tohoto modelu byl zvolen software X2t. V chemické části modelu musí být zadány koncentrace komponent a definovány minerály, které se budou v průběhu modelu rozpouštět. Minerály se rozpouští rychlostí, která je dána vztahem (2.4) a kinetické konstanty se vypočítávají v závislosti na teplotě ze vztahu (3.1) nebo jsou zadány. Při simulacích byla použita termodynamická databáze je thermo.dat.

Jedinou možností jak v X2t nasimulovat puklinu, která má proměnlivé rozevření je interpretovat celý horninový blok i s puklinou jako porézní medium a proměnlivé rozevření pukliny nahradit proměnlivou pórovitostí a hydraulickou propustností v jednotlivých buňkách sítě. Pórovitost je určena jako poměr objemu pukliny v dané buňce a objemu celé buňky. Hydraulická propustnost je odvozena z tloušťky porézního media v každé buňce vztahem (5.3).

Pro porovnání výsledků simulací jsou k dispozici analýzy vody, která vytéká z pukliny při experimentu. Simulace jsou počítány na 2D síti, pro porovnání jsou tedy k dispozici koncentrace v jednotlivých buňkách. Voda, která vytéká z pukliny v modelu, je vlastně voda, která je v buňkách v posledním sloupci. Aby mohly být změřené a vypočtené koncentrace porovnány, musí být vypočtené hodnoty v posledním sloupci průměrovány. Koncentrace komponent jsou vypočítány, jako vážený průměr komponenty v buňkách v posledním sloupci. Hodnoty jsou vážené tokem vody přes jednotlivé buňky posledním sloupci. Celkové pH vody, která vytéká z pukliny je průměr vypočtený z pH vody v buňkách v posledním sloupci vážený tokem vody přes jednotlivé buňky.

5.2.2 Mechanická část

V mechanické části modelu je řešen vztah mezi mechanickým tlakem a množstvím rozpuštěné horniny. Pro tento vztah jsou vybrány dva fyzikální modely. Dalšími jevy jako jsou difúze mezi horninovou maticí a vodou nebo tvoření kanálů se tato práce nezabývá. Jedná se o následující modely: Tlakové rozpouštění (v originále Pressure Solution) a Tlaková koroze (v originále Stress Corrosion). V přístupu Tlakového rozpouštění dochází k rozpouštění minerálů v plochách styku, které jsou zatíženy tlakem. V přístupu Tlakové koroze dochází z důvodu nízké koncentrace látek v přitékající vodě k výměně látek mezi vodou a horninou a následným mechanickým poruchám zrn, které jsou pod tlakem.

5.2.2.1 Tlakové rozpouštění

Model Tlakového rozpouštění je převzat z práce (Yasuhara a kol., 2004). Tlakové rozpouštění se odehrává na kontaktních nerovnostech pukliny. Jeho vývoj je nelineární. Jak se obrušují hroty styku, roste plocha styku. S rostoucí kontaktní plochou se tlak rozkládá na této rostoucí ploše. A tím klesá tlak, který vystupuje v modelu Tlakového rozpouštění.

Hlavní rovnice, která předepisuje vztah mezi mechanickým napětím a množstvím rozpuštěného minerálu je následující:

$$\frac{dM_{mol}}{dt} = \frac{3V_m}{RT} A_c (\sigma_a - \sigma_c) k, \quad (5.4)$$

kde M_{mol} [mol] je množství rozpuštěného minerálů, V_m [m³ mol⁻¹] je molární objem minerálu, R [J K⁻¹ mol⁻¹] je univerzální plynová konstanta, T [K] je teplota, A_c [m²] je kontaktní povrch, σ_a [Pa] je mechanické napětí na kontaktní ploše dané vztahem (5.5), σ_c [Pa] je kritický tlak daný vztahem (5,8), a k [mol m⁻² s⁻¹] je kinetická konstanta, která je dána vztahem (3.1). Mechanické napětí na ploše kontaktu je dáno vztahem:

$$\sigma_a = \frac{\sigma_{eff}}{R_c}, \quad (5.5)$$

kde σ_{eff} [Pa] je průměrný makroskopický efektivní tlak a R_c [-] je kontaktní poměr daný následujícím vztahem převzatým z (Yasuhara a kol., 2004):

$$R_c = R_{c0} \cdot a \ln \frac{b_h \cdot b_r}{b_0 \cdot b_r}, \quad (5.6)$$

kde R_{c0} [-] je referenční kontaktní poměr, a [-] je empiricky určená konstanta, b_0 [m] je počáteční rozevření pukliny, b_r [m] je reziduální rozevření pukliny a b_h [m] je hydraulické rozevření pukliny, které je v přímém vztahu s tlakovým spádem Δp [Pa] a tokem Q [m³ s⁻¹] následujícím vztahem (Klimczak a kol. 2010):

$$b_h = \sqrt[3]{\frac{Q W 12 \mu}{H \Delta p}}, \quad (5.7)$$

kde H [m] je délka pukliny, W [m] je šířka pukliny, a μ [Pa s] je dynamická viskozita vody závislá na teplotě. Kritický tlak je dán vztahem:

$$\sigma_c = \frac{E_m \left(1 - \frac{T}{T_m}\right)}{4V_m} \quad (5.8)$$

kde E_m [J mol⁻¹] je měrné skupenské teplo tání a T_m [K] je teplota tání. Změna mechanického rozevření pukliny b_m [m] je dána vztahem:

$$\frac{db_m}{dt} = \frac{3V_m^2}{RT} (\sigma_a - \sigma_c) k. \quad (5.9)$$

Pro více minerálů vystupuje suma jednotlivých parametrů, pro každý minerál i je pak vztah následující:

$$\frac{db_m}{dt} = \frac{3(\sigma_a - \sigma_c)}{RT} \sum_i k_i V_{mi}^2 f_i, \quad (5.10)$$

kde f_i [-] je faktor hrubosti minerálu i který byl zaveden v (Murphy a Helgeson, 1989) a vyjadřuje poměr skutečného (makroskopického) povrchu ke zdánlivému (mikroskopickému) povrchu vztahem:

$$f_i = \frac{S_{BETi} d_i \rho_i}{6}, \quad (5.11)$$

kde S_{BETi} [m² kg⁻¹] je specifický povrch minerálu i , d_i [m] je průměr zrna minerálu i a ρ_i [kg m⁻³] je hustota minerálu i .

5.2.2.2 Tlaková koroze

Tlaková koroze je mechanismus zvětšování růstu existujících mikroprasklin. Rychlost růstu může být vyjádřena jako funkce faktoru intenzity napětí K_I na hrotech styku (Atkinson, 1984).

Proto je pro simulaci Tlakové koroze potřeba znát tlak a faktor intenzity tlaku na hrotech styku. V této práci je použit přístup popsáný v (Yasuhara a Elsworth, 2008).

K narušení molekulárních vazeb je potřeba energie, která může být snížena chemickými reakcemi. Pomalý růst prasklin může nastat za subkritického tlaku. Teplota a intenzita tlaku na hrotech ploch styku ovlivňuje rychlost růstu praskliny. Dochází k rozdrčení horniny v místě kontaktu nerovností. Koncept fungování modelu Tlakové koroze v místě rozrušování nerovností je následující:

1. V místě kontaktu zrn jsou mikropraskliny.
2. Praskliny se pomalu zvětšují pod tlakem.
3. Praskliny se zvětšují a způsobují fragmentaci zrn, klouzání zrn a jejich následné přeuspořádání.
4. Kontaktní nerovnosti jsou rozdrčené.
5. Výsledné velmi malé částičky se rychle rozpouští ve vodě.

Hlavní rovnice, která předepisuje vztah mezi mechanickým napětím a množstvím rozpuštěného minerálu je následující:

$$\frac{db_m}{dt} = -(1-R_c) v_{Si-O}, \quad (5.12)$$

kde db_m/dt je změna rozevření pukliny za čas, R_c je kontaktní poměr [-], v_{Si-O} je rychlost růstu pukliny pro křemen [$m s^{-1}$]. Kontaktní poměr R_c [-] je dán vztahem (5.6). Druhý parametr z rovnice (5.12) je dán vztahem:

$$v_{Si-O} = A_{H_2O} \left(\frac{-\Delta H_{H_2O}}{RT} \right) \exp(b_{H_2O}^* K_I) (\theta_{Si-O}^{H_2O}) + A_{OH^-} \left(\frac{-\Delta H_{OH^-}}{RT} \right) \exp(b_{OH^-}^* K_I) (\theta_{Si-O}^{OH^-}), \quad (5.13)$$

kde A_i [$m s^{-1}$] je experimentálně určený preexponenční faktor, ΔH_i [$J mol^{-1}$] je aktivační entalpie, R [$J K^{-1} mol^{-1}$] je univerzální plynová konstanta, T [K] je teplota, b_i^* je experimentálně určená konstanta odvozená z geometrie praskliny [$N^{-1} m^{3/2}$], K_I [$N m^{-3/2}$] je faktor intenzity tlaku, a $\theta_{Si-O}^{H_2O}$ [-] je poměr Si-O reagující s molekulární vodou nebo hydroxylovými iony, je detailně určen pro různé pH z intervalu 2 až 12 a vždy odpovídá vztahu $\theta_{Si-O}^{H_2O} + \theta_{Si-O}^{OH^-} = 1$. Faktor intenzity tlaku je aproximován následujícím vztahem:

$$K_I \approx \sigma_t (2\pi r)^{1/2}, \quad (5.14)$$

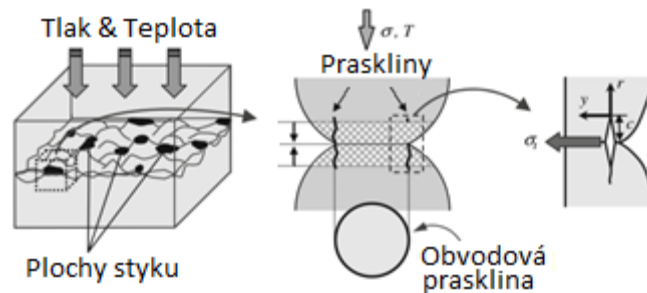
kde σ_t [Pa] je tahové napětí vyvinuté na kontaktní ploše a r [m] je infinitezimální vzdálenost od praskliny. Tahové napětí vyvinuté na kontaktní ploše je definován jako:

$$\sigma_t = \frac{(1-2\nu)}{2} \sigma_A, \quad (5.15)$$

kde ν [-] je Poissonova konstanta a σ_A [Pa] je normálový tlak vyvinutý na kontaktní ploše, který je definován následovně:

$$\sigma_A = \frac{\bar{R}}{R_c} \bar{\sigma}, \quad (5.16)$$

kde \bar{R} [-] je nominální plocha pukliny a $\bar{\sigma}$ [Pa] je průměrný normálový tlak vyvinutý na nominální ploše.



Obrázek 5.3: Schématický nákres jevu Tlakové koroze vyvolaný mikroprasklinami upraveno z (Yasuhara a Elsworth, 2008).

5.2.2.3 Sdružení obou částí

V této části je popsáno, jak se navzájem ovlivňují transportně reakční část modelu a mechanická část modelu.

5.2.2.3.1 Vliv mechanické části na část chemickou

Z objemu mechanicky rozpuštěného minerálu je vypočtena hodnota mechanické kinetické konstanty k_m [mol m⁻² s⁻¹], tak aby se za jeden časový krok chemicky rozpustilo stejné množství minerálů, jaké se rozpustilo v mechanické části modelu v předchozím kroku. Mechanická kinetická konstanta je přičtena k chemické kinetické konstantě. Do výpočtu v chemické části modelu je dosazena hodnota k_c do rovnice (2.4) tak, aby bylo po výpočtu chemické části získáno odpovídající složení vody v puklině, která se vypočítá následovně:

$$k_m = - \frac{dM_{mol}}{dt} \frac{1}{s m \left(1 - \frac{Q}{K}\right)}, \quad (5.17)$$

$$k_c = k + k_m. \quad (5.18)$$

5.2.2.3.2 Vliv chemické části na část mechanickou

Objemy rozpuštěných minerálů v chemické části modelu jsou známé z výstupů X2t. V případě, že je aktivní sdružení popsané výše, jsou objemy rozpuštěných minerálů vynásobeny poměrem k/k_c z předchozího kroku, aby byl získán pouze objem chemicky rozpuštěných minerálů. Změna rozevření pukliny, která je způsobená chemickým rozpouštěním minerálu db_{ch}/dt , je přičtena ke změně rozevření pukliny počítané v mechanické části modelu. Za předpokladu, že dochází ke stejnému chemickému rozpouštění na celé ploše buňky. Platí následující vztahy:

$$\frac{db_{ch}}{dt} = \frac{n_i V_{mi}}{S_b}, \quad (5.19)$$

kde n_i [mol s^{-1}] je látkové množství minerálu i uvolněné z chemického rozpouštění za jednotku času, V_{mi} [$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$] je molární objem minerálu i a S_b [m^2] je velikost plochy buňky,

$$\frac{db}{dt} = \frac{db_m}{dt} + \frac{db_{ch}}{dt}. \quad (5.20)$$

5.3 Modely

Model popsáný v úvodu této kapitoly byl aplikován na dva experimenty. Hlavní rozdíl mezi experimenty je ten, že byly provedeny s horninovým blokem z rozdílného materiálu. První experiment byl proveden s novakulitovým blokem a druhý experiment byl proveden s žulovým blokem.

5.3.1 Novakulit

Tato kapitola obsahuje popis experimentu provedeného s novakulitovým blokem horniny, který je publikovaný v (Yasuhara a kol., 2006). Dále kapitola obsahuje aplikaci modelu na experimentu a porovnání výsledků modelu s měřeními. Prezentované výsledky byly zaslány k publikaci ve společném článku (Bond a kol., 2015a).

5.3.1.1 Experiment

V tomto experimentu protéká demineralizovaná voda puklinou v novakulitovém bloku. Blok má tvar válce o průměru 50 mm a výšce 89,5 mm. Minerál, ze kterého se blok skládá je Arkansaský novakulit, což je mikro- nebo krypto- krystalický křemen s malým obsahem amorfního křemene. Blok obsahuje pouze jednu puklinu uprostřed v rovině kolmé na podstavu válce. Byly provedeny analýzy, při kterých byla měřena koncentrace křemíku a pH jak ve vodě, která do pukliny vtékala, tak ve vodě, která z pukliny vytékala.

Po celou dobu trvání experimentu byla regulována teplota celého systému, stejně tak jako rychlost toku vody puklinou. V některých etapách experimentu byla rychlost toku nulová nebo byl dokonce obrácen směr toku vody, viz Tabulka 5.1.

Celý systém byl uzavřen v mechanickém zařízení, které udržovalo blok pod tlakem. Tlak je udržován na hodnotě efektivního napětí cca 1,4 MPa po celou dobu experimentu.

Po celou dobu experimentu byl měřen rozdíl tlaků vody vtékající do pukliny a vody vytékající z pukliny. Schématický náčrt experimentu je na Obrázku 5.4.

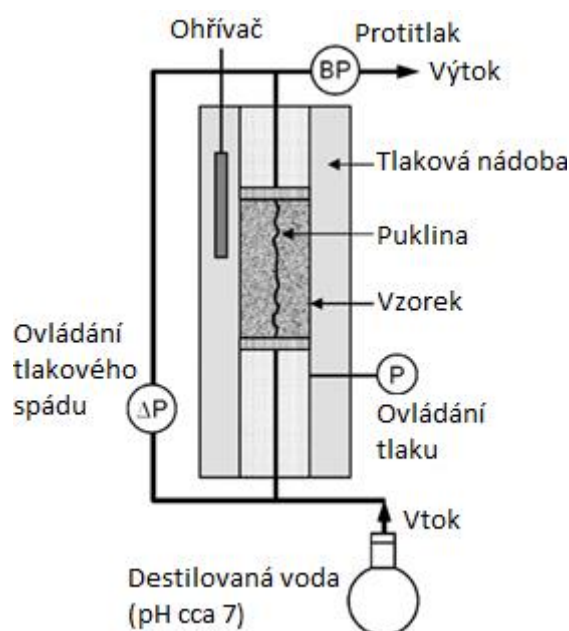
Rozdíl tlaků je normalizován podle vztahu z (Yasuhara a kol., 2006):

$$\Delta p = \Delta p_r \frac{Q_0 \mu_0}{Q \mu}, \quad (5.21)$$

kde Δp a Δp_r [Pa] jsou normalizovaný a měřený tlakový spád, Q_i [m³ s⁻¹] je rychlost toku a μ_i [Pa s] je dynamická viskozita vody, index 0 má voda, která vtéká do pukliny. Rozdíl tlaků je dále využit k výpočtu hydraulického rozevření pukliny (5.7) z (Klimczak a kol., 2010).

Tabulka 5.1: Podmínky experimentu a hodnoty parametrů modelu.

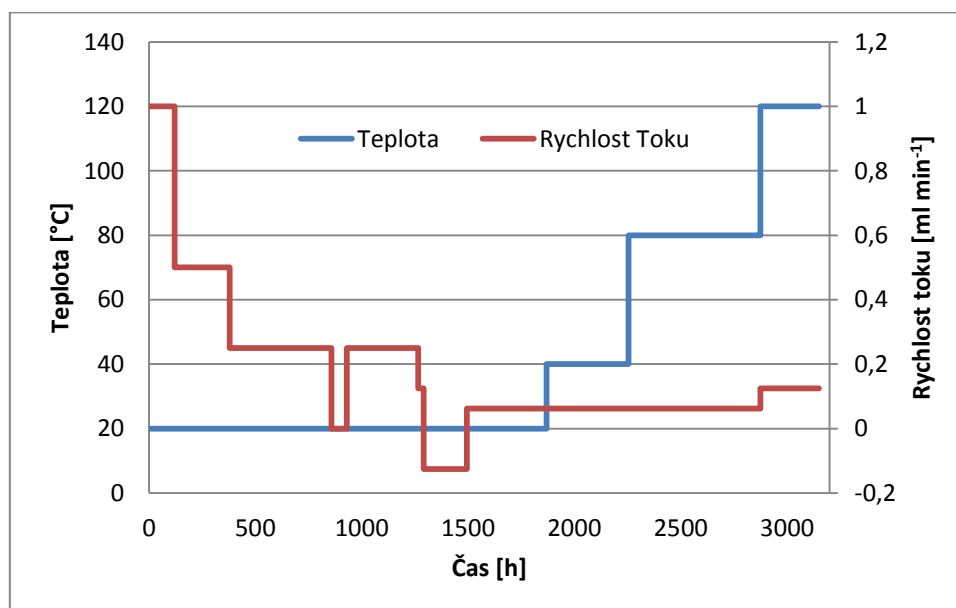
Čas [h]	Teplota [°C]	Rychlost toku [ml min ⁻¹]	Směr toku Experiment	Směr toku Model
0–121	20	1	Původní	Původní
121–380	20	0,5	Původní	Původní
380–858	20	0,25	Původní	Původní
858–930	20	0	–	Původní
930–1266	20	0,25	Původní	Původní
1266–1292	20	0,125	Původní	Původní
1292–1494	20	0,125	Zpětný	Původní
1494–1869	20	0,0625	Původní	Původní
1869–2255	40	0,0625	Původní	Původní
2255–2875	80	0,0625	Původní	Původní
2875–3150	120	0,125	Původní	Původní



Obrázek 5.4: Uspořádání experimentu upraveno z (Yasuhara a kol., 2006).

Experiment trval přes 3150 hodin, viz Obrázek 5.5. V první části je experiment udržován pod stálou teplotou 20 °C. Během této části experimentu dochází ke snížení rychlosti průtoku vody puklinou. Snížení rychlosti průtoku odráží snížení propustnosti pukliny. První část experimentu také zahrnuje úsek bez toku a úsek s obráceným směrem toku. Po první části následuje postupný nárůst teploty, která roste až k 120 °C. V druhé neizotermické části

dochází ke zvyšování průtoku. Jedním z klíčových úseků experimentu je interval mezi 858. a 930. hodinou, kdy došlo k úplnému zastavení proudění.



Obrázek 5.5: Změny rychlosti toku vody a teploty během experimentu.

V průběhu experimentu bylo pH měřeno jen sporadicky. Koncentrace křemíku ve vytékající vodě byla měřena dostatečně často. Průměrná hodnota pH vody na vtoku byla $7,06 \pm 0,42$ a průměrná hodnota pH vody vytékající z pukliny byla $6,92 \pm 0,52$.

5.3.1.2 Data z experimentu upravená pro model

Oba povrchy pukliny byly měřeny ve velmi jemném rastru 0,05 mm, celkem tedy 1780×919 buněk. Puklina získaná rozdílem spodního a horního povrchu pukliny a po přičtení průměrného rozevření 10 μm má přes 1 635 820 buněk. Dnešní technické možnosti nedovolují v uspokojivé pracovat s transportně reakčním modelem s takovýmto množstvím buněk. Z tohoto důvodu je potřeba zredukovat data pomocí slučování buněk a průměrováním rozevření pukliny. V prvním kroku byla rozdělena puklina do oblastí. V těchto oblastech byla vypočtena průměrná hodnota rozevření pukliny z naměřených hodnot. V každé oblasti je průměrná hodnota relativních rozevření všech buněk ležících v oblasti. Pro zjištění kontaktního poměru byl použit vztah (5.6).

Z důvodu urychlení výpočtu byla z počátku používána hrubá obsahující 13×7 buněk a v pozdějších fázích byla používána jemnější síť obsahující 119×61 buněk, aby bylo dosaženo co největšího přiblížení modelu realitě.

5.3.1.3 Transportně reakční část modelu

Reakční část modelu simuluje rozpouštění novakulitu do vody, která protéká puklinou.

Nebyla nalezena potřebná termodynamická nebo kinetická data pro novakulit, proto byl novakulit nahrazen křemenem, který je po chemické stránce totožný. Koncentrace křemíku ve vodě, která vtéká do pukliny, byla nastavena na zanedbatelnou hodnotu 10^{-20} mol

¹. Hodnota pH byla nastavena pomocí koncentrace hydrogenuhličitanů na 7,06, což je průměrné pH vtékající vody do pukliny. Vliv pH na rychlost rozpouštění křemene je nezanedbatelný, viz Obrázek 3.1. Reakční povrch byl spočten triangulací naměřených hodnot stran pukliny. Souřadnice vrcholů trojúhelníku jsou vzaty z rastru s krokem 0,05 mm a z výšky naměřených bodů. Výsledná hodnota reakčního povrchu je 185,12 cm². Nicméně tato hodnota je velmi nerealistická a proto byl reakční povrch v tomto případě kalibrovaným parametrem.

Složení počáteční vody v puklině neovlivní výsledek, protože je velmi rychle vypláchnuta vodou, která vteče do pukliny. Složení vody vtékající do pukliny je důležité. V případě, že složení této vody je konstantní v čase (jako právě u tohoto modelu), pak po protečení objemu vody, který je roven objemu jednoho pórového objemu vody v puklině, nastane dynamická rovnováha a složení vody, která vytéká z pukliny, zůstane konstantní v čase (v případě, že se významně nezmění fyzikální podmínky). Tento jev je pozorován v měřeních, kdy pro jednotlivé teploty a rychlosti průtoku jsou koncentrace křemíku ve vytékající vodě na jedné hladině. Když se některá podmínka nepatrně změní, nemusí to mít velký vliv – rozevření pukliny se mění v celém průběhu experimentu, ale koncentrace se mění až skokově při změně nějakého parametru.

5.3.1.3.1 Kalibrace kinetických konstant

Jako první krok byl vytvořen jednoduchý chemický model se stejnými parametry, aby bylo ověřeno, že výsledky vypočtené s kinetickými konstantami vypočítanými z Arrheniova vztahu (3.1) odpovídají měřením. Parametry pro Arrheniovu rovnici byly získány z (Tester a kol., 1994). Kinetické konstanty pro jednotlivé teploty v modelu jsou v Tabulce 5.2. Vypočtené výsledky však neodpovídaly měřením.

Zjednodušený model zachycuje vývoj v čase v jednom konstantním bodě a může být prezentován, jako 1D transportní model s předpokladem konstantní rychlosti proudění a konstantního a homogenního horninového prostředí.

Tabulka 5.2: Porovnání kinetických konstant.

Teplota [°C]	Kinetická konstanta [mol m ⁻² s ⁻¹]		
	(Tester a kol., 1994)	(Worley, 1994)	Model
20	2,43·10 ⁻¹⁴	10 ⁻¹³ – 10 ⁻¹¹	1,35·10 ⁻¹⁰
40	2,57·10 ⁻¹³	10 ⁻¹¹ – 10 ⁻¹⁰	2,00·10 ⁻¹⁰
80	1,29·10 ⁻¹¹	10 ⁻¹⁰ – 10 ⁻⁹	4,32·10 ⁻¹⁰
120	2,94·10 ⁻¹⁰	> 10 ⁻⁹	2,45·10 ⁻⁹

Kinetická konstanta rozpouštění křemene byla kalibrována tak, aby vypočtené hodnoty byly co nejbližší měřením. Další kalibrace proběhla po sdružení obou částí modelu, kdy i mechanická část modelu začala mít vliv na koncentraci křemíku v roztoku. Nejlepší shoda s měřeními byla dosažena pro hodnoty kinetických konstant, které jsou v Tabulce 5.2 ve

sloupci Model. Tyto hodnoty jsou odlišné v porovnání s kinetickými konstantami vypočtenými z Arrheniova vztahu pro jednotlivé teploty (Tester a kol., 1994). Lepší shodu mají nakalibrované kinetické konstanty s přípustnými intervaly podle (Worley, 1994). Rozdíl může být do jisté míry vysvětlen rozdílnými vlastnostmi novakulitu a křemene – krystalická forma SiO_2 může např. podle (Alexander a kol. 1954; Gunnarson a Arnórsson, 2000; Palandri a Kharaka, 2004) změnit kinetickou konstantu až o řád. Reakční povrch byl nakalibrován na hodnotu $4557100 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$, což při hmotnosti rozpouštěného minerálu 0,329 g odpovídá celkové ploše 1500 m^2 . Nakalibrovaná hodnota reakčního povrchu je o několik řádů větší než vypočtený geometrický povrch z měření, i když byla měření prováděna na velmi husté síti. Tak velkou reakční plochu lze snad odůvodnit vysokým stupněm drsnosti stěn pukliny v malých měřítkách. Ale dosud nebyla provedena žádná analýza, která by toto tvrzení posoudila.

5.3.1.4 Mechanická část modelu a sdružení

Pro simulaci mechanické části úlohy byl použit model Tlakové koroze. V horninách bohatých na křemen se pukliny mění rozrušováním vazeb Si-O na hrotech styku. Toto rozrušování se zrychluje, když jsou vazby namáhané vnějším tlakem podle (Dove, 1995). V literatuře se objevují i další experimenty s Arkansaským novakulitem (Chester a kol., 2007). Kde se uvažuje model Tlakové koroze jako více dominantní jev a je pozorováno praskání zrn, viz Obrázek 5.6.

Stávající model byl upraven podle (Watanabe a kol., 2013) (následuje překlad textu z citovaného zdroje, který končí Obrázkem 5.6): Ohodnocení změn rozevření pukliny způsobené jevem Tlakové koroze není přímočaré, protože musí být brány v potaz interakce mezi zrny, jako je fragmentace zrn a klouzání.

V (Yasuhara a Elsworth, 2008) je uveden předpoklad, že změna rozevření pukliny zároveň spouští tvoření poruch na hrotech styku. Dále je vyjádřeno ovlivnění jevem Tlakové koroze výrazem (5.12).

Tento předpoklad v některých případech nemusí platit. Jak je ukázáno na Obrázku 5.8, ve směru kolmém na kontakt zrn nebo subparalelně s hranicemi zrn vznikají poruchy, které mohou vést k úvaze, že primárním procesem pro změnu rozevření pukliny je spíše fragmentace zrn a klouzání zrn, nikoliv šíření mikroprasklin uvnitř jednotlivých zrn. I při změněném předpokladu může být rovnice (5.12) částečně validní, protože obsahuje následující geometrické dopady na změnu rozevření pukliny:

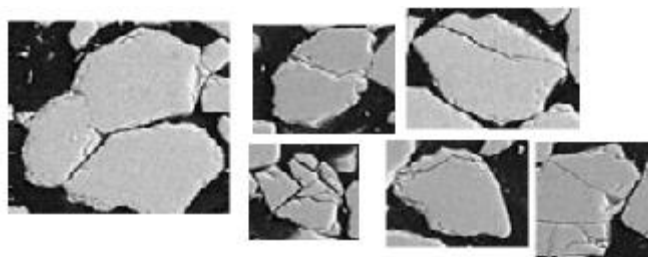
1. Délka praskliny
2. Frekvence prasklin
3. Kontaktní plocha – Rozevření pukliny klesá s rostoucí kontaktní plochou

V rovnici (5.12) však byl opomenut vliv vnějšího zatížení, tj. působení vnějšího mechanického napětí.

Fragmentace a klouzání zrn vyvolávají smykové posuny podle prasklin nebo hranic zrn. Vzhledem k tomu, že smykový posun závisí na normálovém a smykovém napětí, předpokládá se, že změny rozevření pukliny jsou také závislé na namáhání působícím na zrna. Dále za předpokladu konstantního vnějšího tlaku je uvedený vztah (5.12) rozšířen následovně:

$$\frac{db_m}{dt} = -(1-R_c) v_{Si-O} \frac{\bar{R}_c}{R_c}, \quad (5.22)$$

kde \bar{R}_c [-] je asymptotický kontaktní poměr.



Obrázek 5.6: Pukliny v zrnech novakulitu, převzato z (Chester a kol., 2007).

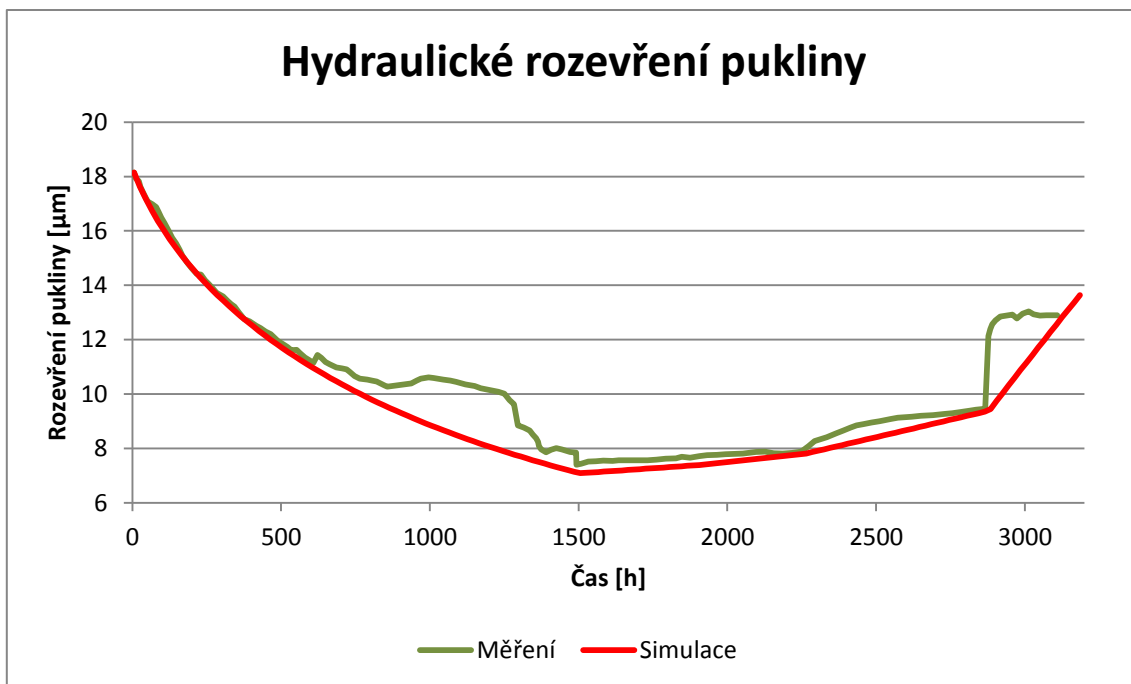
Sdružení chemické a mechanické částí je provedeno tak, jak je popsáno v kapitole výše.

5.3.1.5 Výsledky modelu a porovnání

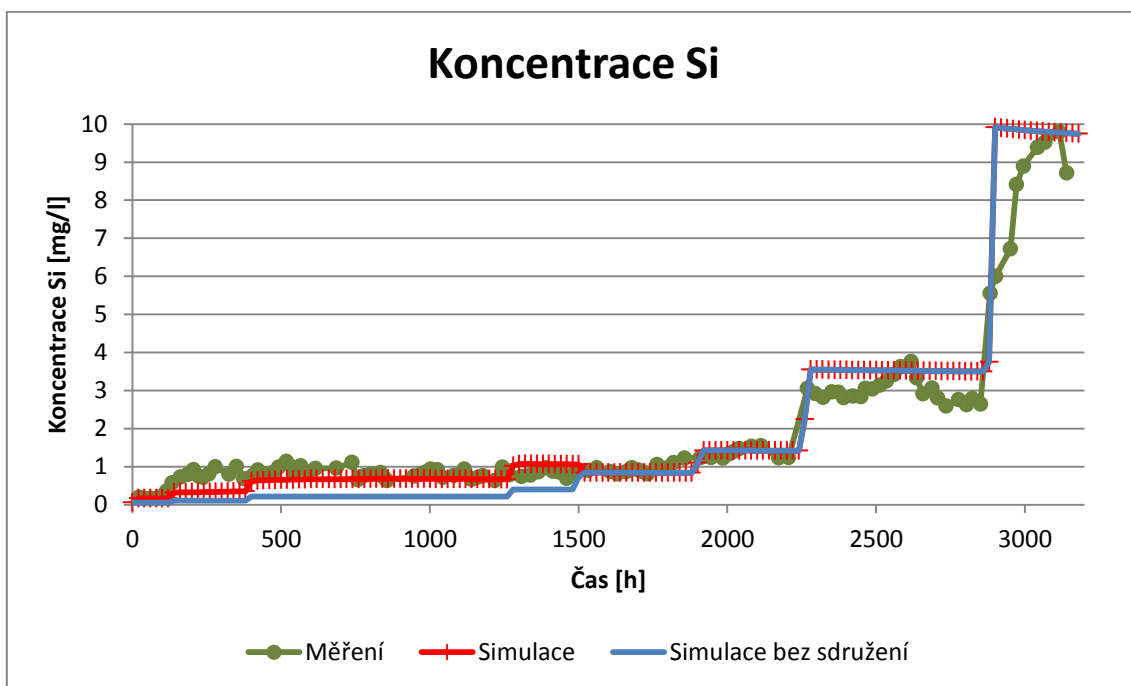
V modelu jsou teplota a tok měněny po etapách, tak jak je to provedeno v experimentu. Přesné hodnoty jsou v Tabulce 5.1. V úseku, kdy byl přerušen tok a v úseku, kdy byl udržován opačný směr toku, byly úseky modelovány s původním směrem a hodnotou toku z předchozího úseku.

V modelu je mechanismus rozpouštění pod vlivem tlaku Tlaková koroze uvažován pouze do 1500 hodin průběhu modelu. Tento jev byl po diskuzi převzat ze zprávy (McDermott, 2013), kterou vypracoval tým vedený A. Bondem. Tento tým se rozhodl v modelu uvažovat mechanický jev Tlakového rozpouštění na místo Tlakové koroze. Pomocí nastavení parametrů Tlakového rozpouštění se jim podařilo po čase 1500 hodin v modelu přirozeně zastavit Tlakového rozpouštění. Toto ustání projevů mechanické části modelu odpovídá experimentu. Možná interpretace této změny je, že kolem času 1500 hodin je vývoj kontaktu mezi stěnami pukliny v takovém stavu, že modelovaný proces ustane.

Simulace byla provedena ve dvou variantách. První je v grafech pojmenovaná Simulace a druhá Simulace bez sdružení. Rozdíl mezi simulacemi je ten, že simulace pojmenovaná Simulace bez sdružení neobsahuje vliv mechanického rozpouštění na koncentraci křemíku v roztoku a koncentrace je tedy závislá jen na chemické části modelu. Varianta Simulace bez sdružení neměla vliv na hydraulické rozevření pukliny, proto je na Obrázku 5.7 pouze varianta Simulace.



Obrázek 5.7: Vývoj hydraulického rozevření pukliny.



Obrázek 5.8: Vývoj koncentrace křemíku ve vodě vytékající z pukliny.

5.3.1.6 Závěr

Vytvořený model byl aplikován na experiment protékání vody novakulitovým blokem. Pro popis mechanické části modelu byl použit jev Tlakové koroze, který je závislý na mnoha empirických parametrech. V modelu byl novakulit nahrazen křemenem. Parametry pro kinetické rozpouštění křemene byly kalibrovány. Kalibrována byla jak hodnota kinetické konstanty, tak reakční plocha, která nebyla známa. K dispozici byla pouze geometrická plocha dopočítaná z měření. Nakalibrované kinetické konstanty se blíží k hodnotám v přípustných

intervalech podle (Worley, 1994), viz Tabulka 5.3. Rozdíl může být do jisté míry vysvětlen rozdílnými vlastnostmi novakulitu a křemene, které můžou podle (Alexander a kol. 1954; Gunnarson a Arnórsson, 2000; Palandri a Kharaka, 2004) změnit kinetickou konstantu až o řád. Reakční povrch byl nakalibrovan na pravděpodobně nerealisticky vysokou hodnotu. Pokud je nám známo, dosud nebyla provedena žádná analýza, která by odůvodňovala nebo vyvracela možnost vysvětlit tak velikou reakční plochu vysokým stupněm drsnosti stěn pukliny v malé škále.

Výsledky modelu mají dobrou shodu jak se zjištěným hydraulickým rozevřením pukliny, tak s koncentrací křemíku ve vodě vytékající z pukliny. Vypočtené pH se také významně neodchyluje od měření. Lze předpokládat, že voda, ve které bylo pH měřeno byla po výtoku z pukliny ve styku s atmosférou, což použitý model nepostihuje.

Ze dvou simulací je zřetelný vliv mechanické a chemické části modelu na koncentraci křemíku v roztoku. Při plném sdružení tvoří chemická část modelu zhruba 35 – 40 % koncentrace křemíku ve vodě a zbytek připadá na mechanickou část modelu. Vliv chemické části modelu roste se zpomalujícím se průtokem vody puklinou. Rozdílná koncentrace křemíku má minimální vliv na pH vody.

Ze začátku experimentu se rychle zmenšuje rozevření pukliny, což postihuje i model. Mohlo by se zdát, že by to mělo mít významný vliv na koncentraci křemíku, která by se měla rychle zvyšovat, protože se do vody dostane mnoho křemíku. Toto uzavírání pukliny nemá tak velký vliv na koncentraci křemíku ve vodě, protože rychlé uzavírání pukliny je způsobeno tím, že se rozpouští několik malých ploch styku (hroty styku). Tyto první malé plochy styku jsou díky své malé ploše pod velkým tlakem a postupně se z nich stávají větší a větší plochy styku, na nichž se tlak rozprostírá. Zároveň na sebe doléhají další plochy styku, tak jak se puklina uzavírá. Což ještě rozprostírá tlak působící na puklinu na větší plochu.

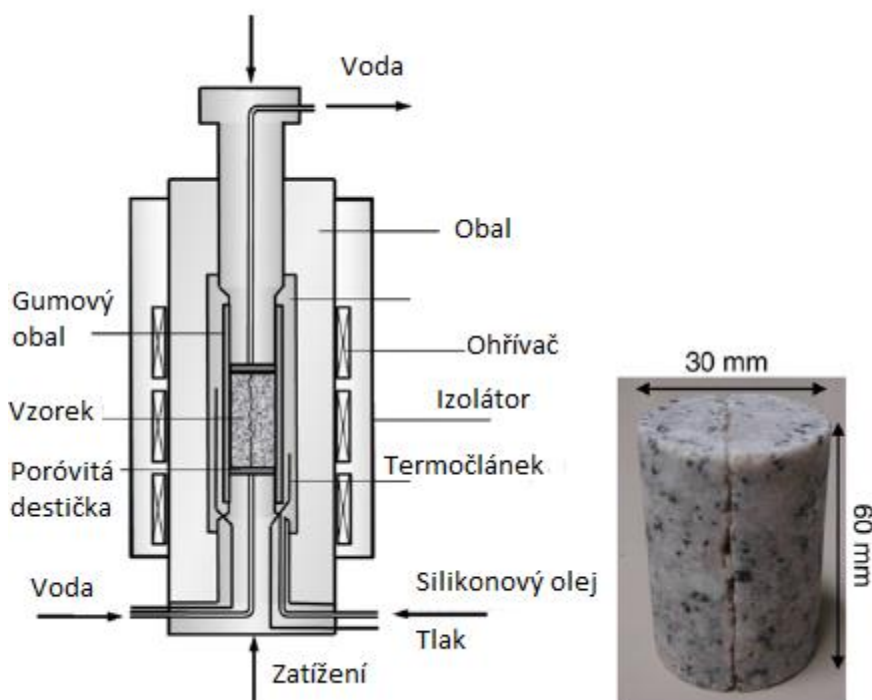
5.3.2 Žula

Tato kapitola obsahuje popis experimentu provedeného s žulovým blokem horniny, který je publikovaný v (Yasuhara a kol., 2011). Dále kapitola obsahuje aplikaci modelu na experimentu a porovnání výsledků modelu s měřeními. Prezentované výsledky byly zaslány k publikaci ve společném článku (Bond a kol., 2015b).

5.3.2.1 Popis experimentu

Druhým experimentem, na který byl model aplikován je experiment z článku (Yasuhara a kol., 2011), kdy protéká voda puklinou v žulovém bloku. V tomto případě je složitější chemická část modelu. Ve zmíněném článku jsou provedeny tři velmi si podobné experimenty. Horninový blok v každém experimentu je z Mizunamské žuly. Vzorky byly odebrány v hloubce 200 m pod povrchem v Mizunami Underground Research Laboratory (MIU) v centrálním Japonsku. Horninové bloky v jednotlivých experimentech se liší pouze rozměry. V každém bloku je pouze jedna puklina. Model byl aplikován na experiment číslo 3. Rozměry bloku jsou 6 cm na výšku a průměr podstavy je 3 cm.

Stejně jako při předchozím experimentu s novakulitem vtéká do horninového bloku demineralizovaná voda s pH ~7. Celý systém je hydraulicky izolován. Aparatura celého experimentu je na Obrázku 5.12.



Obrázek 5.9: Schéma experimentu protékání vody žulovým blokem, upraveno z (Yasuhara a kol., 2011).

Celý systém je uzavřen v mechanickém zařízení, které udržuje okolní tlak na 5 MPa. V mechanickém zařízení je také umístěn přístroj na regulaci teploty celého systému. Vtékající i vytékající voda byla v průběhu experimentu analyzována. Byly měřeny koncentrace zájmových prvků a pH u vytékající voda a pH u vtékající vody.

Během experimentu bylo prováděno měření tlakového rozdílu. Díky znalosti vývoje tlakového rozdílu a známé rychlosti toku je možné dopočítat hydraulické rozevření pukliny ze vztahu (5.7). Tlakový spád je stejně jako v předchozím experimentu s novakulitem normalizován viz (5.21).

Po ukončení experimentu číslo 1 byla jedna stěna pukliny podrobena SEM-EDX analýze. Vzorek byl podroben rastrovací elektronové mikroskopii a rentgenové fluorescenční analýze. Z analýz bylo zjištěno, že se na stěně pukliny vyskytuje amorfni oxid křemičitý a kalcit. Sekundární minerály byly zjištěny ve velmi malém množství. Díky podobnosti experimentů lze přepokládat vznik stejných sekundárních minerálů i u experimentu číslo 3.

5.3.2.2 Model

U tohoto experimentu nebyly k dispozici analýzy stěn pukliny. Proto je v modelu na počátku stejné rozevření, pórovitost i hydraulická propustnost ve všech buňkách. Počáteční rozevření

pukliny bylo zvoleno konstantě pro celou puklinu a to 6 μm . Podobně jako v předchozím modelu byl počáteční kontaktní poměr vypočítán, ze vztahu (5.6) a parametrů uvedených v (Yasuhara a kol., 2011).

5.3.2.2.1 Transportně reakční část modelu

Chemická část modelu byla oproti modelu experimentu novakulitu složitější. Při jeho tvorbě byly použity zkušenosti z modelu rozpouštění žulové drti v demineralizované vodě.

Z provedených analýz byly určeny následující minerály, které se v modelu vyskytovaly a mohly se rozpouštět: křemen, albit, anortit, ortoklas, annit a flogopit. Původně navrhovaný biotit ve zdroji (Yasuhara a kol., 2011) byl nahrazen annitem a flogopitem, protože biotit nebyl v použité termodynamické databázi. Kinetické konstanty pro jednotlivé minerály byly vypočteny ze vztahu (3.1) a hodnot v Tabulce 3.3. Kinetické konstanty annitu a flogopitu byly vypočteny z dat pro biotit. Hodnoty kinetických konstant pro jednotlivé teploty jsou v Tabulce 5.3. Velikost specifické reakční plochy horniny byla jistěna metodou BET, její velikost je $0,51 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Protože nejsou k dispozici další informace, je hornina interpretována jako homogenní horninové prostředí složené z výše uvedených minerálů, kde všechny minerály mají shodný specifický reakční povrch.

Sekundární minerály v modelu jsou amorfní oxid křemičitý a kalcit.

Tabulka 5.3: Kinetické konstanty minerálů pro jednotlivé teploty.

Minerál	Kinetická konstanta [$\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$]	
	25 °C	90 °C
Křemen	$4,52 \cdot 10^{-14}$	$3,02 \cdot 10^{-11}$
Albit	$5,12 \cdot 10^{-13}$	$1,99 \cdot 10^{-11}$
Anortit	$7,59 \cdot 10^{-10}$	$2,74 \cdot 10^{-09}$
Ortoklas	$2,82 \cdot 10^{-12}$	$4,38 \cdot 10^{-11}$
Annit	$1,41 \cdot 10^{-11}$	$6,91 \cdot 10^{-11}$
Flogopit	$1,41 \cdot 10^{-11}$	$6,91 \cdot 10^{-11}$

5.3.2.2.2 Mechanika část modelu a sdružení částí

Pro tento model bylo použito mechanické rozpouštění jevem Tlakového rozpouštění, tak jak je popsáno v kapitole výše. Sdružení mezi mechanickou a chemickou částí bylo provedeno jinak kvůli složitosti složení minerálů. Vliv mechanické části modelu na chemickou je proveden jednodušeji, kdy k výsledné koncentraci z chemické části modelu se přičítají koncentrace jednotlivých prvků z jednotlivých minerálů podle objemů, které se rozpustily simulací v mechanické části modelu.

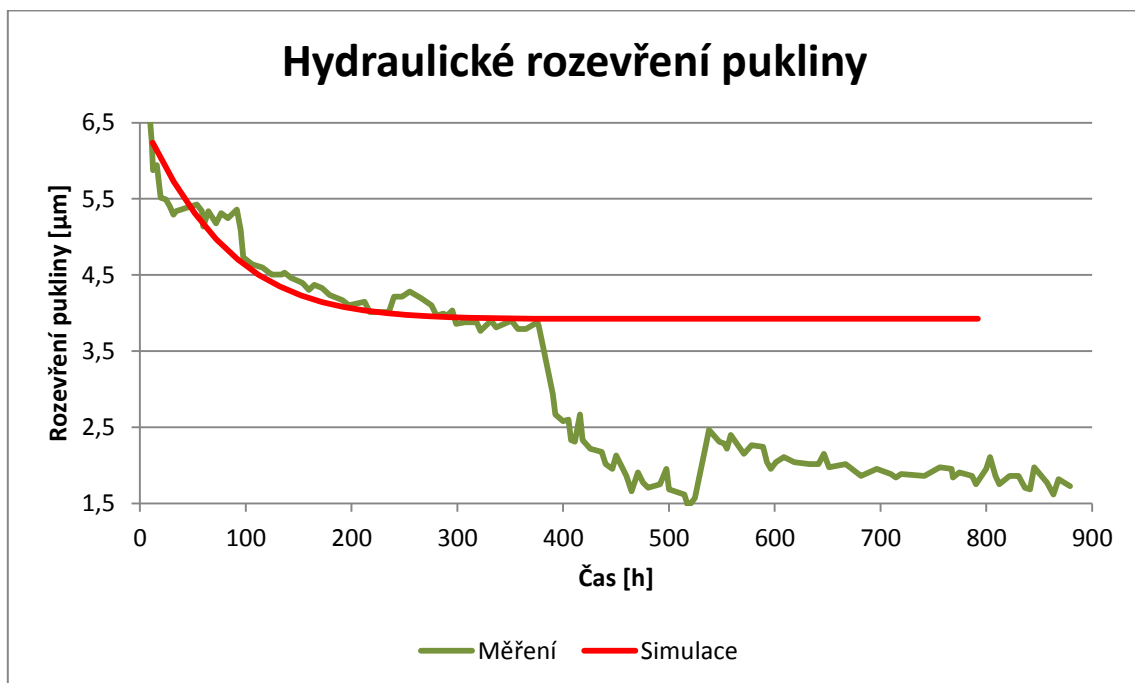
5.3.2.3 Výsledky modelu a porovnání

V této kapitole jsou pro přehlednost pouze vybrané grafy. Výsledky modelu mají v první části (do změny teploty systému) dobrou shodu s měřeními u hydraulického rozevření pukliny.

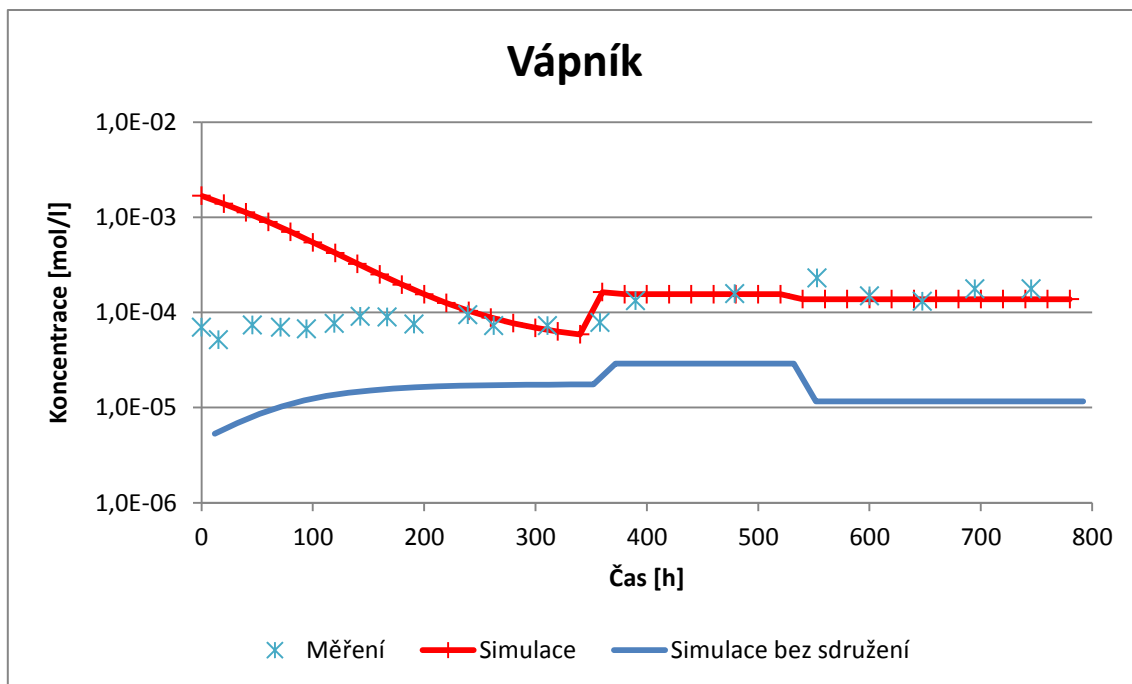
Změna teploty a změna rozdílového tlaku se v modelu neprojevily. Model byl kalibrován pouze změnou hodnoty faktoru hrubosti minerálu, který byl pro všechny minerály shodný a jeho nakalibrovaná hodnota byla 3500.

Simulace byla znovu provedena ve dvou variantách. První je v grafech pojmenovaná Simulace a druhá Simulace bez sdružení. Rozdíl mezi simulacemi je ten, že simulace pojmenovaná Simulace bez sdružení neobsahuje vliv mechanického rozpouštění na koncentraci látek v roztoku a koncentrace jsou tedy závislé jen na chemické části modelu. Varianta Simulace bez sdružení neměla vliv na hydraulické rozevření pukliny, proto je na Obrázku 5.10 pouze varianta Simulace.

K dosažení větší shody mezi výsledkem modelu a měřeními v průběhu hydraulického rozevření pukliny byla provedena kalibrace efektivního napětí, která je popsána níže, před příslušným grafem.



Obrázek 5.6: Vývoj hydraulického rozevření pukliny.



Obrázek 5.7: Porovnání vývoje vápníku – měření a výsledky simulací.

Simulované koncentrace křemíku docela dobře odpovídají koncentracím naměřeným, avšak u ostatních složek není shoda uspokojivá. Je to proto, že křemík je významnou složkou všech minerálů, ze kterých je žula složena a jeho koncentrace závisí významně na objemu rozpuštěné horniny a velmi málo na poměru zastoupení jednotlivých minerálů v hornině. Poměry zastoupení minerálů v hornině však významně ovlivňují koncentrace ostatních složek. Tuto hypotézu potvrdily výsledky skupiny z Univerzity v Edinburghu vedené Christopherem McDermottem, které jsou součástí společného článku (Bond a kol., 2015b).

Hodnota průměrného makroskopického efektivního napětí σ_{eff} byla kalibrována. Průměrné makroskopické efektivní napětí σ_{eff} se rozkládá na kontaktní plochu s kontaktním poměrem R_c na mechanické napětí na ploše kontaktu σ_a podle vzorce (5.5) a mechanické napětí na ploše kontaktu σ_a ovlivňuje následně změnu mechanického rozevření pukliny podle vzorce (5.10).

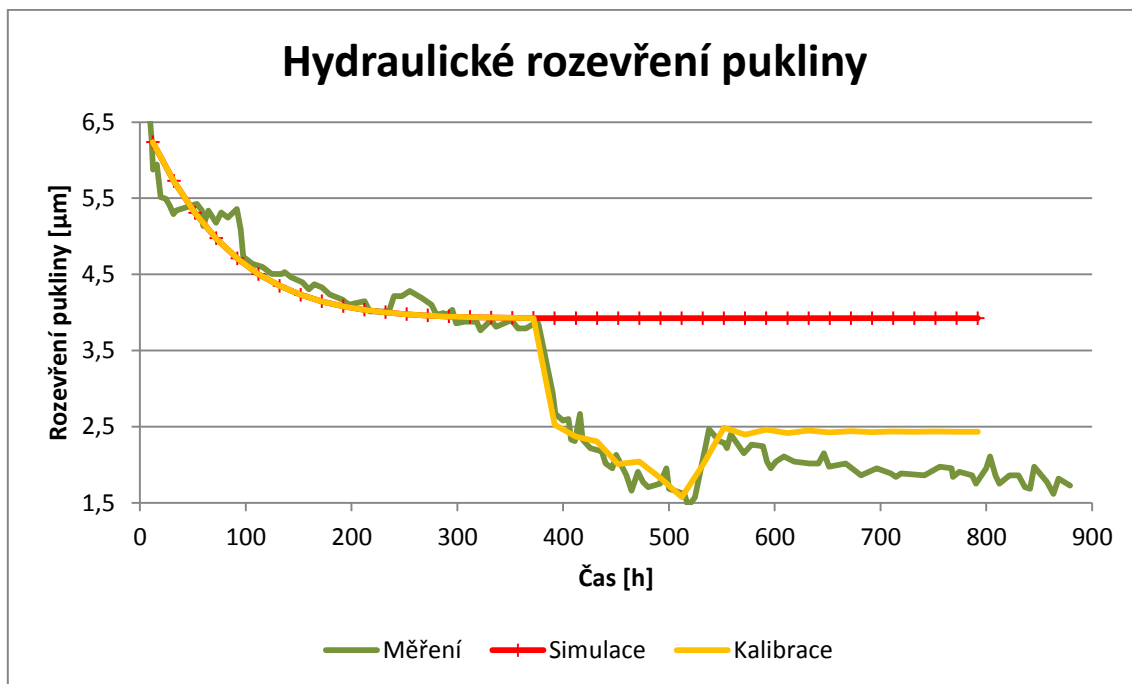
Změna σ_{eff} je tedy rozumným parametrem ke kalibraci, který lze kvantitativně vyhodnotit a interpretovat. Napětí σ_{eff} je sice udržováno experimentálním zařízením na konstantní hodnotě, ale předpokládali jsme, že by mohlo být možné vysvětlit skoky hydraulického rozevření experimentálně pozorované v časech 380 a 530 hodin od začátku experimentu tím, že experimentální zařízení vyrovnává efektivní napětí s určitým zpožděním. Hypotéza tedy zní tak, že v čase 380 h, kdy teplota vody a horniny vzroste z 25 na 90 °C, by mohlo v důsledku tepelné roztažnosti vody, horniny i experimentálního zařízení vzniknout dodatečné efektivní napětí, které by bylo kompenzováno s pozorovatelným zpožděním. Naopak v čase 530 h vzrůstá tlak vody v puklině z 0,04 MPa na 0,1 MPa, což snižuje efektivní napětí o 0,06 MPa. Pokud kalibrace bude ukazovat skoky v efektivním napětí v souladu s hypotézou, může hypotéza dobře vysvětlit pozorované skoky v hydraulickém

rozevření. Výsledky kalibrace tuto hypotézu bohužel přímo kvantitativně nepotvrzují, odpovídají jí pouze kvalitativně. Konkrétní hodnoty potřebné změny efektivního napětí jsou totiž příliš vysoké, viz Tabulka 5.4.

Výsledek kalibrace je zobrazen v Obrázku 5.13. Kalibrací byly vystiženy oba skoky v průběhu hydraulického rozevření pukliny, nicméně výsledky pro poslední část (po 530 hodinách od začátku) zůstávají více méně konstantní a v experimentu byl zjištěn klesající průběh.

Tabulka 5.4: Hodnoty průměrného makroskopického efektivního napětí σ_{eff} použité pro kalibraci.

Čas [h]	σ_{eff} [kPa]	Čas [h]	σ_{eff} [kPa]
0	5000	460	8300
360	6600	480	8900
380	7200	500	8900
400	7400	520	7600
420	7800	540	7200
440	8100		



Obrázek 5.12: Vývoj hydraulického rozevření pukliny – porovnání s kalibrací.

5.3.2.4 Závěr

Model byl aplikován na experiment protékání vody puklinou v žulovém bloku. Mechanická část modelu byla popsána jevem Tlakového rozpouštění. V první části experimentu výsledky modelu odpovídají měřením. Pro další části modelu musela být provedena kalibrace, která však kvantitativně nepotvrdila hypotézu, že experimentální zařízení vyrovnává změny podmínek s určitým zpožděním.

Výsledné koncentrace jednotlivých prvků byly také porovnávány s měřeními. Simulované koncentrace křemíku dobře odpovídají koncentracím naměřeným, avšak u ostatních složek není shoda uspokojivá. Uspokojivá shoda byla nalezena po změně poměrů zastoupení minerálů v hornině s poměry uvedenými v Tabulce (5.7) z (Bond a kol., 2015b).

Byly provedeny dvě simulace modelu, jedna s vlivem mechanického rozpouštění na koncentrace látek v roztoku pojmenovaná v grafech Simulace a druhá bez vlivu mechanického rozpouštění na koncentrace látek v roztoku pojmenovaná v grafech Simulace bez sdružení. Z výsledků a z grafů je zřejmé, že vliv chemického rozpouštění přispívá do koncentrací prvku zhruba 10 % a 90 % koncentrací vzniká z mechanického rozpouštění. Tento markantní rozdíl není pouze ze začátku experimentu, ale i na konci experimentu.

Při kalibraci bylo docíleno nejlepší shody s použitím efektivního napětí uvedeného v Tabulce 5.8. Model vyžaduje soustavné zvyšování hodnoty efektivního napětí v druhém intervalu experimentu (mezi zvýšením teploty a zvýšením tlaku vody) a následný pokles hodnoty efektivního napětí o 1,3 MPa v čase odpovídajícím zvýšení tlaku vody (předpokládali jsme pokles o 0,06 MPa). Výsledek kalibrovaného modelu je v Obrázku 5.21. Kvalitativně výsledek kalibrace odpovídá hypotéze, velikost potřebných změn je však výrazně větší a tedy nelze považovat hypotézu za modelem potvrzené vysvětlení pozorovaných skoků.

6 Závěry

V práci byly vytvořeny tři modely zaměřené na interakce mezi vodou a horninou. Parametry pro výpočet rychlostí kinetických reakcí (kinetické konstanty a reakční plochy) byly v modelech kalibrovány a následně porovnány s experimentálně zjištěnými hodnotami příslušných parametrů nebo s hodnotami z odborné literatury.

V první části dizertační práce byl vytvořen model rozpouštění křemene a živců, dále byla zpracována data z dostupných laboratorních vsádkových experimentů louhování žulové drti v demineralizované vodě. V této části práce bylo ukázáno, že již několikátýdenní experimenty jsou schopny podat poměrně přesnou představu o velikosti kinetických parametrů rozpouštění jednotlivých minerálů v hornině. Více stejných experimentů s různou dobou trvání bylo interpretováno jako časový vývoj jednoho typu pokusu. Při znalosti měrného reaktivního povrchu z analýzy BET byly kalibrovány kinetické konstanty rozpouštění jednotlivých minerálů. Procentuální rozdíl mezi vypočtenými a změřenými koncentracemi a pH se pohybuje mezi 2 až 16 procenty pro typ pokusu Ia, pro který byly kinetické konstanty kalibrovány. Pro další typy pokusů mají měření horší shodu s měřeními. Nekalibrované kinetické konstanty leží v intervalu hodnot nalezených v odborné literatuře.

Výsledky této části práce mají dobrou shodu s měřeními a hodnotami z odborné literatury, vezmeme-li v úvahu následující tři fakty: 1. Nejistoty měření, které se pohybují v rozmezí 5 až 10 procent, 2. Nejistoty z realizace experimentu (Více různých experimentů interpretováno jako časový vývoj jednoho experimentu) a 3. Vliv termodynamické databáze.

Druhá část práce je zaměřena na ověření vytvořeného modelu na dostupných datech z hlubokého oběhu podzemní vody v České křídové pánvi. V této části byl použit upravený model pro simulaci vsádkových experimentů.

V této části práce jsou vypočteny hodnoty kinetických konstant z hodnot z odborné literatury a kalibrovanými parametry jsou specifické reakční povrchy živců. Malé reakční povrchy jako výsledek kalibrace kvalitativně korespondují s malým množstvím zbytkových živců, které navíc mohou být pokryty sekundárními minerály.

Výsledky modelu cenomanského akviferu odpovídají chemickému vývoji podzemní vody v tomto akviferu. Výsledky souhlasí jak s analyzovanými koncentracemi, tak rezidenčním časem podzemní vody. Kinetické parametry získané z odborné literatury jsou relevantní i pro model dlouhodobého vývoje podzemní vody. Model dokládá, že chemické složení podzemní vody v cenomanském akviferu je výsledkem dlouhodobého geochemického vývoje během posledních 26000 let. Pro turonský akvifer není vhodné použít stejný model k interpretaci naměřených dat, protože v tomto akviferu dochází k mísení pozemních vody s mladší vodou infiltrovanou z povrchu.

Třetí část práce ilustruje použitelnost geochemického modelování jako součásti komplexnější úlohy. Spojuje model rozpouštění horniny s modelem mechanického uzavírání jedné pukliny v laboratorním měřítku. Výsledky modelování ukazují, že lze s pomocí modelu

přínejmenším kvalitativně vysvětlit některé pozorované jevy. V mechanické části modelu byly použity dva přístupy a to Tlakové rozpouštění a Tlaková koroze.

Model aplikovaný na experiment s novakulitovým blokem odpovídá měřením po kalibraci kinetických konstant (které leží v intervalu přípustných hodnot) a reakční plochy v chemické části modelu. Velikost reakční plochy může souviset se stupněm drsnosti stěn pukliny. Při plném sdružení modelu tvoří chemická část modelu zhruba 35 – 40 % koncentrace křemíku ve vodě a zbytek připadá na mechanickou část modelu.

Model aplikovaný na experiment s žulovým blokem má dobrou shodu s měření hydraulické propustností pukliny pouze v první izotermické části experimentu. Pro větší shodu mezi měřeními a výsledkem výpočtu byla provedena kalibrace na základě hypotézy o zpožděném vlivu makroskopického efektivního napětí. Kalibrace však potvrdila hypotézu jen kvalitativně. Při plném sdružení modelu tvoří chemická část modelu zhruba 10 % koncentrace látek ve vodě a zbytek připadá na mechanickou část modelu.

Výsledné koncentrace s měřeními příliš nekorrespondují. Uspokojivá shoda byla nalezena po změně poměrů zastoupení minerálů v hornině (Bond a kol., 2015b).

Z vlivů jednotlivých částí modelu na koncentrace látek v roztoku je vidět, že výsledné koncentrace jsou více závislé na mechanické části modelu. Je otázkou, jestli byly použity vhodné mechanické modely pro jednotlivé experimenty, které popisují všechny skutečně probíhající jevy, protože dochází ke shodě mezi výsledky modelu a měřeními až po poněkud násilné kalibraci. Hodnoty parametrů pro chemické rozpouštění jsou pravděpodobně vysoké proto, že nedostatky mechanické části modelu musí nahradit chemická část modelu, která má minoritní vliv na výsledné hodnoty.

Další krok by měl být zaměřen na oblast sekundárních minerálů v chemické části modelu a přehodnocení vlivu Tlakového rozpouštění a Tlakové koroze v mechanické části modelu.

Předvedené výsledky dokládají uplatnitelnost kinetických konstant vypočtených z experimentálně zjištěných hodnot z odborné literatury.

Citovaná literatura

- Acker, J.G. a Bricker, O.P., 1992. The influence of pH on biotite dissolution and alteration kinetics at low temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3073–3092.
- Alexander, G.B., Heston, W.M. a Iler, R.K., 1954. The Solubility of Amorphous Silica in Water. *J. Phys. Chem.* 58: 453
- Atkinson, B. K., 1984. Subcritical crack-growth in geological-materials. *Journal of Geophysical Research* 89 (NB6), 4077–4114.
- Bethke, C. M. , 1996. *Geochemical Reaction Modeling*. Oxford University Press.
- Bethke, C. M. a Yeakel, S., 2013a. *Reaction Modeling Guide for The Geochemist's Workbench*, Release 9.0, software documentation. Aqueous Solutions, LLC Champaign, Illinois *Reactive Transport Modeling Guide*.
- Bethke, C. M. a Yeakel, S., 2013b. *Reactive Transport Modeling Guide for The Geochemist's Workbench*, Release 9.0, software documentation. Aqueous Solutions, LLC Champaign, Illinois.
- Carrayrou, J., Mose, R. a Behra, P., 2004. Operator-splitting procedures for reactive transport and comparison of mass balance errors. *Journal of Contaminant Hydrology*
- Corcho Alvarado, J.A., Leuenberger, M., Kipfer, R., Paces, T., Purtschert, R., 2011. Reconstruction of past climate conditions over central Europe from groundwater data. *Quaternary Science Reviews*. Volume 30, Pages 3423-3429.
- Corcho Alvarado, J.A., Pačes, T., Purtschert, R., 2013. Dating groundwater in the Bohemian Cretaceous Basin: understanding tracers variations in the subsurface. *Applied Geochemistry*. Volume 29, Pages 189–198.
- Dove, P. M., 1995. Geochemical controls on the kinetics of quartz fracture at subcritical tensile stresses. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth* 100 (B11), 22349–22359.
- Gangi, A.F., 1978. Variation of whole and fractured porous rock permeability with confining pressure, *Int. J. Rock Mech. Min. Sci. Geomech. Abstr.* 15, Pages 249–257.
- Gunnarson, I. a S Arnórsson, S., 2000. Amorphous silica solubility and the thermo dynamic properties of H₄SiO₄ in the range of 0° to 350°C at Psat. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 2295-2307
- Helgeson, H.C., Murhpy, W.M., Aagaard, P., 1984. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. *Geochim. Cosmochim. Acta*. Volume 48.
- Hellman, R., 1994. The albite-water system: Part I. The kinetics of dissolution as a function of pH at 100, 200, and 300 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Volume 58
- Herčík, F., Herrmann, Z. a Velečka, J., 2003. *Hydrogeologie české křídové pánve*. Český geologický ústav, Praha.
- Chester, F. M., Chester, J. S., Kronenberg, A. K. a Hajash, A., 2007. Subcritical creep compaction of quartz sand at diagenetic conditions: Effects of water and grain size. *Journal of Geophysical Research*, VOL. 112, B06203, doi:10.1029/2006JB004317.
- Chou, L. a Wollast, R., 1984. Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor. *Geochim. Cosmochim. Acta*. Volume 48, 2205–2217.

- Klimczak, Ch., Schultz, R.A., Parashar, R. a Reeves D.M., 2010. Cubic law with aperture-length correlation: implications for network scale fluid flow, *Hydrogeology Journal*. Volume 18, Issue 4, Pages 851-862.
- Kolditz, O., a kol., 2016. OpenGeoSys: an open-source initiative for numerical simulation of thermo-hydro-mechanical/chemical (THM/C) processes in porous media. *Environmental Earth Sciences* 67:589–599, DOI 10.1007/s12665-012-1546-x.
- Laaksoharju, M., Smellie, J., Tullborg, E.L., Gimeno, M., Molinero, J., Gurban, I. a Hallbeck, L., 2008. Hydrogeochemical evaluation and modelling performed within the Swedish site investigation programme, *Applied Geochemistry*. SSN 0883-2927.
- Martinec, P. a kol. 2011. Příloha č. 2 - LIBERECKÁ ŽULA LOM RUPRECHTICE pro Projekt SÚRAO-D 2011/ÚGN.
- Marzal, P., Seco, A., Ferrer, J., Gabaldón, C., 1994. Modeling multiple reactive solute transport with adsorption under equilibrium and nonequilibrium conditions. *Advances in Water Resources*, 17, 363–374.
- McDermott, Ch., Chittenden, N., Bond, A.E. a Watson, C., 2013. DECOVALEX2015 Task C1 Report Quintessa Ltd, University of Edinburgh and AMEC for NDA RWMD.
- Morán-Ramírez, J., Ledesma-Ruiz, R., Mählknecht, J. a Ramos-Leal, J.A., 2016. Rock-water interactions and pollution processes in the volcanic aquifer system of Guadalajara, Mexico, using inverse geochemical modeling. *Applied Geochemistry* 68 (2016) 79-94.
- Murphy, W.M. a Helgeson, H.C., 1989. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. IV. Retrieval of rate constants and activation parameters for the hydrolysis of pyroxene, wollastonite, olivine, andalusite, quartz, and nepheline. *Am. J. Sci.* 289, 17–101.
- Nordstrom, D.K. a Munoz, J.L., 2006. Geochemical Thermodynamics. 2nd Edition. Blackburn Press.
- Oelkers, E.H. a Schott, J., 1995. Experimental study of anorthite dissolution and the relative mechanism of feldspar hydrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Volume 59.
- Parkhurst, D.L. a Appelo, C.A.J., 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497 p.
- Paces, T., 1978. Reversible control of aqueous aluminum and silica during irreversible evolution of natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Volume 42.
- Paces, T. , Corcho Alvarado, J.A., Herrmann, Z., Kodes, V. , Muzak, J., Novak, J., Purtschert, R., Remenarova, D. a Valecka J., 2008. The Cenomanian and Turonian Aquifers of the Bohemian Cretaceous Basin, Czech Republic. In: Natural Groundwater Quality (M. Edmunds and P. Shand eds.) 107-130 Blackwell Publishing, Oxford, ISBN 978-14051-5675-2.205.
- Palandri, J. L. a Y. K Kharaka, 2004. A compilation of rate parameters of mineral-water interaction kinetics for application to geochemical modelling. US Geological Survey Open File Report 2004-1068. USA.

- Pitzer, K.S., 1991. Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, 2nd edn., CRC Press, Boston, ISBN 0-8493-5415-3.
- Purtschert, R., Corcho Alvarado J.A. a Loosli, H.H., 2008. Dating Examples in European Reference Aquifers. In: Natural Groundwater Quality (M. Edmunds and P. Shand eds.) 372-390, Blackwell Publishing, Oxford, ISBN 978-14051-5675-2.205.
- Smellie, J.A.T., Laaksoharju, M., Wikberg, P., 1995. ASPO, SE Sweden - A natural groundwater-flow model derived from hydrogeochemical observations, *Journal of Hydrology*. 172, 147-169.
- Steeffel, C.I., 2001. GIMRT, version 1.2: Software for modeling multicomponent, multidimensional reactive transport. User's Guide, UCRL-MA-143182. Livermore, California: Lawrence Livermore National Laboratory.
- Sung, K.Y., Yun, S.T., Park, M.E., Koh, Y.K., Choi, B.Y., Hutcheon, I. a Kim, K.H., 2012. Reaction path modeling of hydrogeochemical evolution of groundwater in granitic bedrocks, South Korea, *Journal of Geochemical Exploration*, ISSN 0375-6742.
- Šembera, J., Ehlerová, J. a Šdlbauer, J., 2005. Zpráva VC Pokročilé sanační technologie a procesy o modulu chemických reakcí a jeho propojení s transportním modulem.
- Tester, J.W., Worley, W.G., Robinson, B.A., Grigsby, C.O. a Feerer, J.L., 1994. Correlating quartz dissolution kinetics in pure water from 25 to 625 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Volume 58, Pages 2407–2420.
- Waldmann, S., Busch, A., van Ojik, K., Gaupp, R., 2014. Importance of mineral surface areas in Rotliegend sandstones for modeling CO₂-water-rock interactions. *Chemical Geology*.
- Watanabe, N., Sun, Y., Taron, J., Kolditz, O. a Shao, H., 2013. DECOVALEX2015 Task C1 Report BGR/UFZ team, November 2013.
- Worley, W.G., 1994. Dissolution kinetics and mechanisms in quartz- and granite-water systém, Massachusetts institute of Technology.
- Yasuhara, H., Elsworth, D., Polak, A., 2004. Evolution of permeability in a natural fracture: significant role of pressure solution. *Journal of Geophysical Research*,
- Yasuhara, H., Polak, A., Mitani, Y., Grader, A.P., Halleck, P.M. a Elsworth, D., 2006. Evolution of fracture permeability through fluid-rock reaction under hydrothermal conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, Pages 186–200.
- Yasuhara, H. a Elsworth, D., 2008 Compaction of a fracture moderated by competing roles of stress corrosion and pressure solution. *Pure and Appl. Geophys.*, Vol. 165, No. 7.
- Yasuhara, H., Kinoshita, N., Ohfuji, H., Lee, D.S., Nakashima, S. a Kishida, K., 2011. Temporal alteration of fracture permeability in granite under hydrothermal conditions and its interpretation by coupled chemo-mechanical model, *Applied Geochemistry*. Volume 26, Issue 12, Pages 2074-2088, ISSN 0883-2927.
- Yeh, G.T. a Tripathi, V.S. , 1989. A critical evaluation of recent developments in hydrogeochemical transport models of reactive multichemical components. *Water Resources Research*. Volume 25, Issue 1, Pages 93–108.
- Yeh, G.T., a Tripathi, V.S., 1991. A model for simulating transport of reactive multispecies components - model development and demonstration. *Water Resources Research*.
- Zeman, J., 2012. Metody popisu reakčních modelů. MU. 21 stran.

Soubor prací autora

- Bond, A., Pan, P.Z., Feng, X.T., Zheng, H., Fedors, R., Gwo, J.P., Cao, T., Lang, P., Neretnieks, I., Chittenden, N., Šembera, J., Bruský, I., McDermott, C. a Watanabe, N., 2016. DECOVALEX-2015 project Task C1 final report. ISBN 978-91-7595-829-3(06). ISSN 1650-86-10
- Bond, A.E., Bruský, I., Cao, T., Chittenden, N., Fedors, R., Feng, X.T., Gwo, J.P., Kolditz, O., Lang, P., McDermott, Ch., Neretnieks, I., Pan, P.Z., Šembera, J., Shao, H., Watanabe, N., Yasuhara, H. a Zheng, H., 2015a. A synthesis of approaches for modelling coupled thermal-hydraulic-mechanical-chemical processes in a single novaculite fracture experiment. *Environmental Earth Sciences* – V recenzním řízení.
- Bond, A.E., Bruský, I., Chittenden, N., Feng, X.T., Kolditz, O., Lang, P., Lu, R., McDermott, Ch., Neretnieks, I., Pan, P.Z., Šembera, J., Shao, H.S., Yasuhara, J. a Zheng, H., 2015b. Development of approaches for modelling coupled thermal-hydraulic-mechanical-chemical processes in single granite fracture experiments. *Environmental Earth Sciences* – V recenzním řízení.
- Šembera, J. a Bruský, I., 2015. Technical Report on results of TUL – Step 5, Task C1, DECOVALEX 2015, duben 2015
- Šembera, J. a Bruský, I., 2014a. Technical Report on results of TUL – Step 3 & 4, Task C1, DECOVALEX 2015, říjen 2014
- Šembera, J. a Bruský, I., 2014b. Technical Report on results of TUL – Step 2, Task C1, DECOVALEX 2015, říjen 2014
- Šembera, J. a Bruský, I., 2014c. Technical Report on results of TUL – Step 1 & 2, Task C1, DECOVALEX 2015, duben 2014
- Bruský, I. a Šembera, J., 2014. Coupled Model of Flow-through Experiment in Novaculite Fracture, Abstract book of the Modelling2014 conference. p. 47, ISBN 978-80-86407-47-0
- Bond, A.E. a kol 2014. Coupled THMC modelling of a single fracture in novaculite for DECOVALEX-2015 Proceedings of DFNE2014
- Bruský, I., Šembera, J. a Paces, T., 2013a. Modeling of Long-Term Water Rock Interaction in the Bohemian Cretaceous Basin, *Procedia Earth and Planetary Science*, Vol. 7, Pages 782-785, doi: 10.1016/j.proeps.2013.03.071**
- Šembera, J. a Bruský, I., 2013a. Technical Report on results of TUL – Step 0 & 1, Task C1, DECOVALEX 2015, listopad 2013
- Bruský, I. a Šembera, J., 2013b. Technical Report on results of TUL – Step 1, Task C1, DECOVALEX 2015, duben 2013
- Šembera, J., Bruský, I. a Štrajt, M., 2013b. Technical Report on results of TUL – Step 0, Task C1, DECOVALEX 2015, duben 2013
- Bruský, I. a Šembera, J., 2013c. GEOCHEMICAL MODEL OF CRUSHED GRANITE DISSOLUTION AT 70°C. Migration 2013 Book of Abstracts 394 str.
- Šembera, J. a Bruský, I., 2013d. Using of geochemical modelling for understanding of processes taking place in saturated rock medium, In: Matematika na vysokých školách – Sborník semináře, Herbertov 9.-11.9.2013, pp. 130-135

- Hokr, M., Novák, J., Královcová, J., Škarydová, I., Balvín, A., Bruský, I., Rálek, P. a Rosická, D., 2013a. Zhodnocení a doporučení pro využití modelů jako prediktivních nástrojů (Podetapová zpráva 7.3), Zpráva TUL, květen 2013, 62 str.
- Hokr, M., Frydrych, D., Novák, J., Královcová, J., Škarydová, I., Balvín, A. a Bruský, I., 2013b. Verifikace a validace metodik řešení modelových úloh s využitím experimentálních dat (Podetapová zpráva 7.2), Zpráva TUL, červen 2013, 47 str.
- Bruský, I. a Šembera, J., 2012. Using a Geochemical Model for Interpretation of a Laboratory Experiment, Proceedings of the 5th WSEAS International Conference on Environment and Geological Science and Engineering, ISBN 978-1-61804135-7**
- Královcová, J., Chudoba, J., Nešetřil, K., Šembera, J., Říha, J., Malá, B. a Bruský, I., 2012. Model Kraví hora, Závěrečná zpráva TUL, listopad 2012, 93 str.
- Bruský, I., Šembera, J. a Hokr, M., 2011. Poznatky z použití GWB pro modelování geochemických procesů při loužení žuly. Technická zpráva k zakázce ÚGN AV ČR. Zpráva TUL, říjen 2011, 43 str.
- Žabka, V., Bruský, I. a Šembera, J., 2011. Modeling of column experiments – Influence of Glass Micro Balls, Poster no.: 4107, Mineralogical Magazine, Volume 75 (3), Page 2238
- Hokr, M., Havlíček, J., Škarydová, I., Balvín, A., Bruský, I. a Šembera, J., 2011. Modelování proudění a transportu látky na lokalitě Bedřichov – 3D „test case“ v rámci mezinárodního týmu D-2011 Závěrečná zpráva
- Bruský, I. a Šembera, J., 2010. Model of geochemical interaction between water and granite, Proceedings of Hydropredict 2010, Paper No. 263