

# G7501 Fyzikální geochemie

## 11. Geochemické modelování

Josef Zeman

# Programy pro geochemické modelování

- software: příklady

- Geochemist's Workbench <https://www.gwb.com/>
- PHREEQC <https://www.usgs.gov/software/phreeqc-version-3>
- EQ3/6 <https://www.osti.gov/biblio/1231666>
- Visual MINTEQ <https://vminteq.lwr.kth.se/download/>

# Princip geochemického modelování

Principiálně založeny na minimalizaci hodnoty Gibbsovy funkce modelového systému

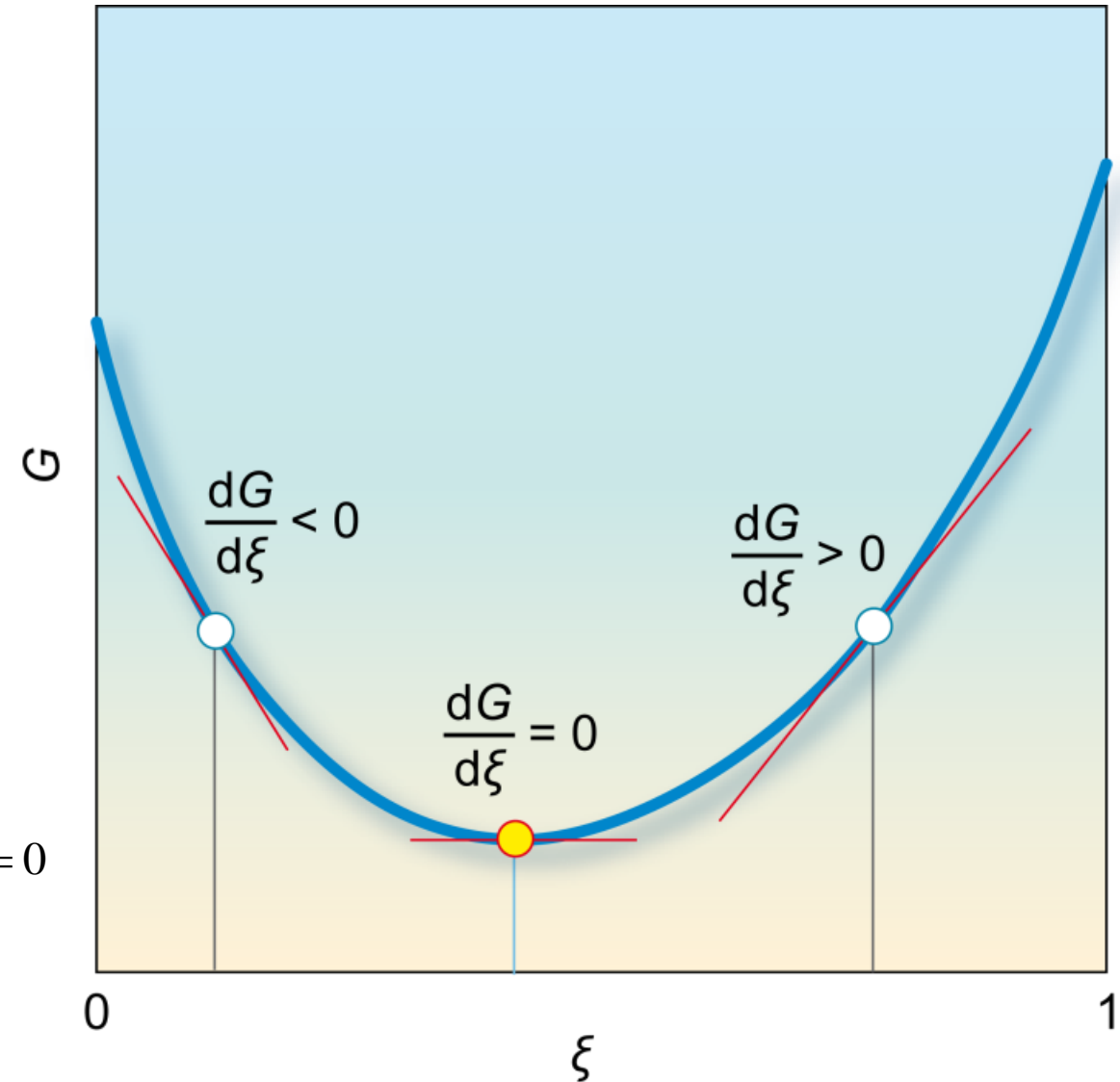
- řešení systému nelineárních rovnic

- rovnice působení hmotnosti  $K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} - K = 0$

- rovnice hmotových bilancí  $M_X = \sum_i m_X^i \quad \sum_i m_X^i - M_X = 0$

- rovnice elektroneutality  $\sum_i z_i m_i^+ = \sum_i z_i m_i^-$   
 $\sum_i z_i m_i^+ - \sum_i z_i m_i^- = 0$

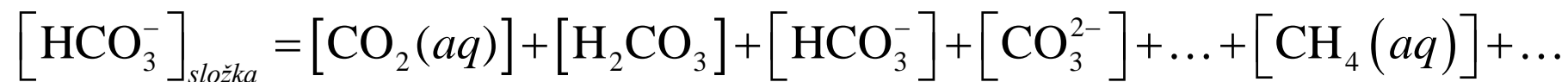
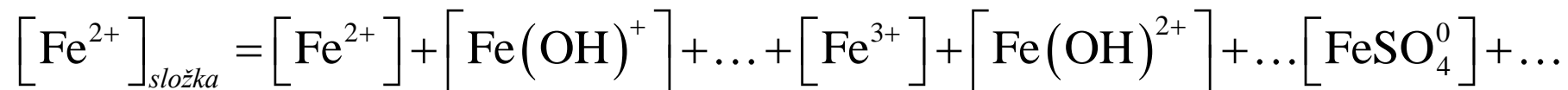
- numerické řešení – Newtonova-Raphsonova metoda



# Terminologie

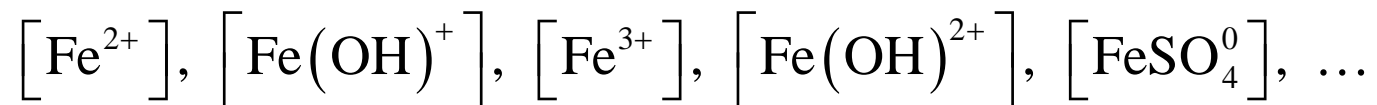
- složky

celková koncentrace daného prvku



- specie

konkrétní forma prvku v roztoku



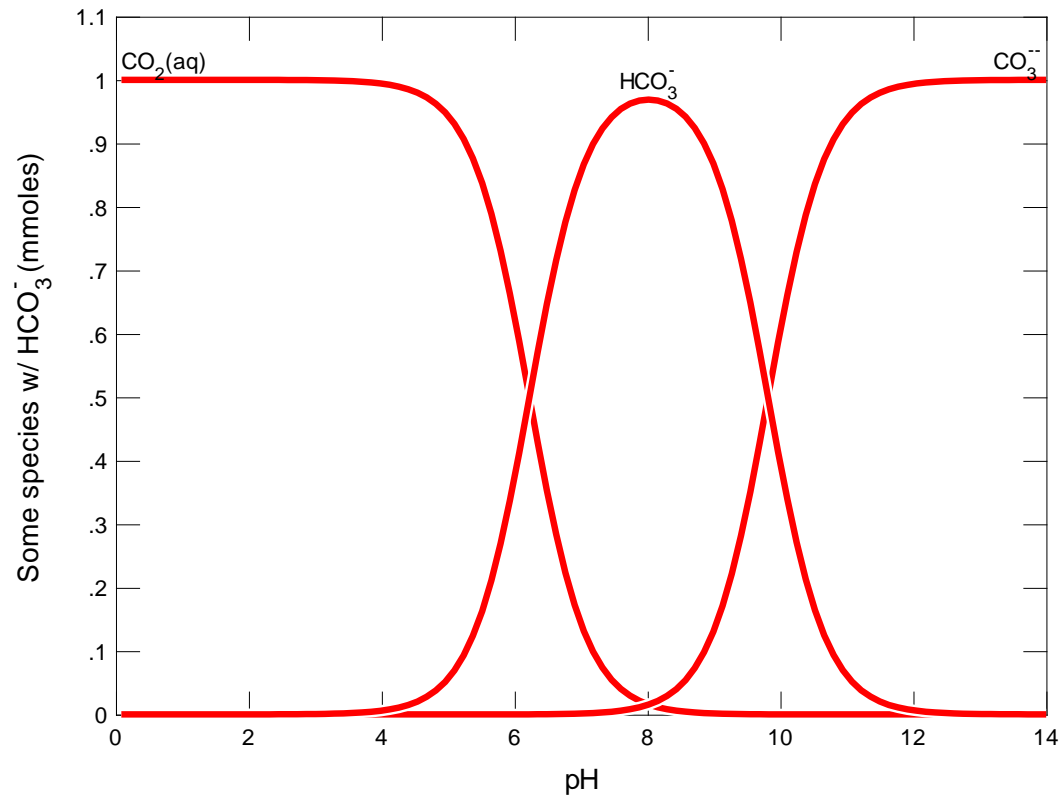
- aktivity

hodnota koncentrace, jakou by měla látka, kdyby se chovala ideálně

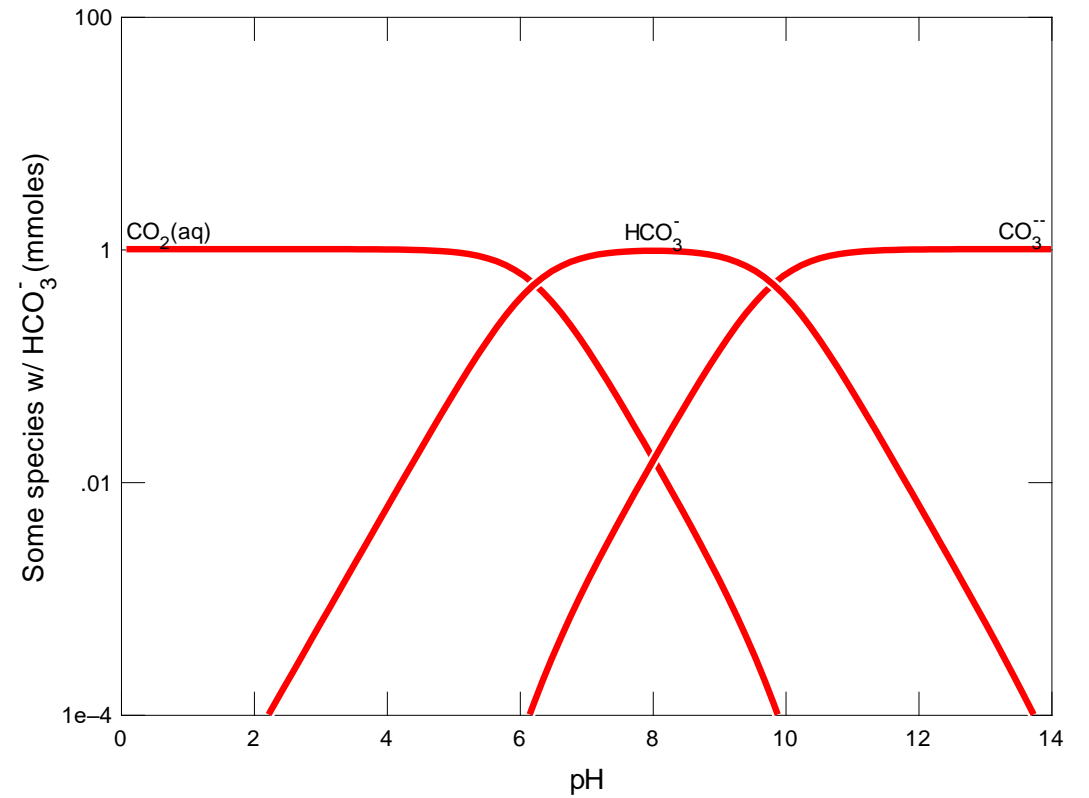
$$a_A = g_{\pm} c_A$$

# Speciace

karbonátové látky ve vodě



normální

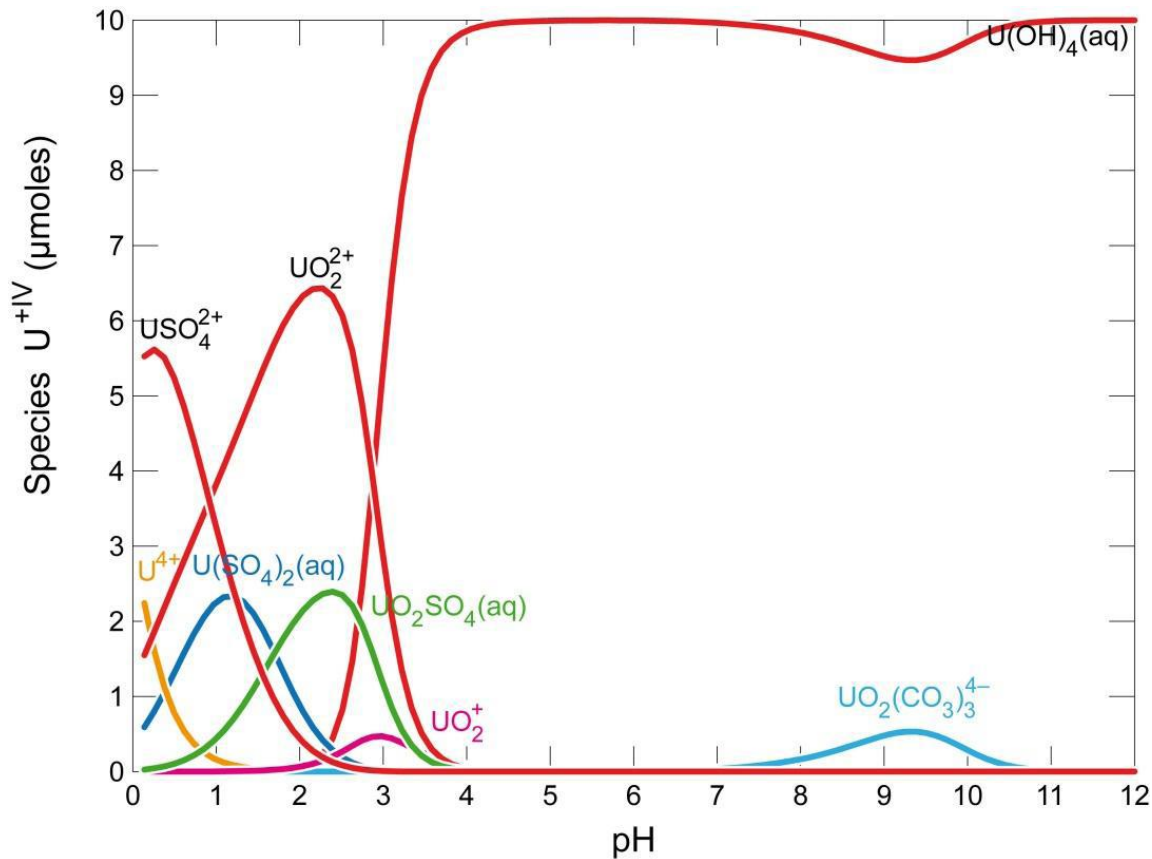


logaritmický

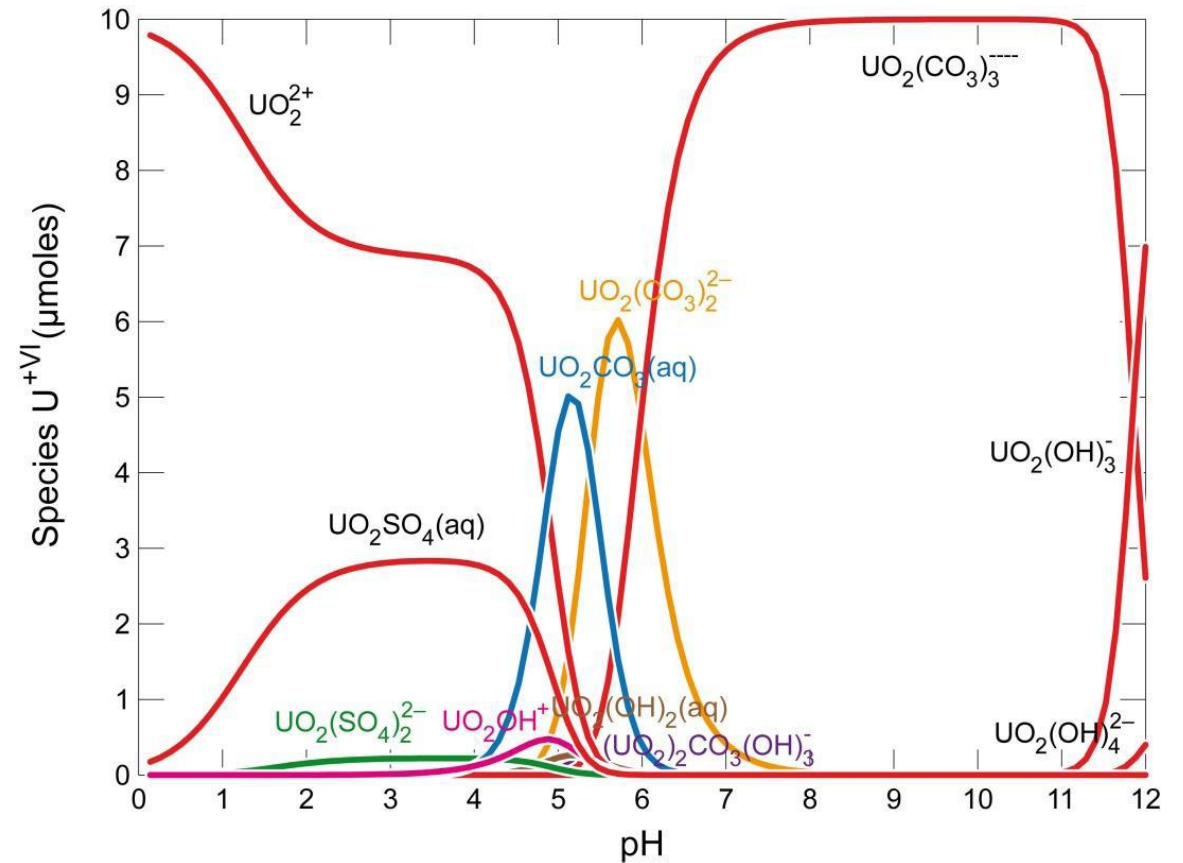
# Speciace

uran ve vodě za přítomnosti síranů a uhličitánů

U<sup>+IV</sup>

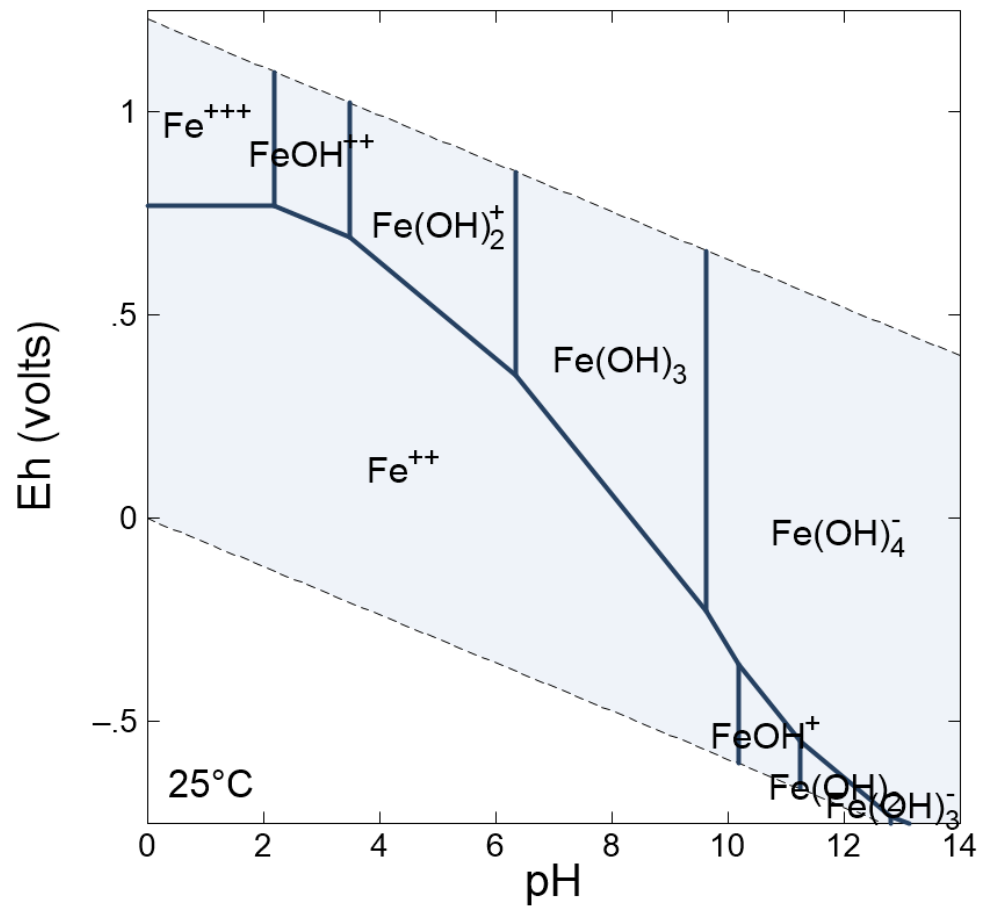


U<sup>+VI</sup>

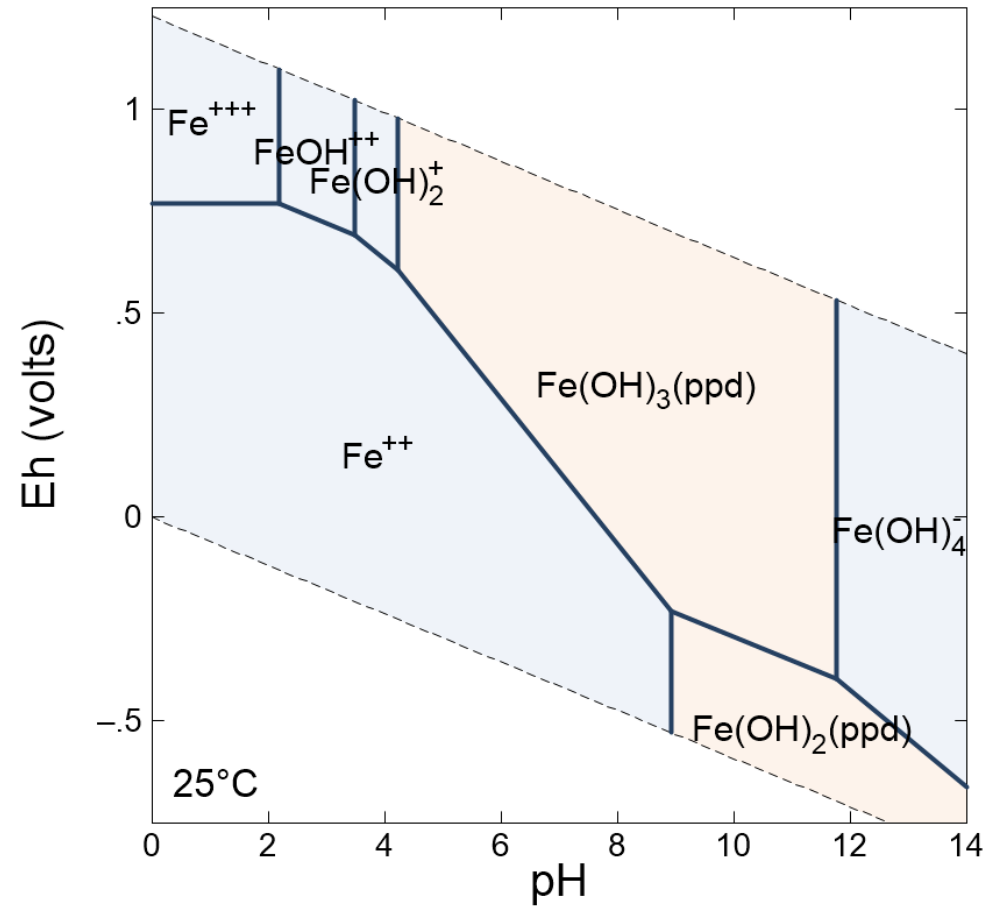


# Stabilitní diagramy

pH-Eh



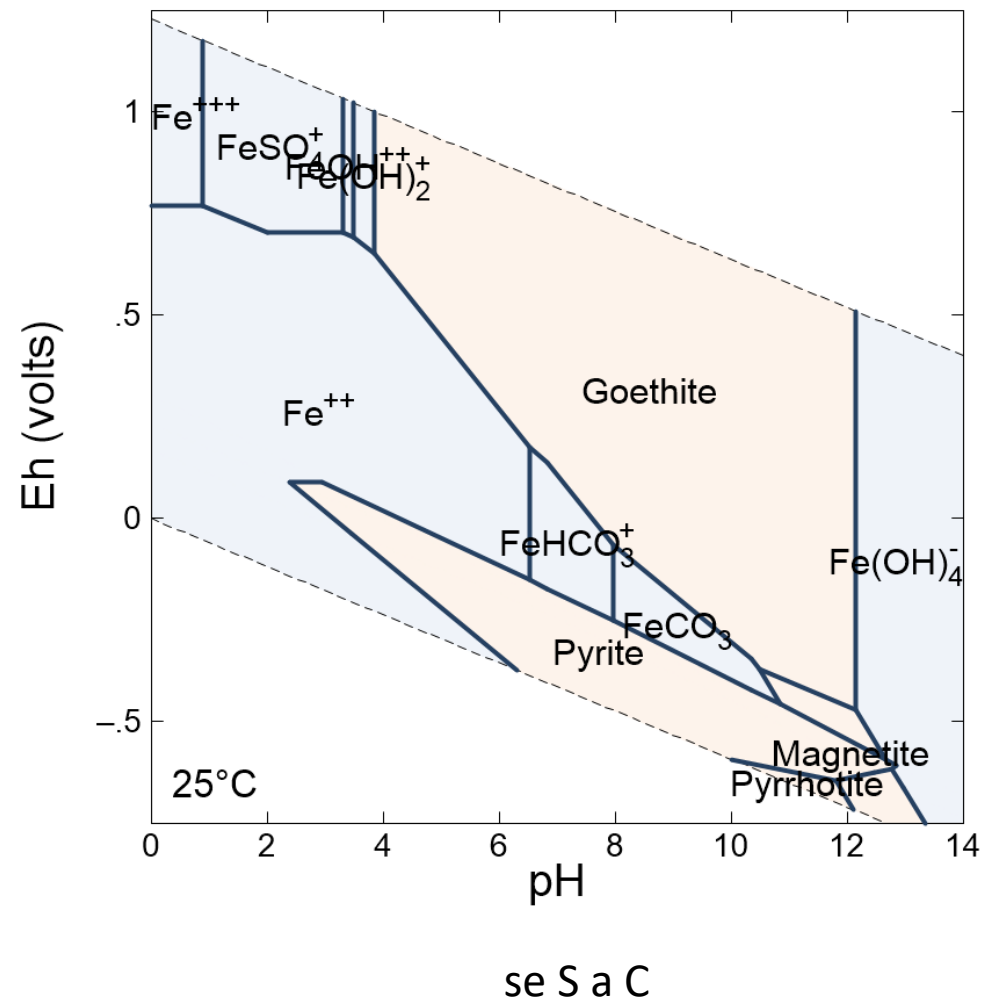
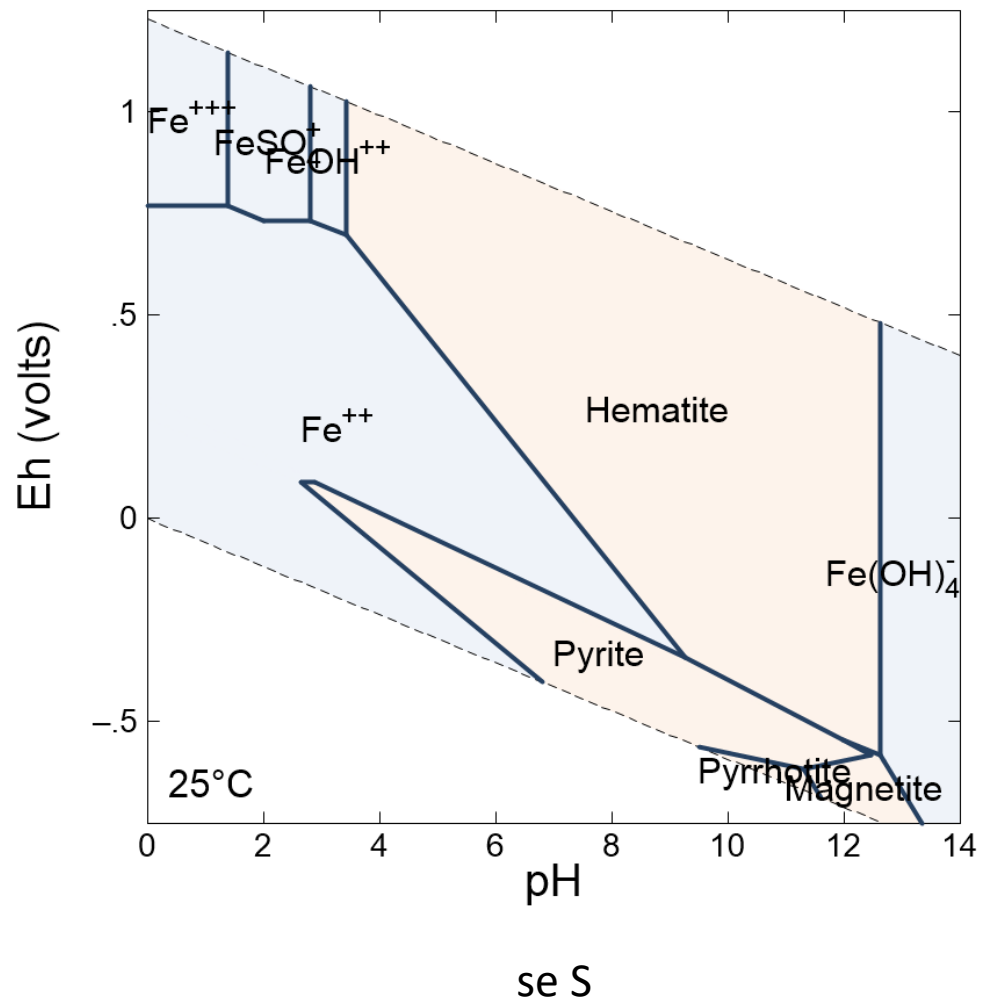
Fe bez minerálů



Fe s minerály

# Stabilitní diagramy

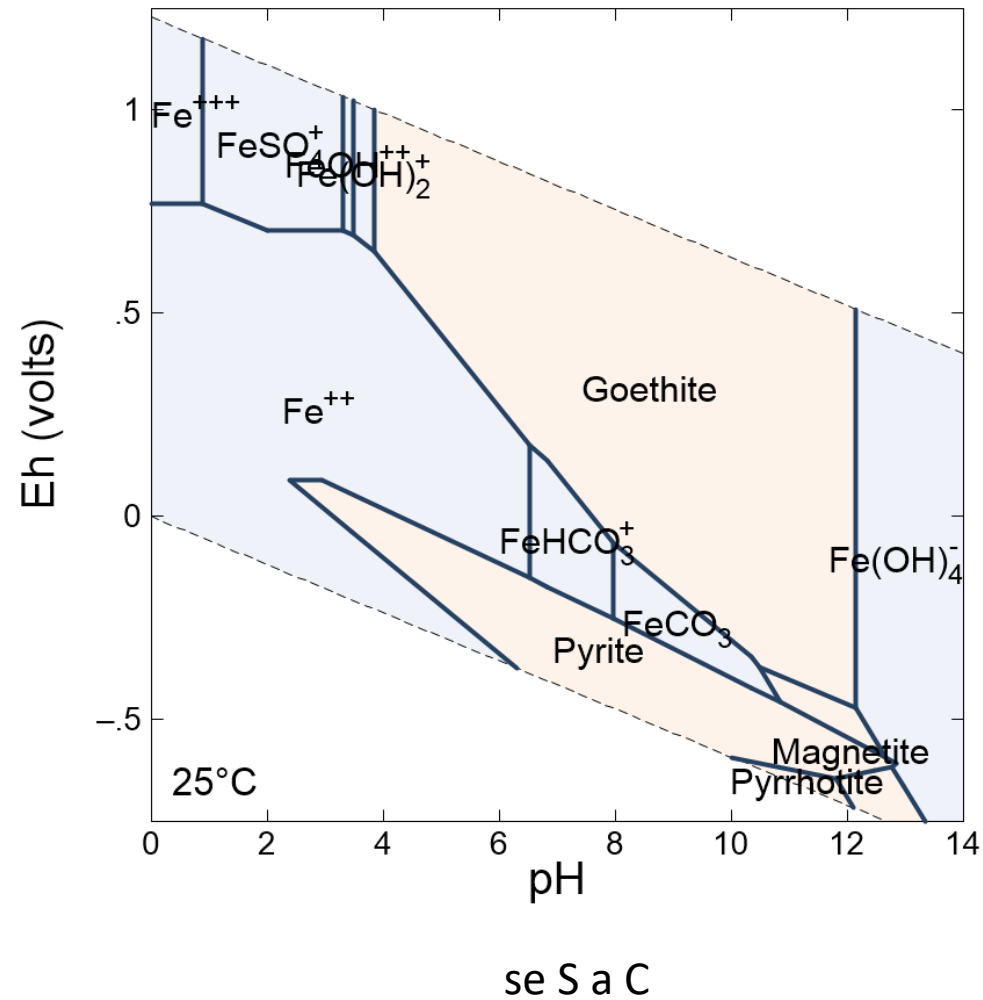
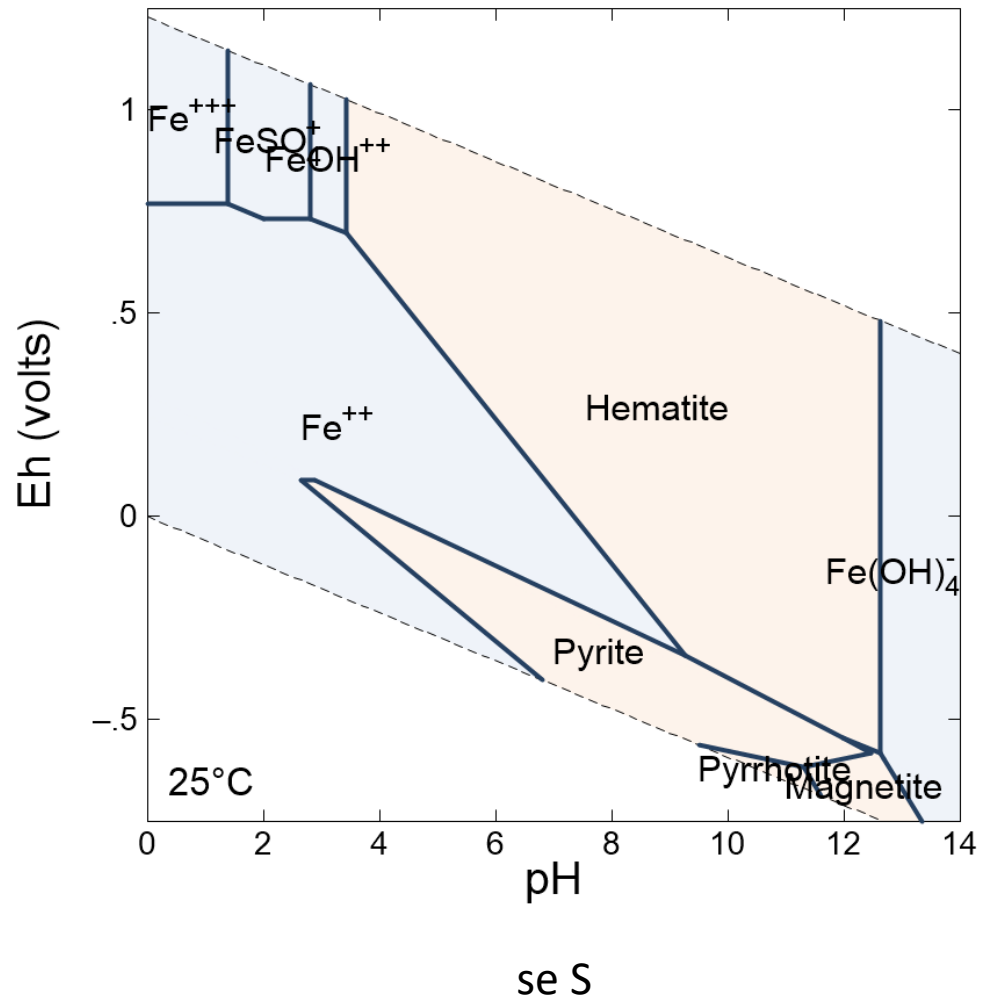
pH-Eh





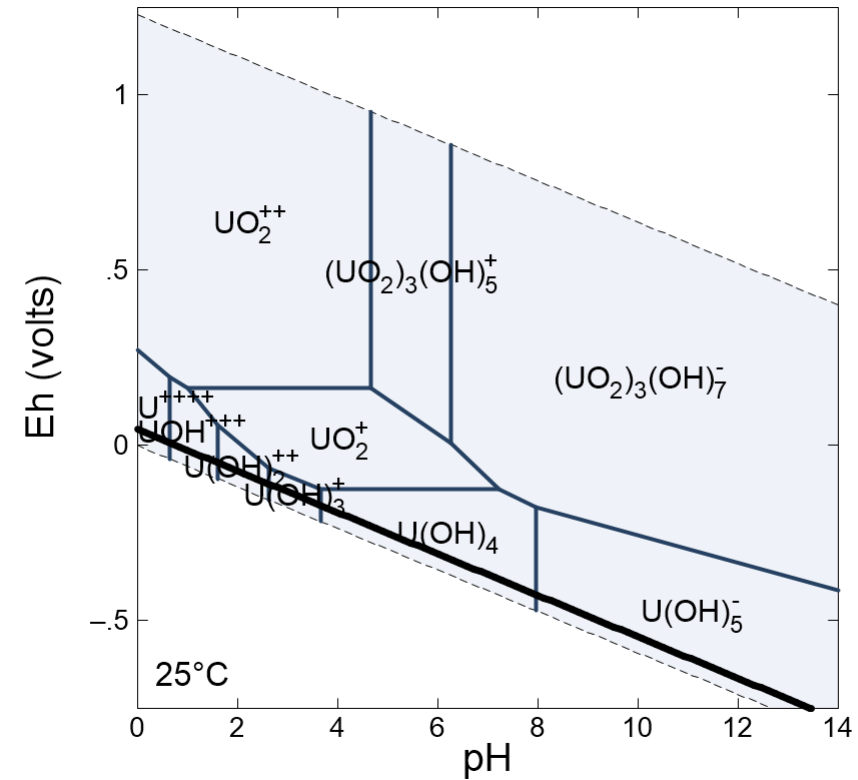
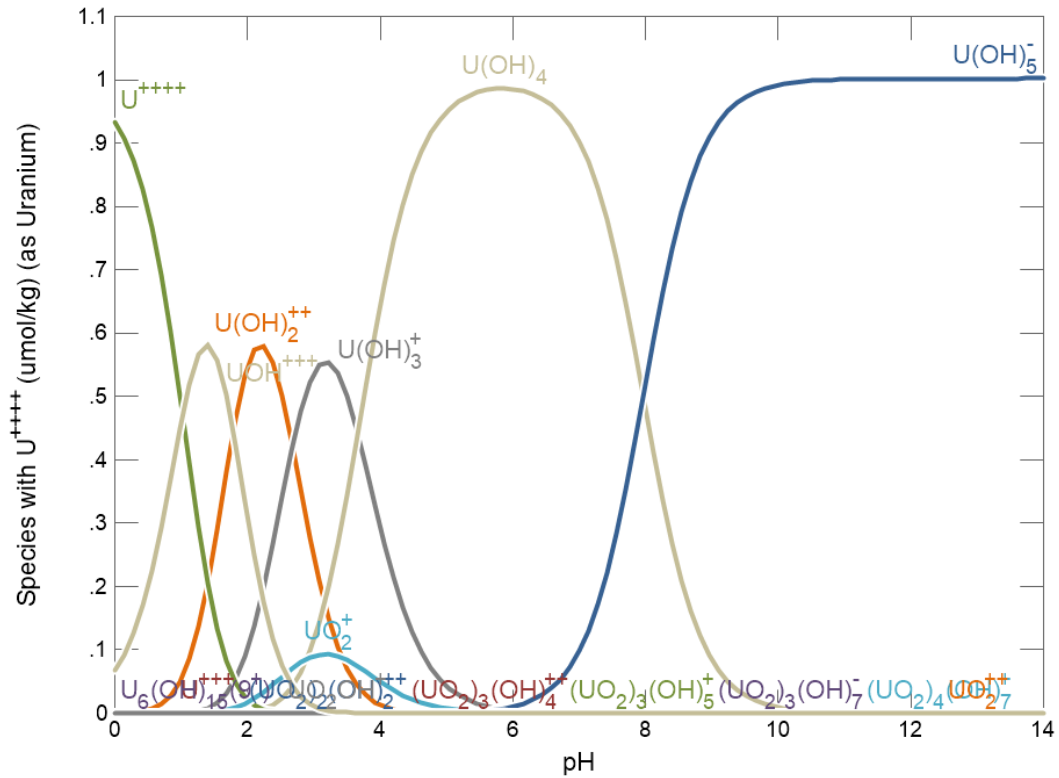
# Stabilitní diagramy

pH-Eh



# Distribuční a stabilitní diagramy

U – silně redukční podmínky



# Distribuční a stabilitní diagramy

U – silně redukční podmínky

~ 17,6 pg/l U

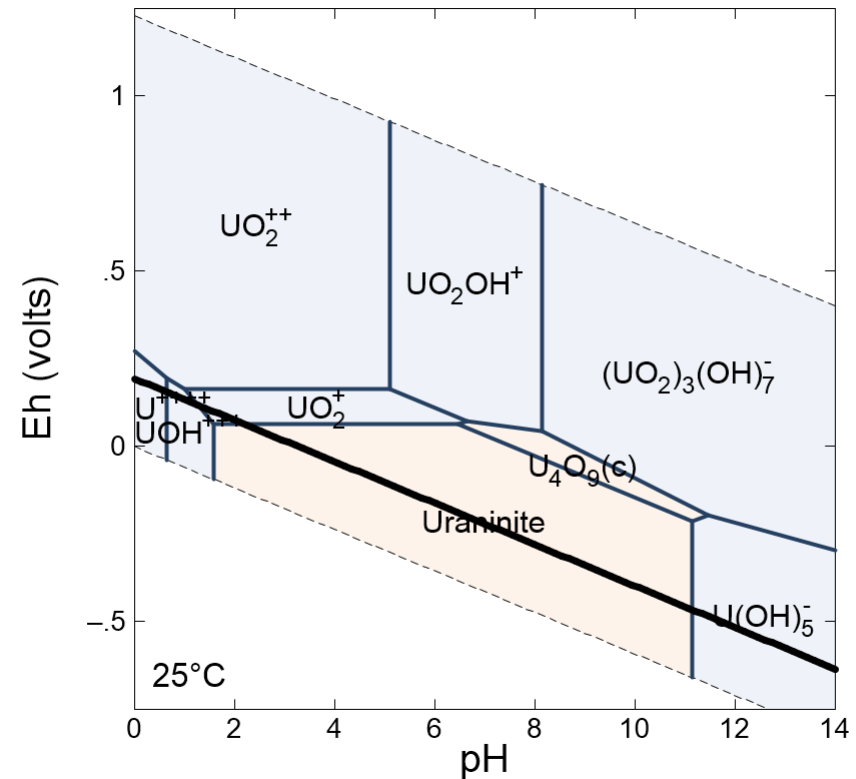
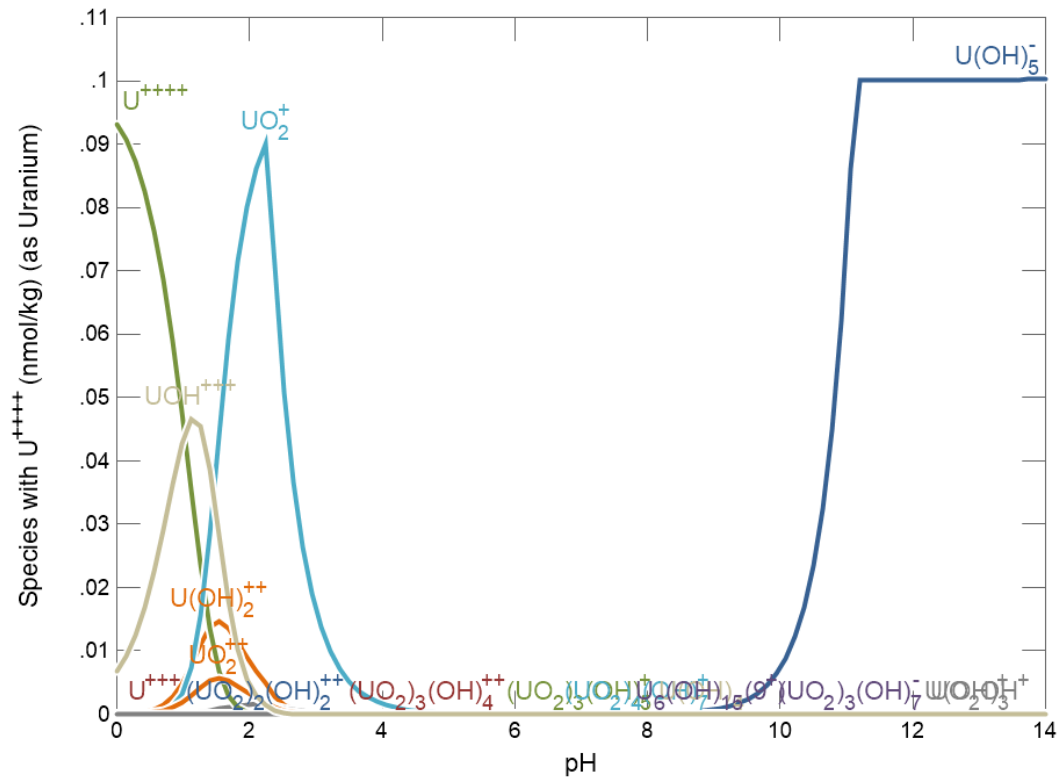
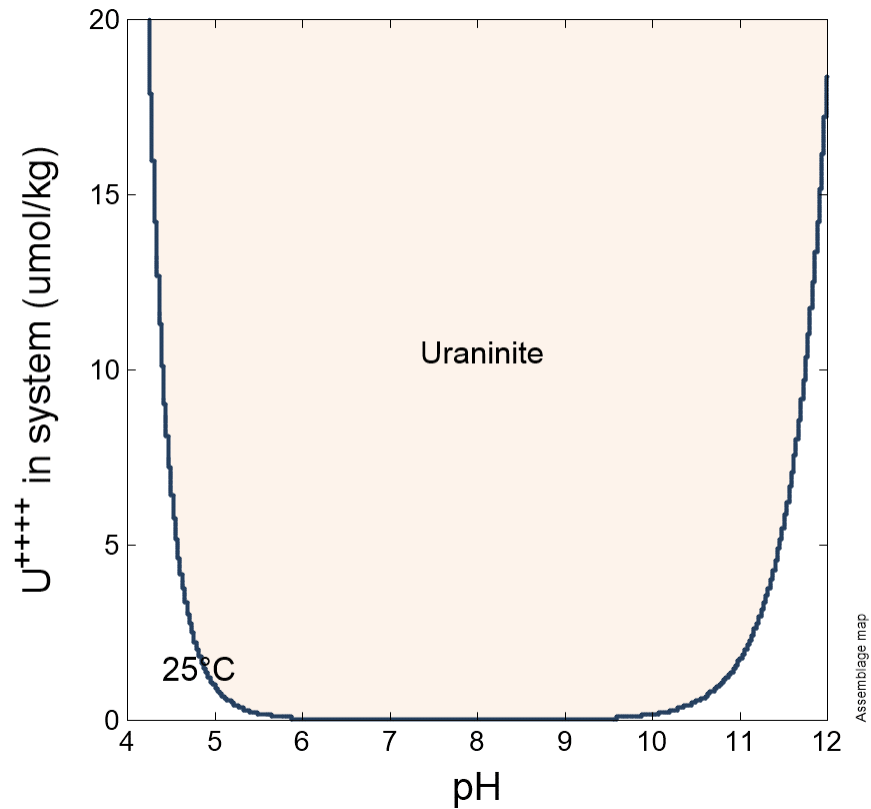


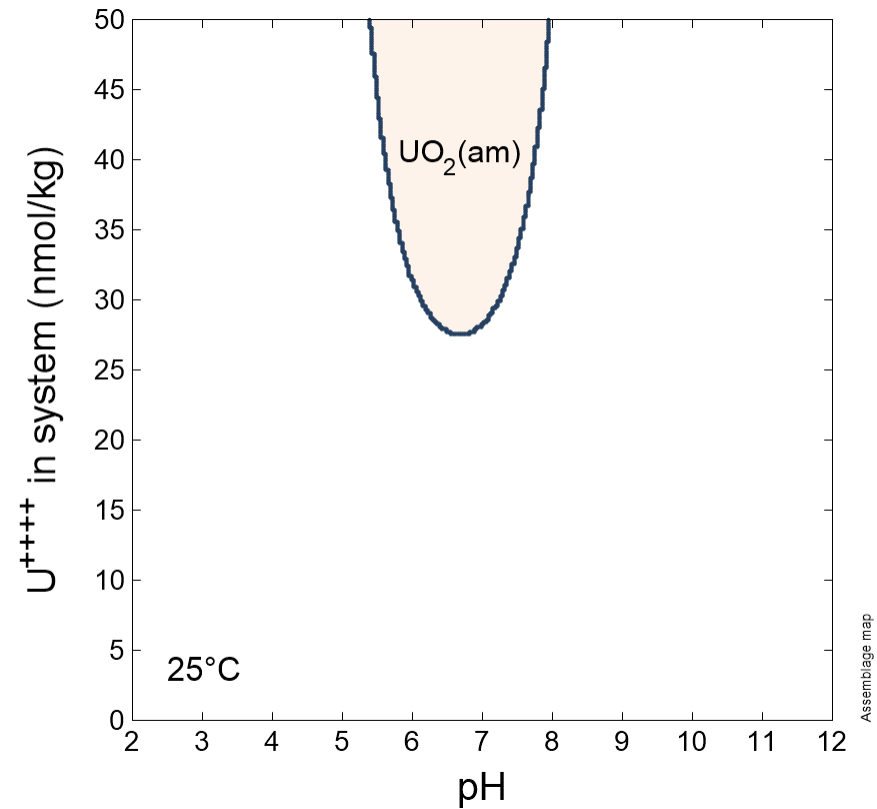
Diagram  $U^{++++}$ , T = 25 °C, P = 1.013 bars, a(H<sub>2</sub>O) = 1

# Rozpustnost

U – silně redukční podmínky



~ 17,6 pg/l U



~ 6,53 µg/l U

# Stabilitní diagramy

## U – přechodné podmínky

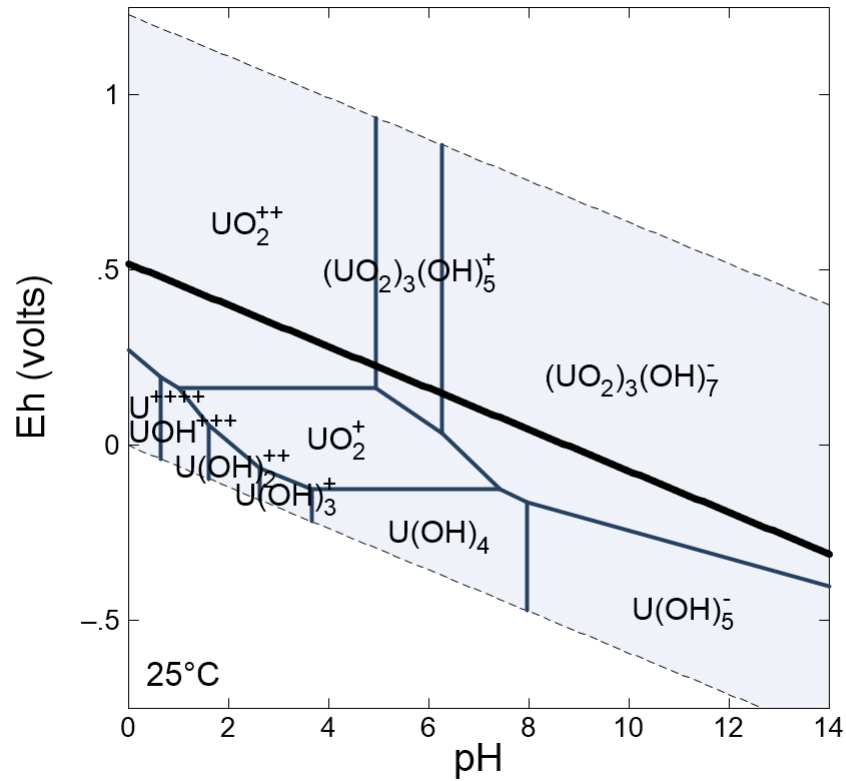


Diagram  $\text{U}^{++++}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $P = 1.013\text{ bars}$ ,  $a[\text{main}] = 10^{-4.689}$ ,  $a[\text{H}_2\text{O}] = 1$ ; Suppressed: Schoepite,  $\text{U}_3\text{O}_8(\text{c}, \text{alph})$ ,  $\text{U}_4\text{O}_9(\text{c})$ ,  $\text{UO}_2(\text{am})$ , Uraninite

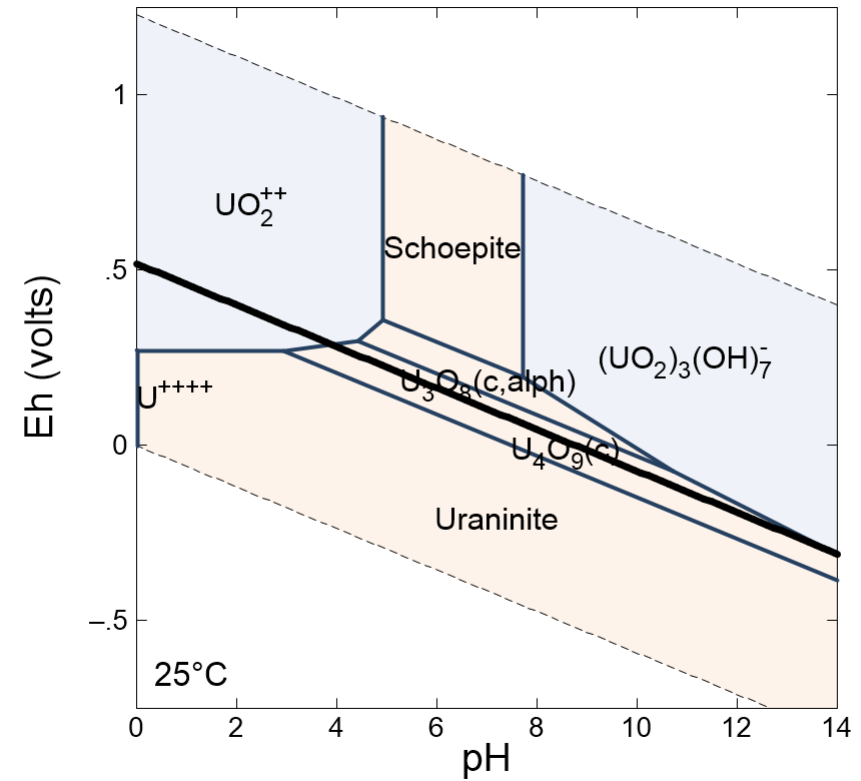
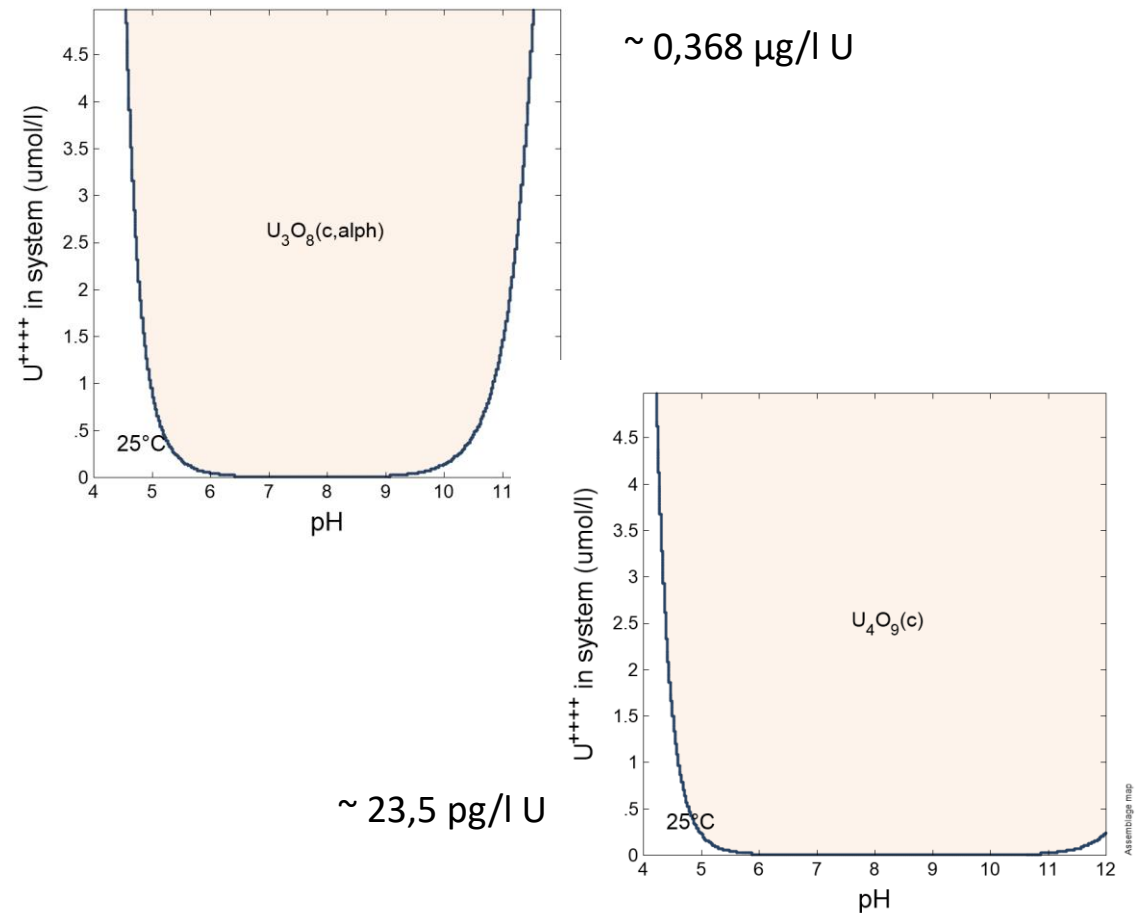
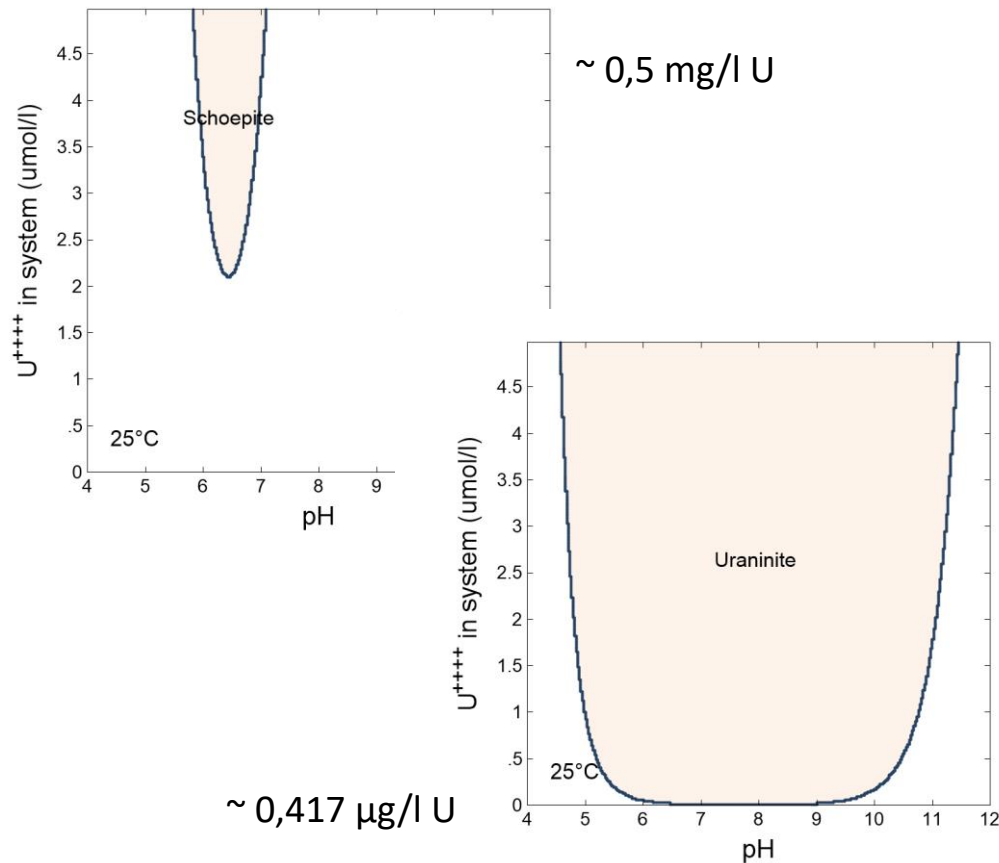


Diagram  $\text{U}^{++++}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $P = 1.013\text{ bars}$ ,  $a[\text{main}] = 10^{-4.689}$ ,  $a[\text{H}_2\text{O}] = 1$



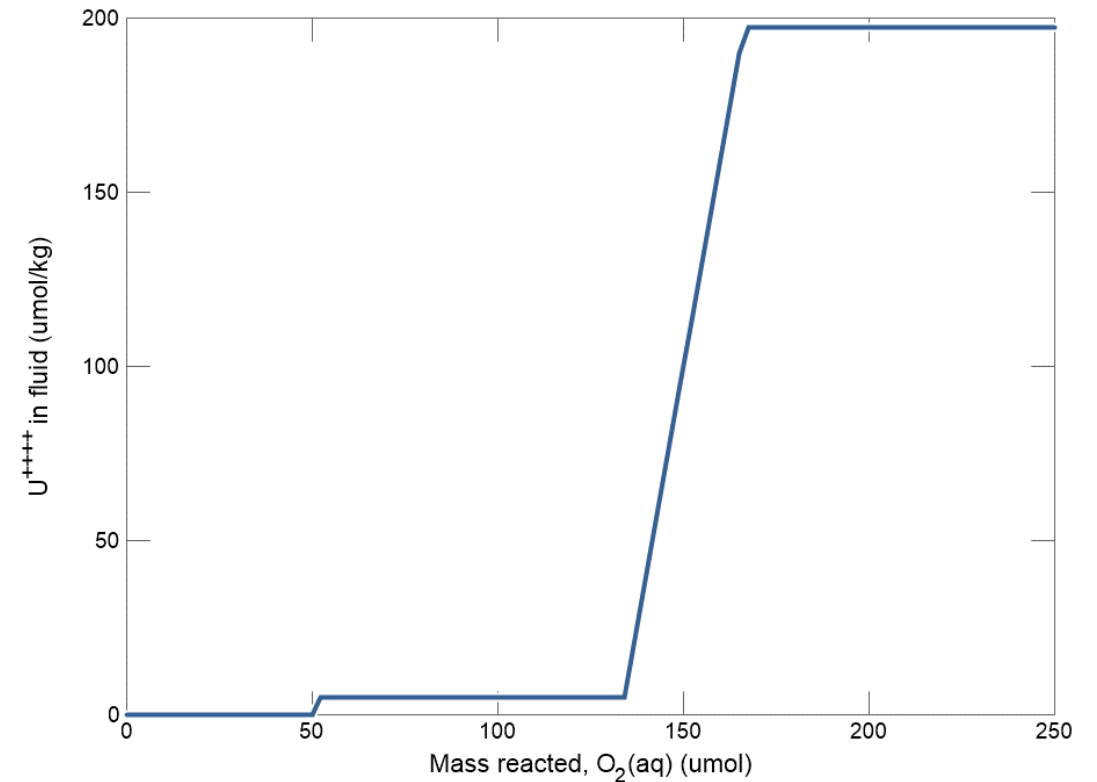
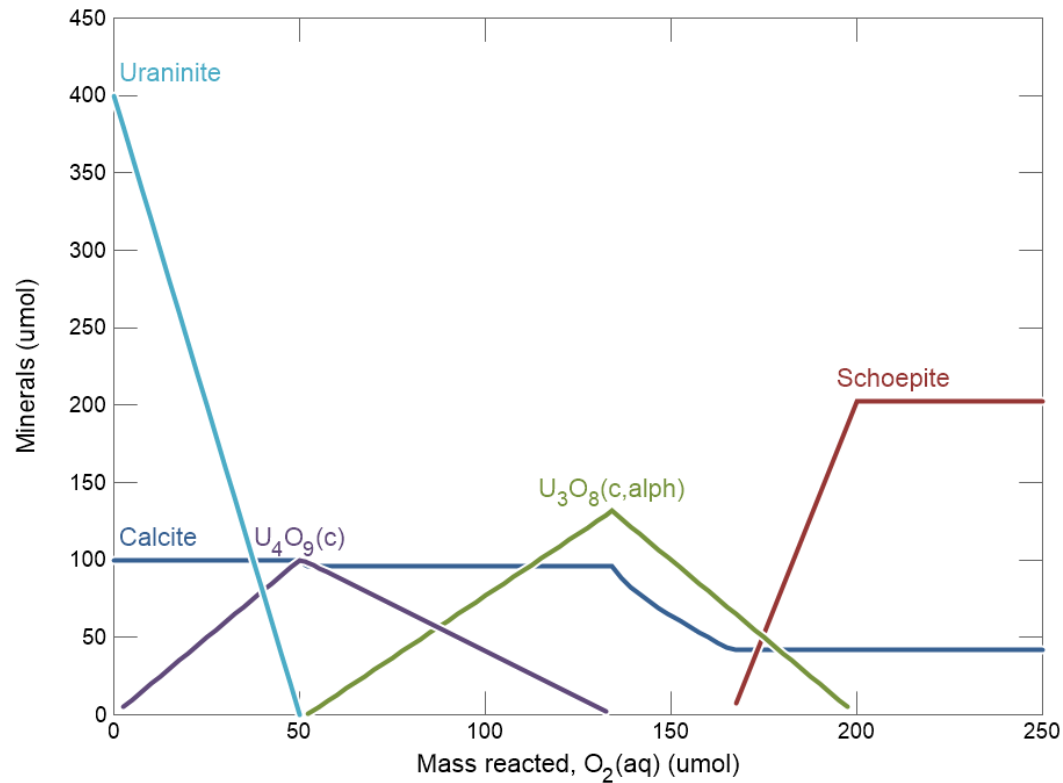
# Rozpustnost

U – přechodné podmínky



# Reakční cesta

U – oxidace uraninitu v přítomnosti karbonátových látek ( $\text{CO}_2(g)$  + kalcit)





# Reakční cesta

U – oxidace uraninitu v přítomnosti karbonátových látek ( $\text{CO}_2(g)$  + kalcit)

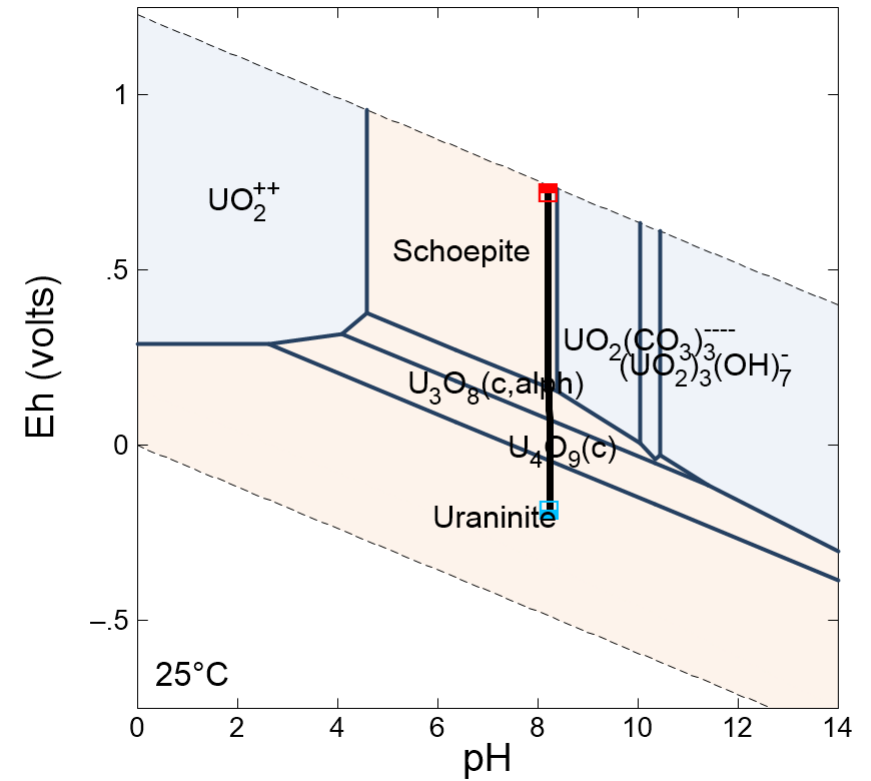
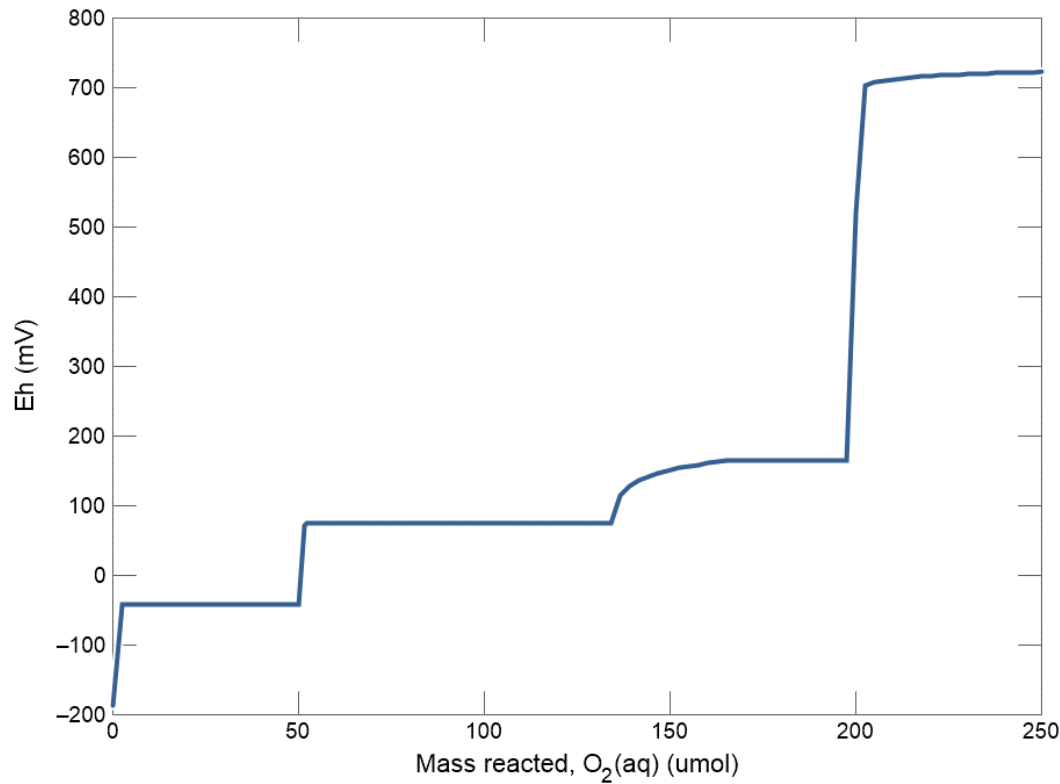
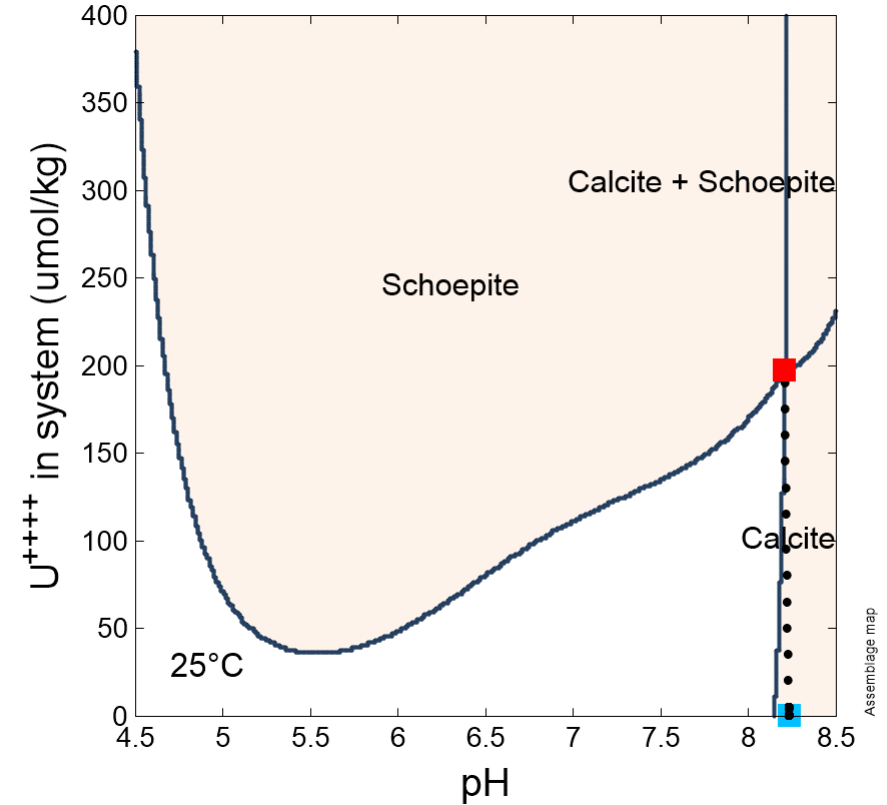
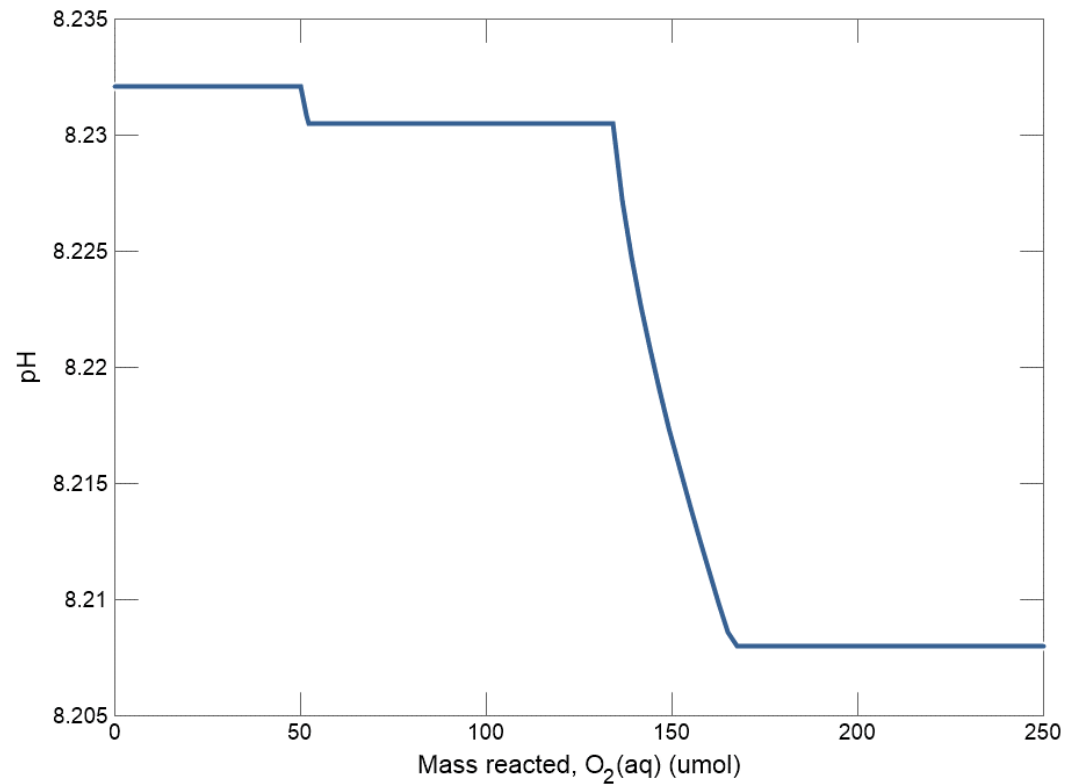


Diagram ( $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_7$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $P = 1.013 \text{ bars}$ ,  $a(\text{main}) = 10^{-4.33}$ ,  $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$ ,  $a(\text{Ca}^{++}) = 10^{-3.95}$ ,  $a(\text{HCO}_3^-) = 10^{-3.11}$  (speciates))

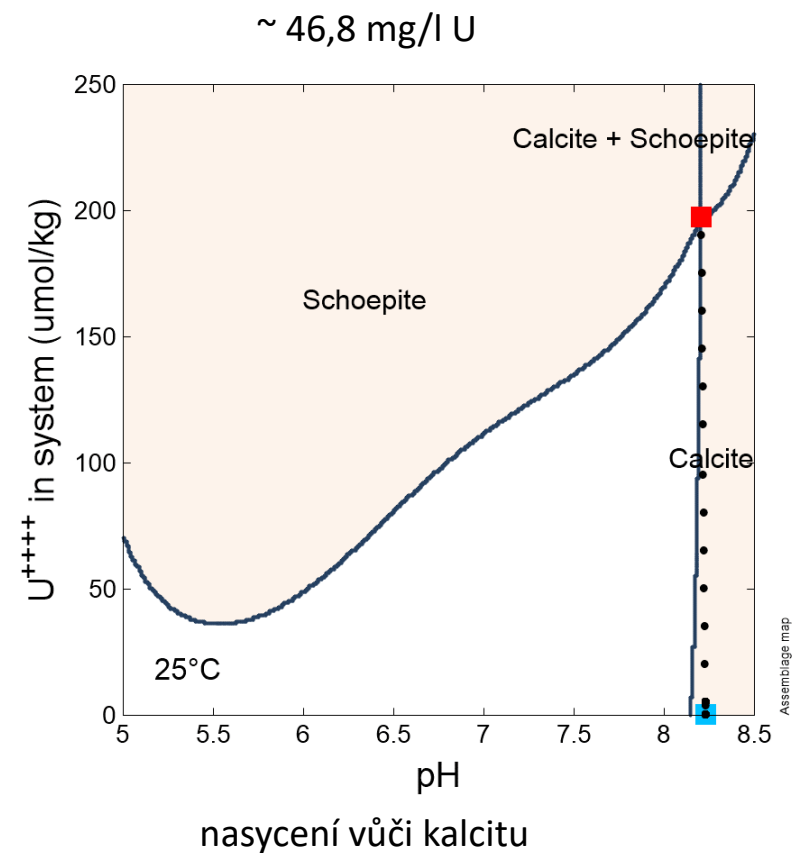
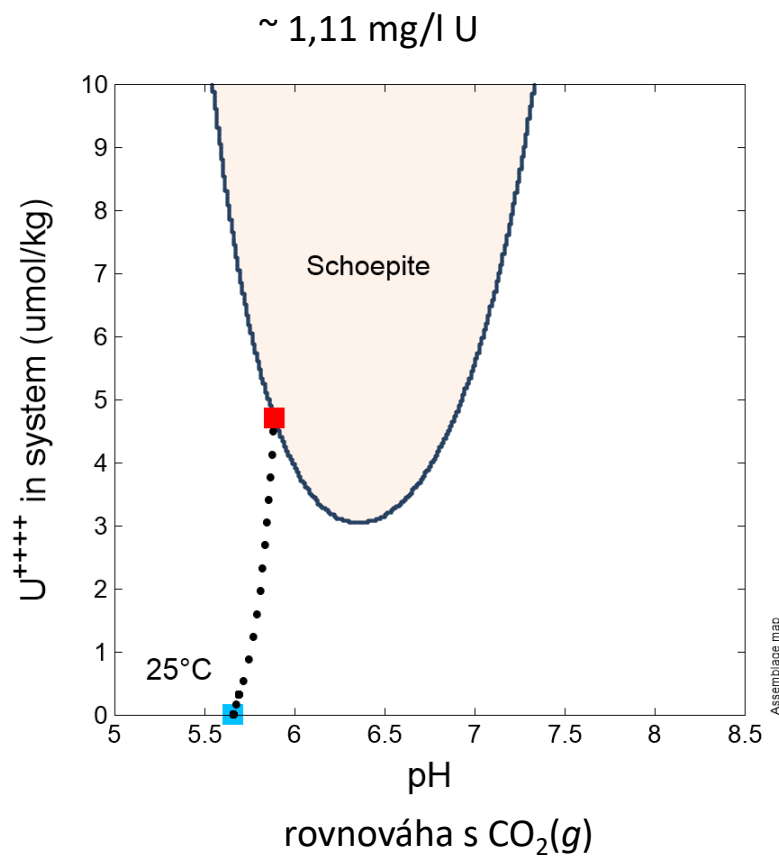
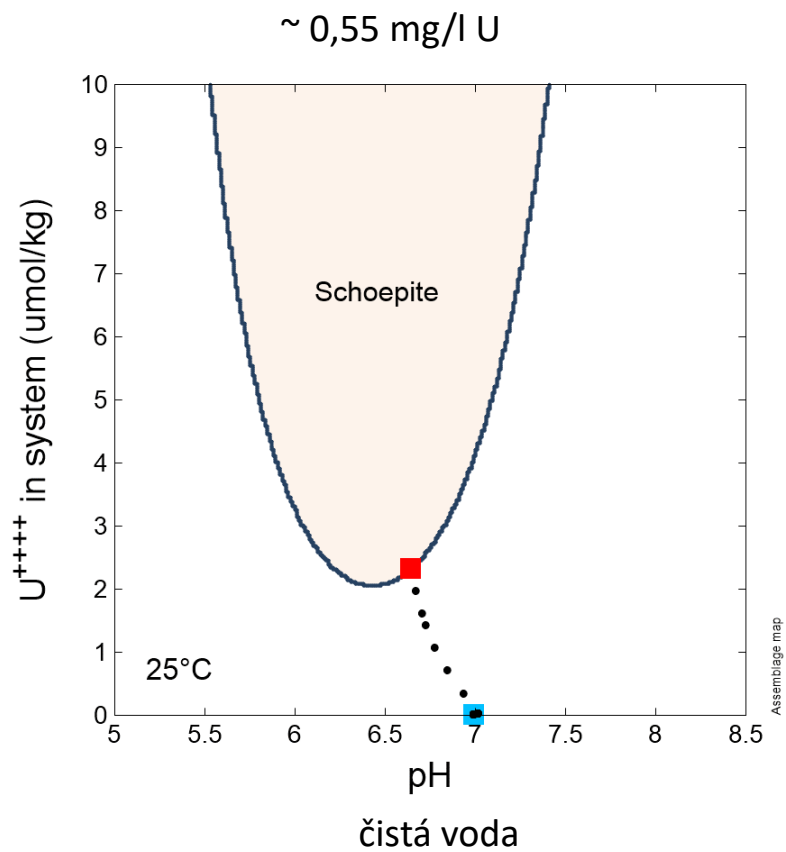
# Reakční cesta

U – oxidace uraninitu v přítomnosti karbonátových látek ( $\text{CO}_2(g)$  + kalcit)



# Reakční cesta

U – porovnání oxidace uraninitu v různých prostředích

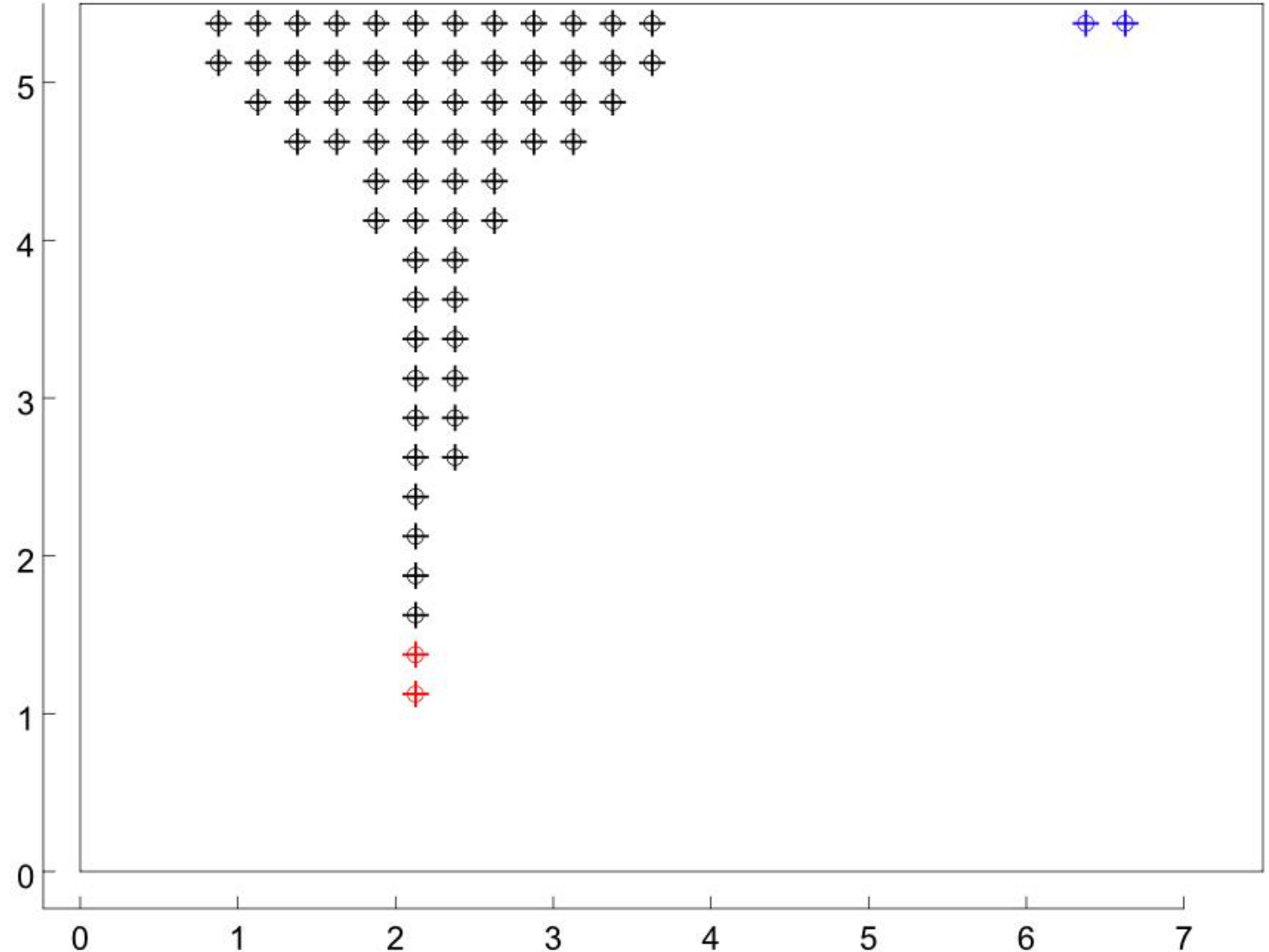


# Transportně-reakční modelování

kalcit: 1 obj. %, pyrit: 0,5 obj. %, uraninit: 0,45 obj. %

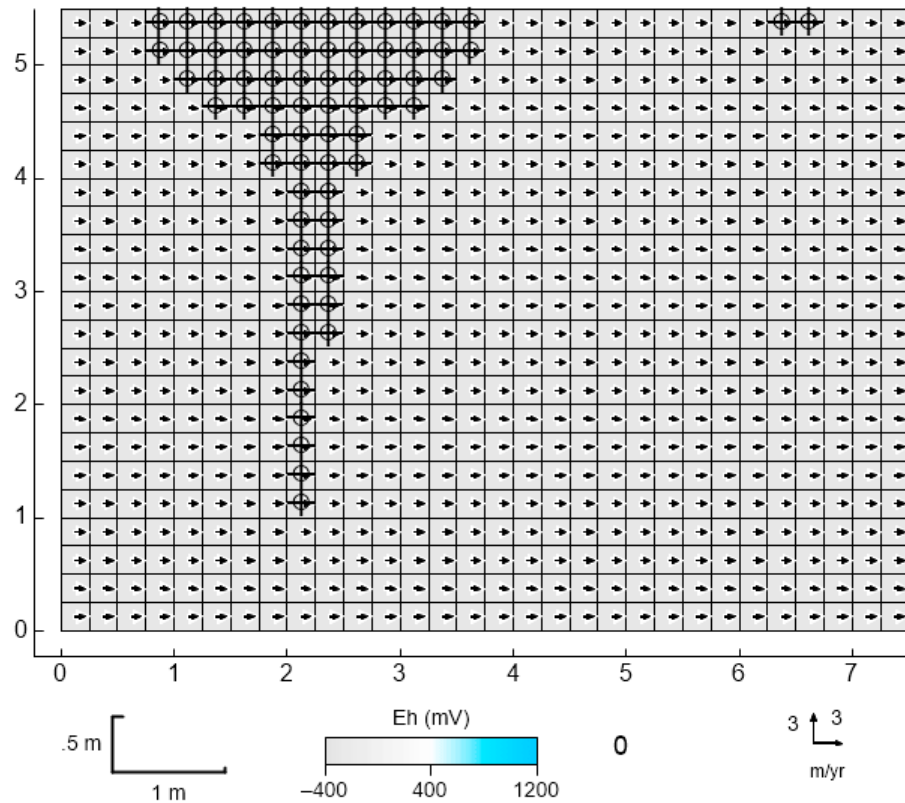
- doména a intervaly

- „lag“ fáze: 5 let
- oxidace: 85 let
- redukce: 100 let
- „flush“ fáze: 10 let

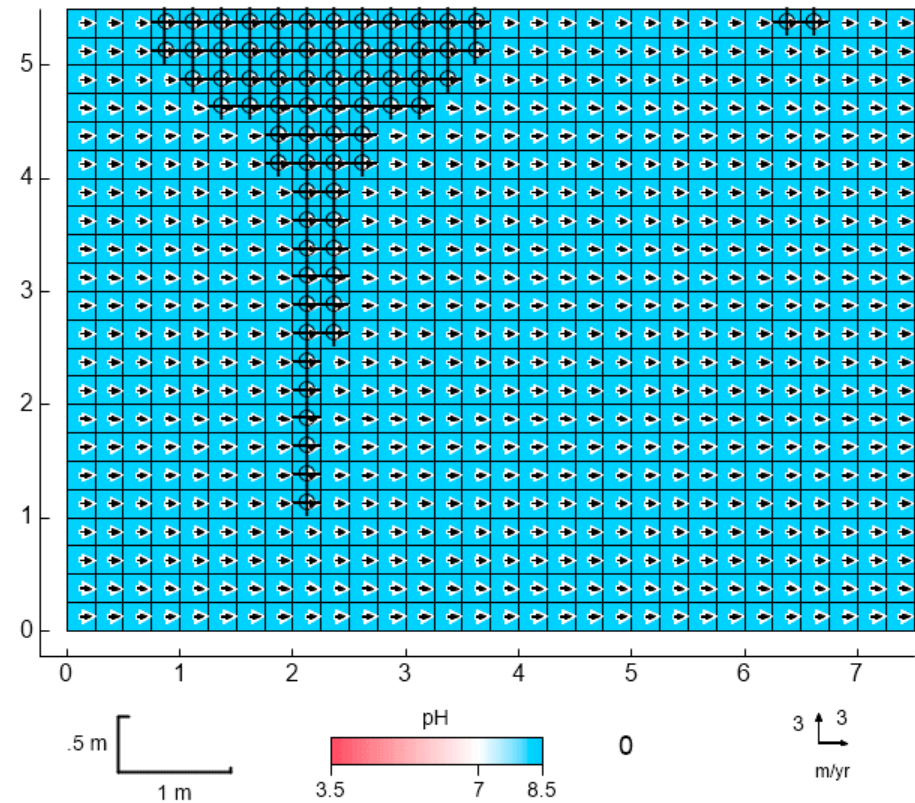


# Transportně-reakční modelování

Eh

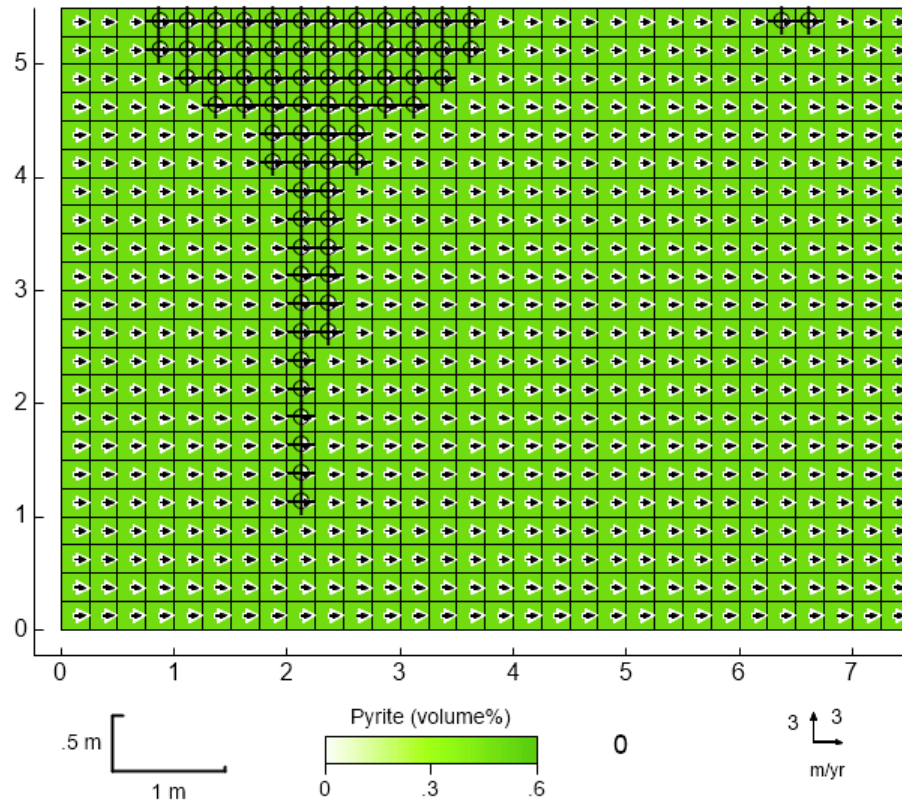


pH

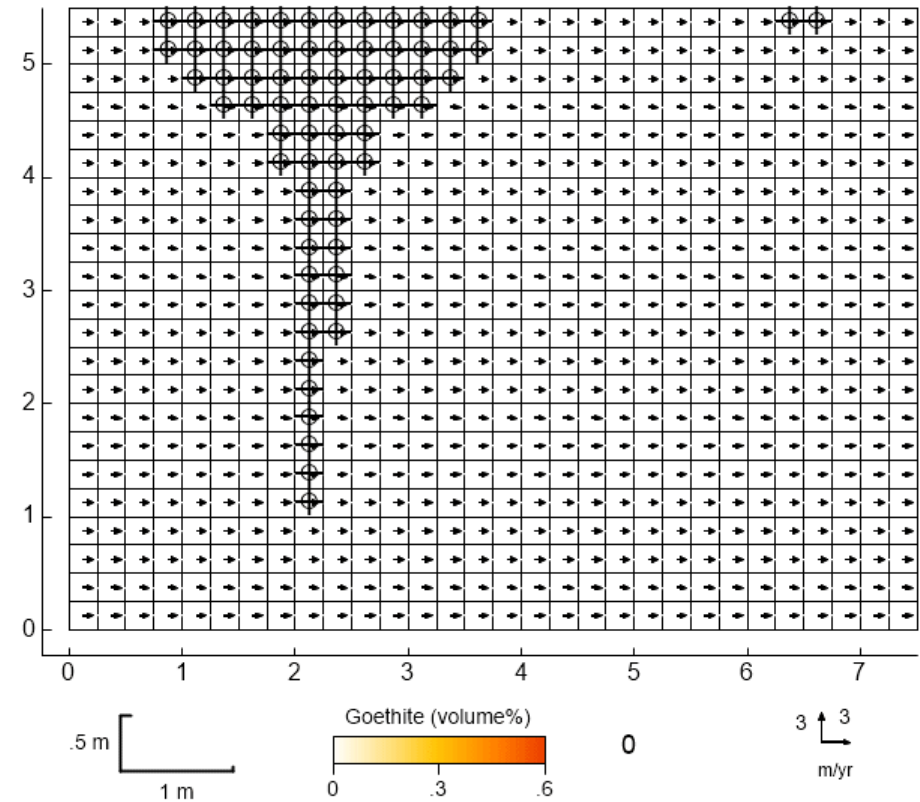


# Transportně-reakční modelování

pyrit



goethit



# Geochemické modelování

- model sám o sobě nic nevyřeší
- je potřeba mít nějakou představu o systému, který je modelován
- je třeba klást otázky, na které je požadována odpověď (jinak není možné se něco dozvědět, nebo se získají údaje, které nejsou pro řešení problému významné)
- je třeba začínat od nejjednodušší představy

# Geochemické modelování

- model nemůže postihnout a popsat realitu v její úplnosti a komplexní složitosti
- model slouží ke zkoumání a je cestou k porozumění určitým stránkám reality, které nás bezprostředně zajímají
- neexistuje ideální nebo nejlepší program
- pozorování, fyzikálně-chemické parametry a analýzy ukazují „vnější tvář“ systému, geochemické modelování umožňuje pochopit, co je děje „uvnitř“ systému
- geochemické modelování ukazuje, co je třeba na reálném systému sledovat, čeho si všímat