

Termodynamická data a vyhodnocování interakcí

Řešení

■ modelování

- transportu
- interakcí
- transportně-reakční

■ principy

- řešení systému vysoce nelineárních rovnic
- řešení systému parciálních diferenciálních rovnic
- optimalizační algoritmy
- grafické zobrazení

Problémy modelování

■ transport

- nehomogenita horninového prostředí

■ reakce

- termodynamická data

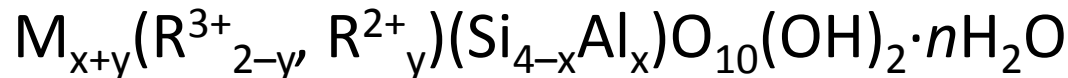
Termodynamické databáze

- Robie, R. A., Hemingway B. S. (1995): Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (10^5 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures, U. S. Geological Survey Bulletin 2131.
- Kitamura A., Fujiwara K., Doi R., Yoshida Y. (1012): Update of JAEA-TDB: Additional Selection of Thermodynamic Data for Solid and Gaseous Phases on Nickel, Selenium, Zirconium, Technetium, Thorium, Uranium, Neptunium Plutonium and Americium, Update of Thermodynamic Data on Iodine, and Some Modifications”, JAEA-Data/Code 2012-006.
- Hummel W., Berner U., Curti E., Pearson F. J., Thoenen T. (2002): Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01. Radiochimica Acta: Vol. 90, Issue 9-11 Migration 2001, pp. 805–813.
- Hummel W., Berner U., Curti E., Pearson F. J., Thoenen T. (2002): Nagra / PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01. - Universal Publishers/PUBLISH.com USA
- Thermochemical Database Project (TDB) at Nuclear Energy Agency (NEA) of OECD – Chemical Thermodynamics Series, zatím 11 svazků
- Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. (1991): SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0° to 1000°C. Earth Sciences Department, Lawrence Livermore Laboratory, 101 p.
- Delany J.M., Lundeen S.R. (1990): The LLNL thermochemical database. Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-21658, 150 p.

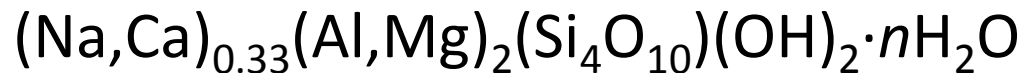
Příklad: Jílové minerály

■ ve většině povrchových prostředí

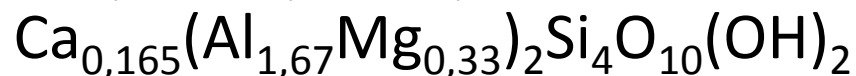
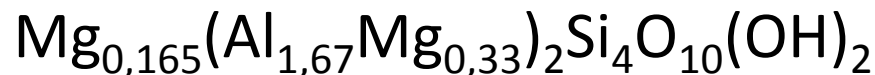
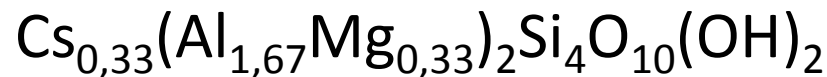
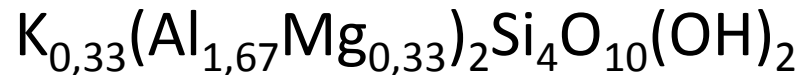
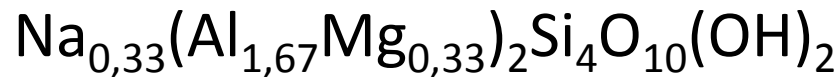
■ smektity



■ hlavním minerálem montmorillonit



■ koncové členy izomorfní řady montmorillonitu



Termodynamická data

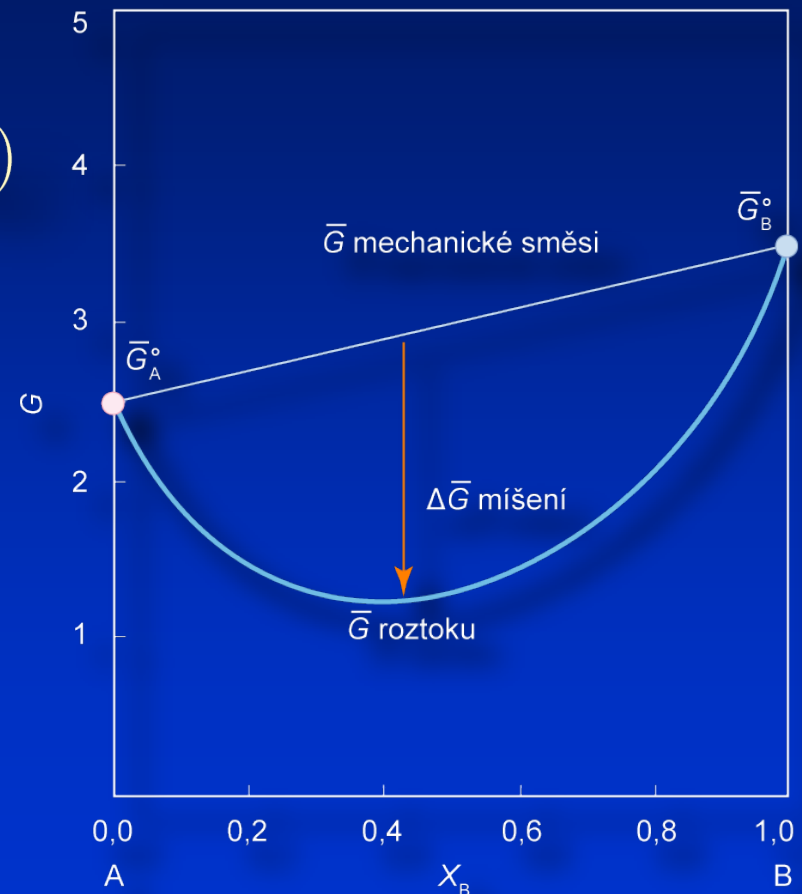
Obecně výpočet pro pevné roztoky z koncových členů

$$\bar{G}_{\text{rozt}} = X_A (\mu_A^\circ + RT \ln X_A) + X_B (\mu_B^\circ + RT \ln X_B)$$

$$\Delta \bar{G}_{\text{mís}} = X_A RT \ln X_A + X_B RT \ln X_B$$

bez problémů u

- živců
- olivínu
- slíd atd.



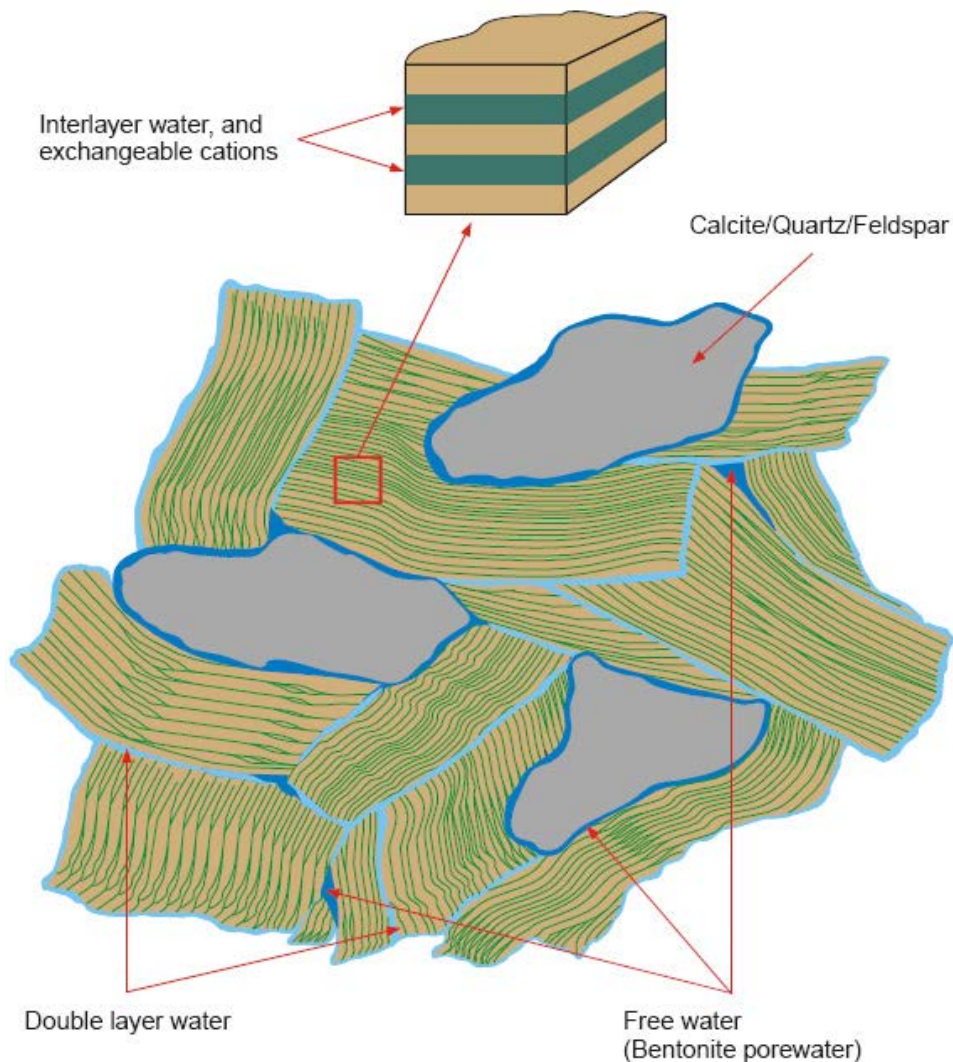
Termodynamická data

- např. u smektitů nelze použít výpočet kvůli
 - nestechiometrii
 - vysoké proměnlivosti chemického složení
 - nevyrovnanosti náboje ve struktuře

Termodynamická data

- experimentální určení velmi obtížné kvůli
 - vysoké proměnlivosti chemického složení
 - malé velikosti krystalů (významný vliv povrchových vlastností)
 - velké proměnlivosti agregátního složení
 - vysoké reaktivitě
 - citlivosti na vnější podmínky

Interakce s vodným prostředím

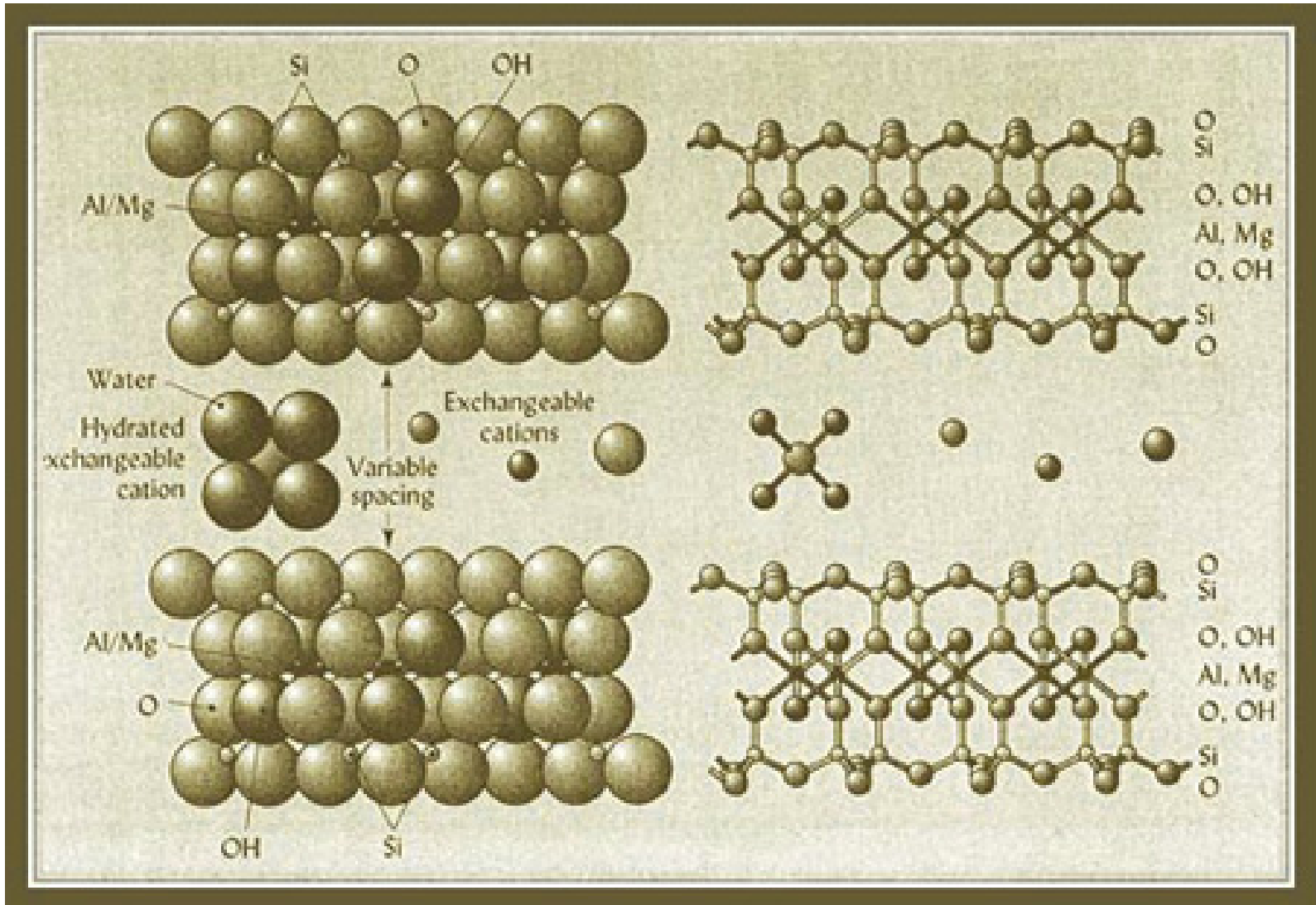


Různé typy vody

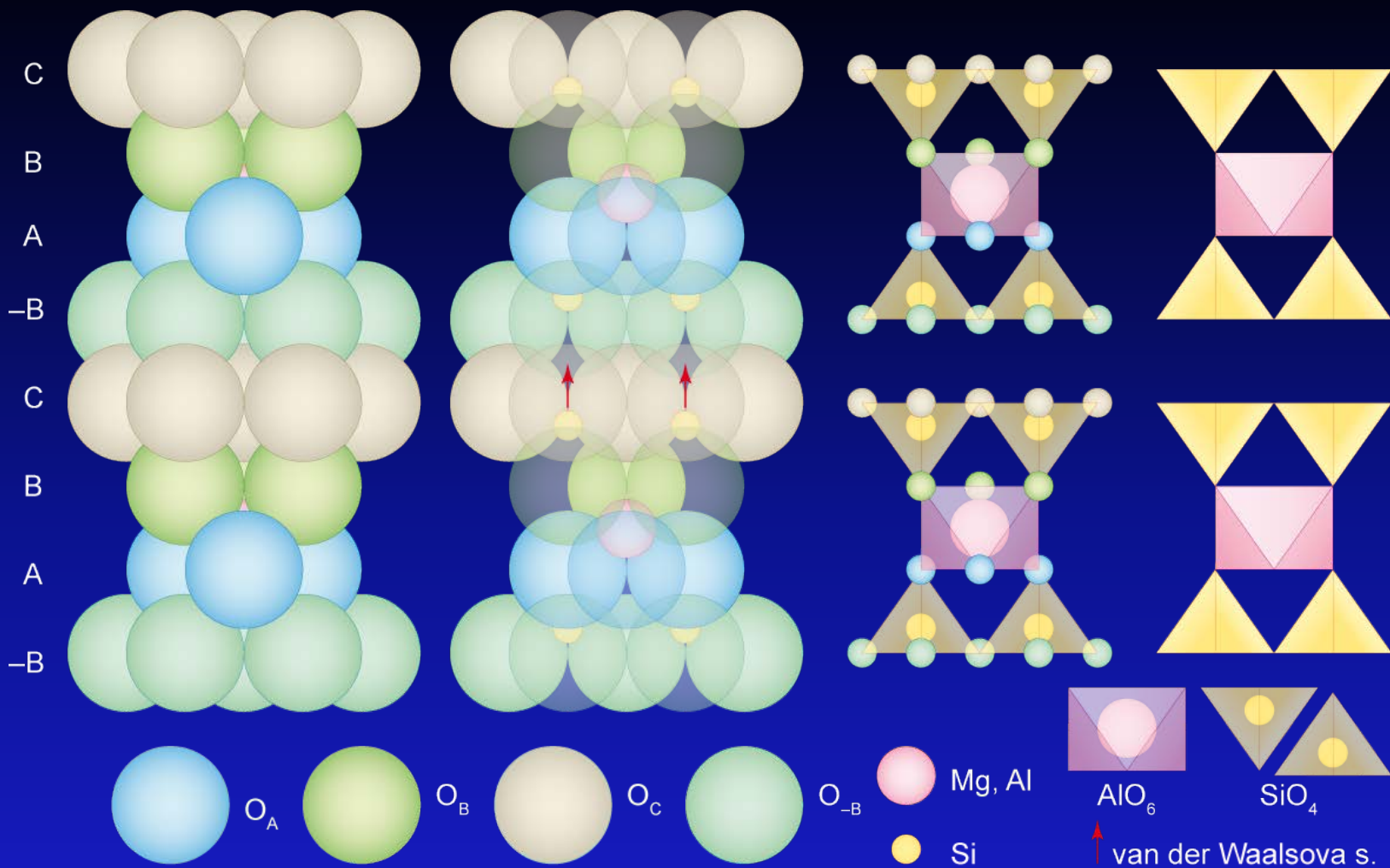
- mezivrstevní
- v elektrické dvojvrstvě
- v pórech
- volná

Bradbury, M.H. & Baeyens, B. (2002): Porewater Chemistry in Compacted Re-Saturated MX-80 Bentonite: Physico-Chemical Characterisation and Geochemical Modelling. Villigen, PSI Bericht Nr. 02-10. 42 p.

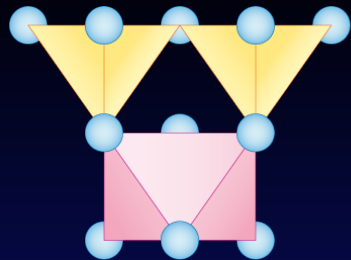
Montmorillonit



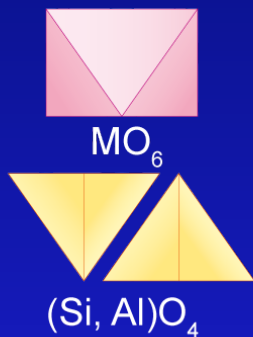
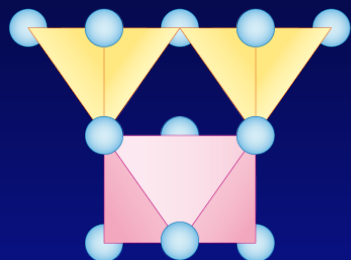
Fylosilikáty



Fylosilikáty

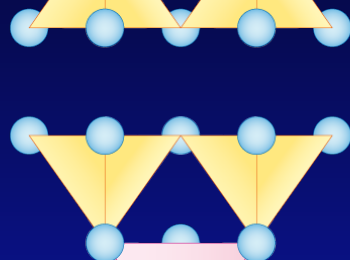
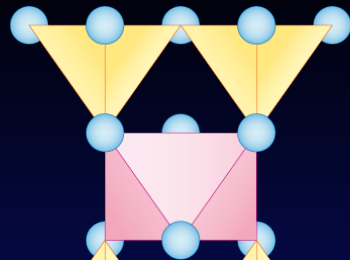


kaolinit $\text{Al}_2(\text{OH})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}$ (dioktaedrický)
 serpentin $\text{Mg}_6(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$ (trioktaedrický)



T : O = 1 : 1

T
O

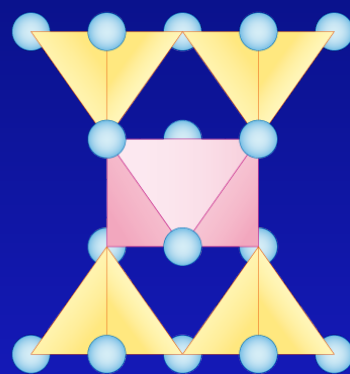
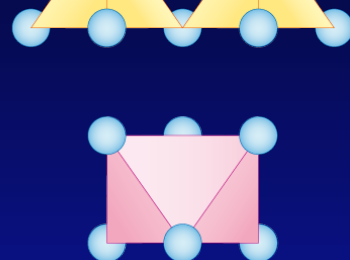
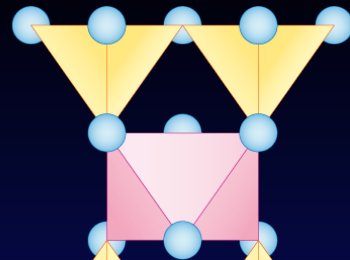


pyrofilit $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ (dioktaedrický)
 mastek $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ (trioktaedrický)

muskovit $\text{NaAl}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}$ (dioktaedrický)
 flogopit $\text{KMg}_3(\text{OH})_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}$ (trioktaedrický)

montmorillonit $(\text{Na}, \text{Ca})_x(\text{Al}, \text{Mg})_y(\text{OH})_z\text{Si}_4\text{O}_{10} \times n \text{H}_2\text{O}$ (dioktaedrický)
 vermiculit $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_3(\text{OH})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10} \times 4 \text{H}_2\text{O}$ (trioktaedrický)

T : O = 2 : 1

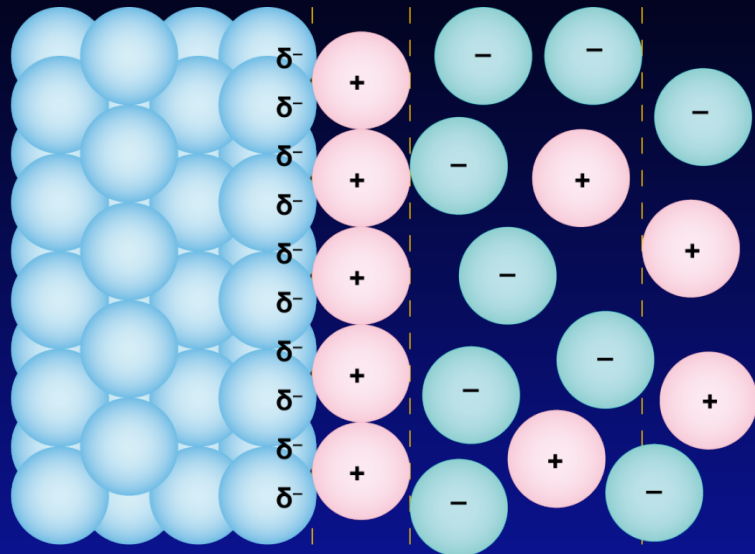


chlorit $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_6(\text{OH})_8(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$

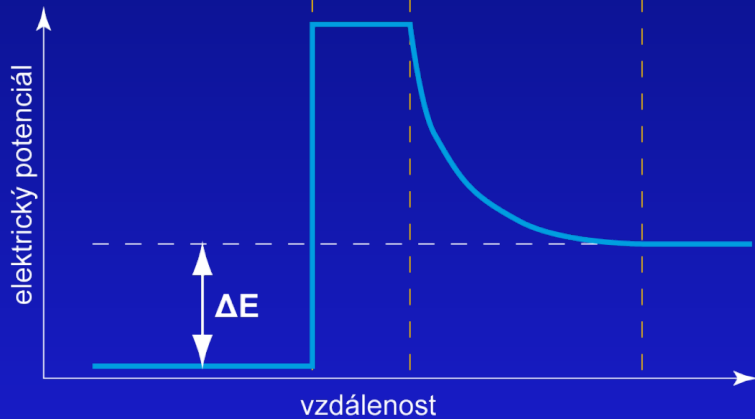
T : O = 2 : 1 : 1

Povrchy

elektrická dvojrstva



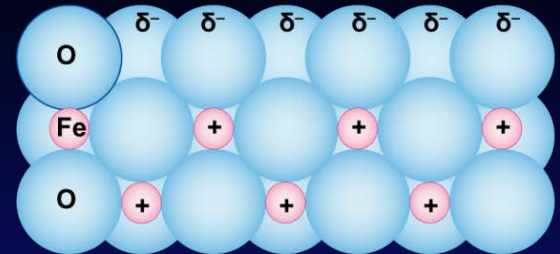
povrch kompaktní difuzní roztok



náboj povrchu

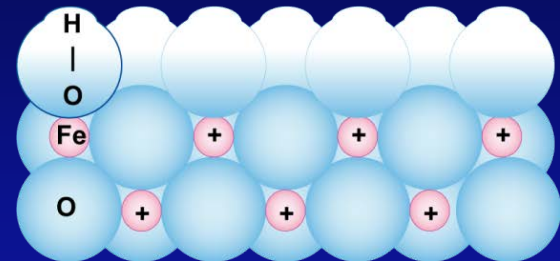
záporný

pH alkalické



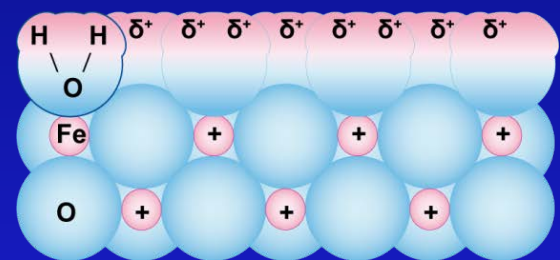
nulový

pH přechodné



kladný

pH kyselá

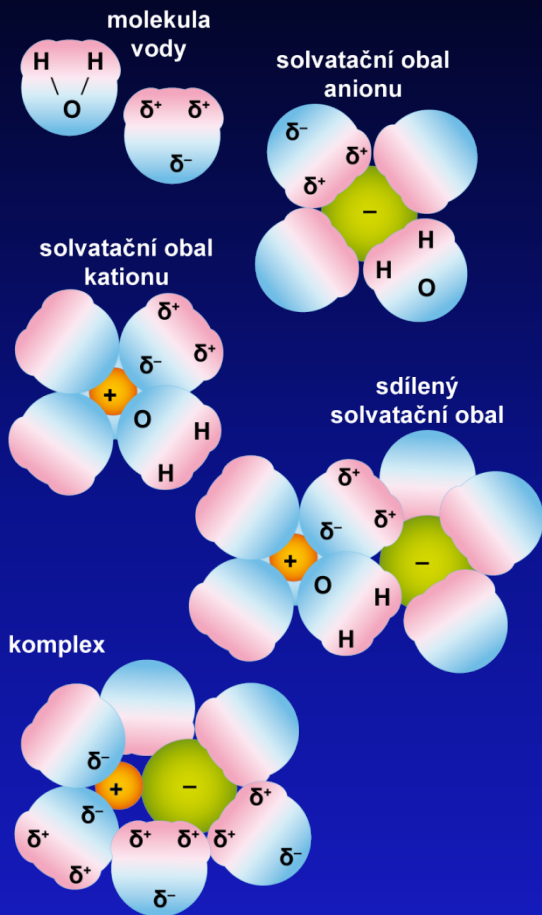


pH_{zpc}, IEP

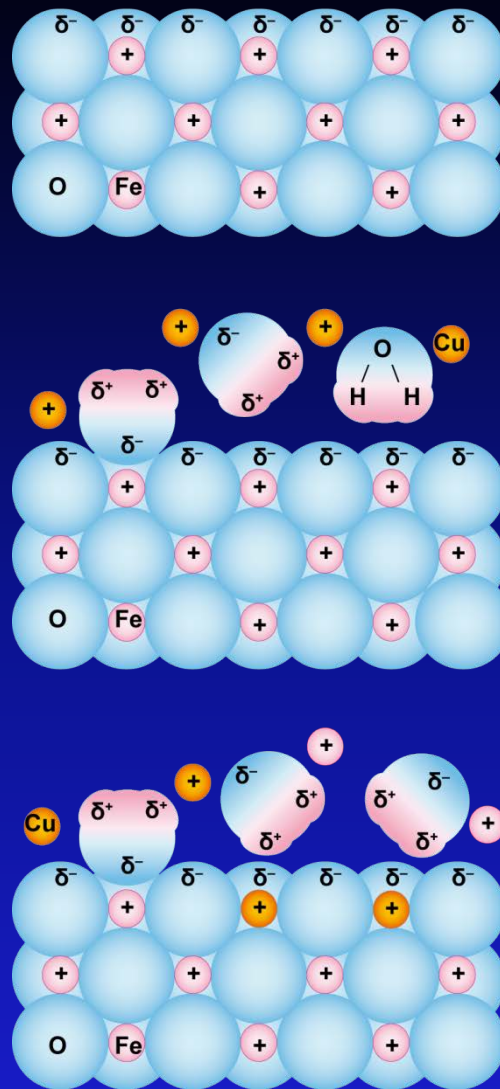
zpc – zero point of charge
IEP – isoelectric point

Povrchy

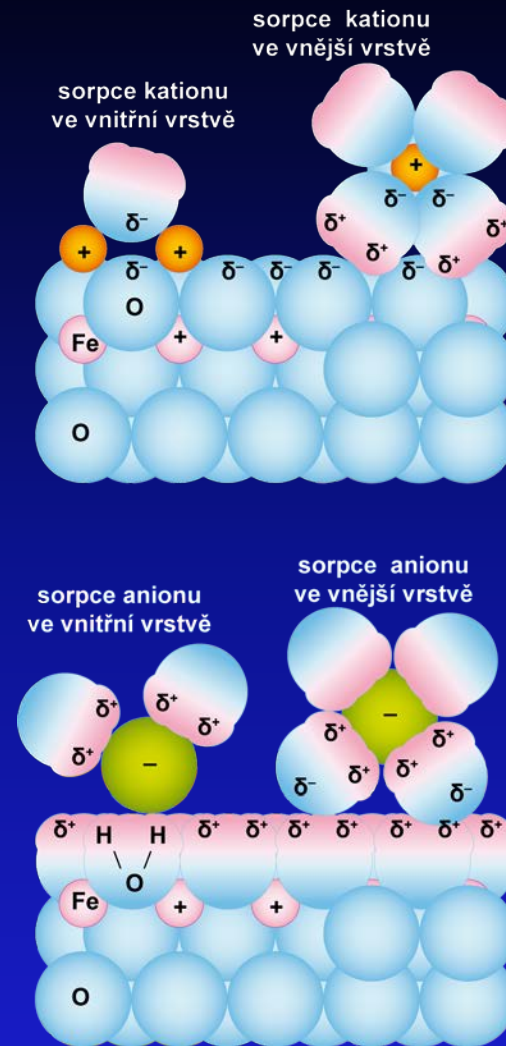
iony v roztoku



iontová výměna

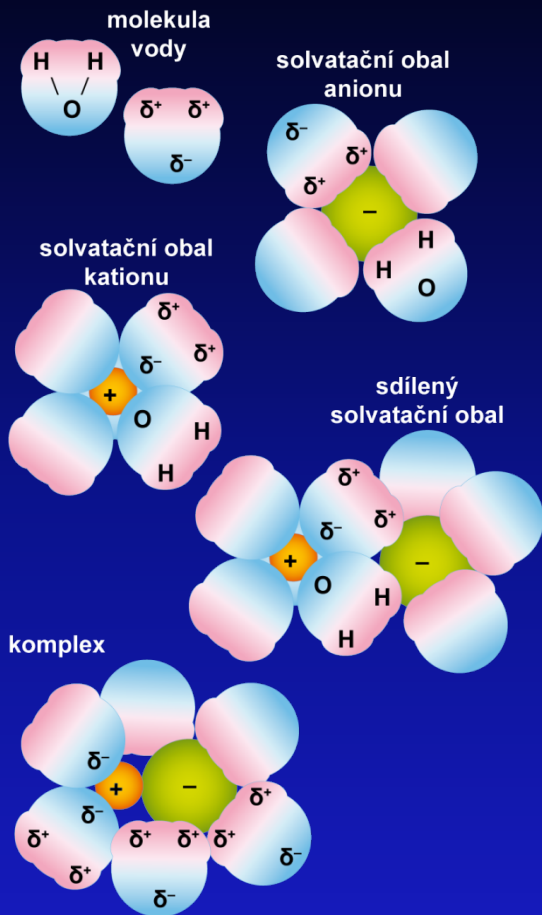


sorpce

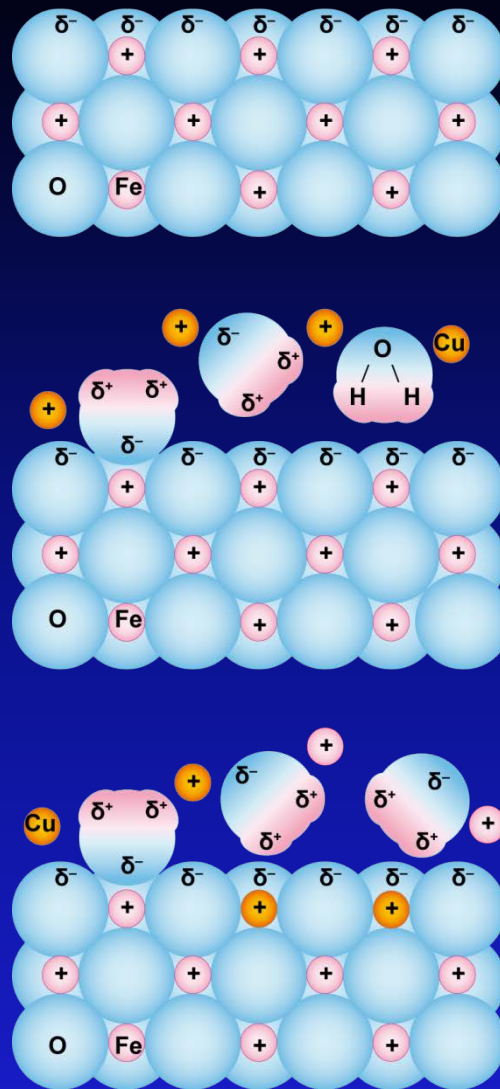


Povrchy

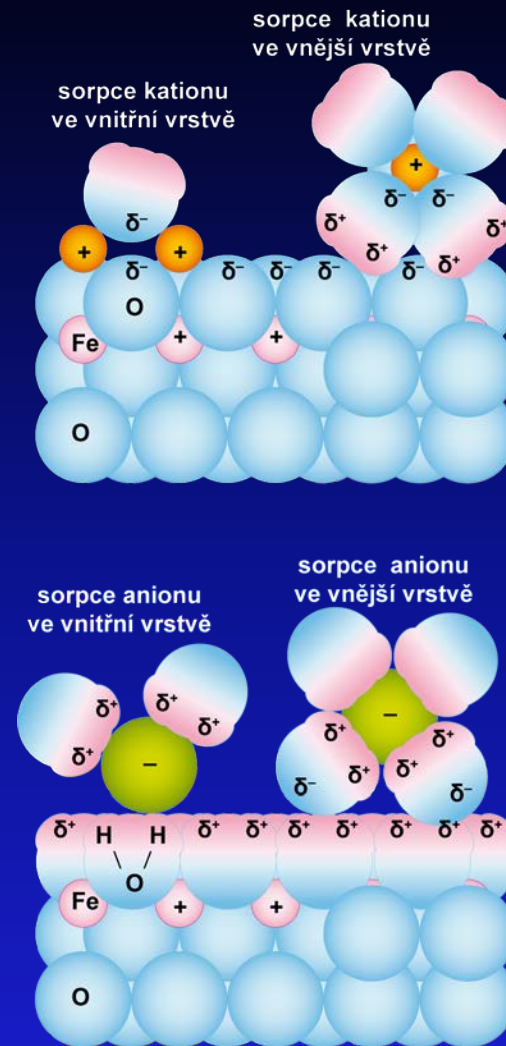
iony v roztoku



iontová výměna

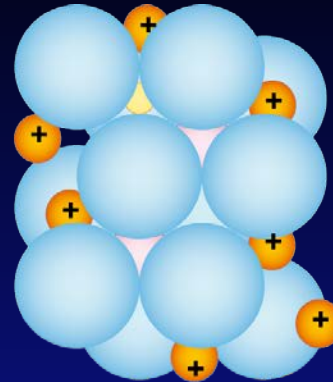
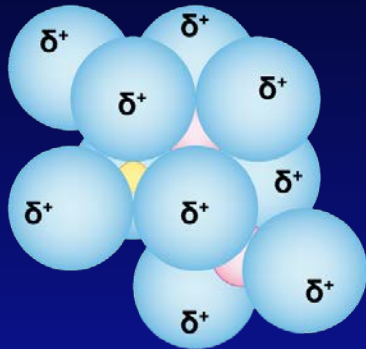
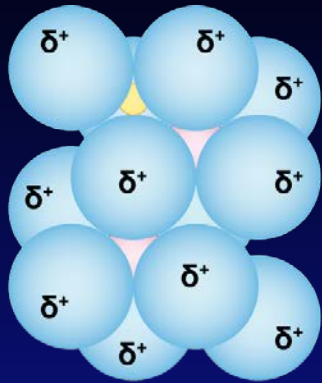


sorpce

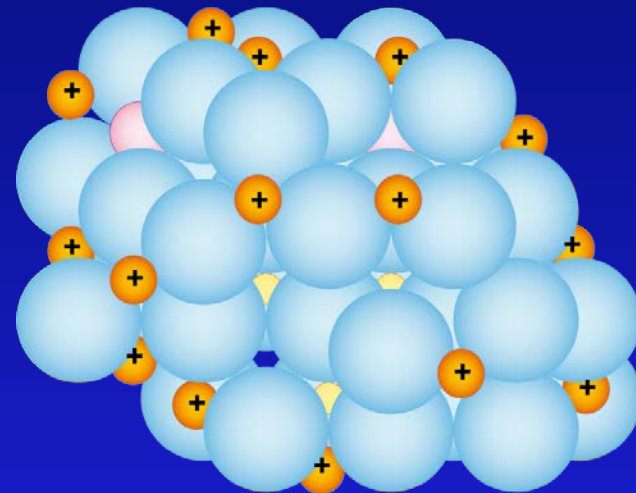
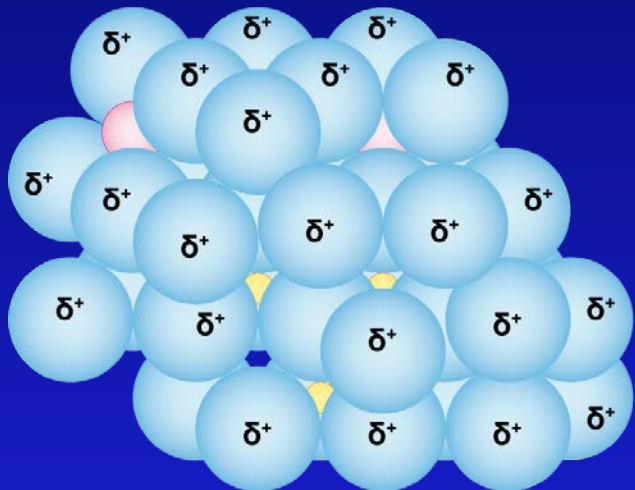
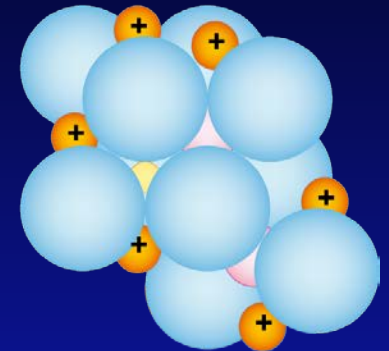


Povrchy

Koloidy – částice o rozměru 1–1 000 nm



Koagulace koloidu:
vysolení
okyselení



Ovlivněny klíčové vlastnosti

- jednotlivé procesy nelze oddělit
- vzájemně ovlivněny všechny procesy
 - rozpouštění
 - transformace
 - CEC, AEC
 - difuze
 - sorpce

Příklad

- sorpce na minerálních površích – modely
 - povrchová komplexace
 - s konstantní kapacitou
 - s konstantním potenciálem
 - dvojvrstvá difuzní
 - trojvrstvá
 - sorpce s distribučním koeficientem K_d
 - Freundlichova izoterma
 - Langmuirova izoterma