

Technická zpráva číslo 271/2018

**CHOVÁNÍ HORNINOVÉHO
PROSTŘEDÍ / PŘÍPRAVA
GEOCHEMICKÉHO MODELU
ÚLOŽIŠTĚ –
GEOCHEMICKÉ VÝPOČTY A
MODEL REAKČNÍHO
TRANSPORTU**

Autoři:

Radek Červinka, Martin Klajmon, Josef
Zeman, Zbyněk Vencelides

ÚJV Řež, a. s.

Praha, květen 2018

Název projektu: Výzkumná podpora pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště

Název dílčího projektu: Chování horninového prostředí / Příprava geochemického modelu úložiště

Název zprávy: Chování horninového prostředí / Příprava geochemického modelu úložiště – geochemické výpočty a model reakčního transportu

Závěrečná zpráva

Evidenční číslo objednatele: SÚRAO TZ 271/2018

Evidenční číslo poskytovatele: PB-2018-ZZ-S0626-027-Geochemie

ŘEŠITELÉ:

ÚJV Řež, a. s. ¹, ČGS ², MU Brno ³, OPV s.r.o. ⁴

Autoři: Radek Červinka ¹, Martin Klajmon ¹, Josef Zeman ³, Zbyněk Vencelides ⁴

Autorský kolektiv: Radek Červinka ¹, Jenny Gondolli ¹, Martin Klajmon ¹, Lenka Rukavičková ², Zbyněk Vencelides ⁴, Josef Zeman ³

Obsah

1	Úvod	16
2	Popis konceptu a postup řešení	17
2.1	Software	19
2.1.1	Geochemické modelování	19
2.1.2	Modelování reakčního transportu	20
3	Vstupní data	20
3.1	Vstupní data pro geochemické modely	20
3.1.1	Chemické složení podzemních a pórových vod uvažovaných v geochemickém modelování	21
3.1.2	Reprezentativní chemické a mineralogické složení horniny	22
3.1.3	Mineralogická výplň puklin	23
3.2	Vstupní data pro modely reakčního transportu	24
4	Výstupy dílčích geochemických modelů	25
4.1	Model pro ověření ekvilibrace podzemních vod s okolní horninou	25
4.2	Model chemického složení bentonitové pórové vody	29
4.2.1	Vytvoření geochemického modelu pórové vody bentonitu BaM	30
4.2.2	Výsledky modelování složení pórové vody bentonitu BaM	32
4.3	Ověření vývoje podzemních vod za oxidačně-redukčních podmínek	37
4.4	Model ekvilibrace podzemních vod s okolní horninou za oxidačních podmínek	47
4.4.1	Podzemní vody mělčího oběhu	48
4.4.2	Podzemní vody hlubokého oběhu	50
4.5	Model ekvilibrace podzemních vod s okolní horninou za redukčních podmínek	51
4.5.1	Podzemní vody mělčího oběhu	53
4.5.2	Podzemní vody hlubokého oběhu	55
4.5.3	Trendy změn hodnot pH a celkové mineralizace při přechodu do redukčních podmínek	58
4.6	Model interakce podzemních vod s horninou po obnovení stabilního hydrogeologického režimu	59
4.6.1	Geochemické modely podzemních vod pro období po permafrostu	60
4.7	Model šíření korozních produktů	62
4.7.1	Úvod	62
4.7.2	Popis reakčně-transportního modelu	63
4.7.3	Výsledky základního referenčního modelu	65
4.7.4	Výsledky citlivostního testu 1: Snížený difuzní koeficient	67

4.7.5	Výsledky citlivostního testu 2: Povrchové komplexační reakce (protonace a deprotonace) nejsou uvažovány	68
4.7.6	Výsledky citlivostního testu 3: Výchozí podzemní vodou je SGW3	70
4.7.7	Shrnutí	71
4.8	Úprava vstupních dat pro model reakčního transportu	71
4.8.1	Nastavení nábojové vyrovnanosti	74
4.8.2	Nastavení oxidačně-redukčního potenciálu	75
4.8.3	Nastavení nasycení vůči zvoleným fázím	76
4.8.4	Mísení vod	78
4.8.4.1	Mísení vod SGW2 a B-SGW2-OX	78
4.8.4.2	Mísení vod SGW2 a B-SGW2-ANOX	82
4.8.4.3	Úprava přesycení při mísení SGW2 a B-SGW2-ANOX	86
4.8.4.4	Mísení vod SGW3 a B-SGW3-OX	89
4.8.4.5	Úprava přesycení při mísení vod SGW3 a B-SGW3-OX	93
4.8.4.6	Mísení vod SGW3 a B-SGW3-ANOX	96
4.8.4.7	Úprava přesycení při mísení vod SGW3 a B-SGW3-ANOX	100
4.8.4.8	Nové složení pro mísení SGW3 s B-SGW3-OX se složením SGW3 pro B-SGW3-ANOX	103
5	Výstup modelu reakčního transportu	106
5.1	Koncepce a postup modelování reakčního transportu	107
5.2	1D modely	108
5.3	2D model	109
5.3.1	Prostorová a časová diskretizace	110
5.3.2	Vstupní data, počáteční a okrajové podmínky	111
5.3.2.1	Proudění a transport	111
5.3.2.2	Chemické interakce	112
5.4	Výsledky	114
5.4.1	1D modely	114
5.4.2	2D modely	116
6	Závěr a návrh dalších prací	120
6.1	Závěry z dílčích geochemických modelů	120
6.2	Závěry z modelu reakčního transportu	121
6.3	Zhodnocení výsledků vzhledem k VUP (vlastnostem, událostem a procesům) a hodnocení dlouhodobé bezpečnosti	122
6.4	Návrh dalších prací	124
6.4.1	Nezahrnuté geochemické procesy a nejistoty	124

7	Reference	125
8	Přílohy	128
8.1	Příloha č. 1: Grafický výstup modelu reakčního transportu	128
8.2	Příloha č. 2: Kódy geochemických modelů ve PHREEQC	128
8.3	Příloha č. 3: Kódy geochemických modelů v GWB	128
8.4	Příloha č. 4: Kódy modelu reakčního transportu	128
8.5	Příloha č. 5: Databáze LLNL.dat	128

Seznam obrázků:

Obr. 1	Schéma dílčích geochemických úloh a modelů reakčního transportu s ukázkou propojení mezi modely	18
Obr. 2	Schematický obrázek části úložného prostoru se superkontejnerem a vodivou poruchou, která protíná ukládací vrt. Na vodivé poruše (puklina) se předpokládá jako dominantní transportní proces advekce, v případě bentonitu je hlavním transportním procesem difúze. Rozměry dle ARP (2011) pro dva odlišné UOS s VJP (VVER 440 a VVER 1000)	19
Obr. 3:	Saturační indexy (SI) uvažovaných minerálů horninového prostředí a puklinových výplní v podzemních vodách SGW2 a SGW3 při teplotě 25 °C	27
Obr. 4:	Grafické srovnání výchozích vod SGW2 (vlevo) a SGW3 (vpravo) s výslednými vodami plynoucími z ekvibrace čisté vody s minerálními sestavami horninového prostředí a puklinové výplně.....	28
Obr. 5:	Schematická ilustrace jednotlivých verzí predikovaných složení pórových vod s ohledem na výchozí podzemní vody, uvažované podmínky a aplikované termodynamické databáze (v této práci uvažována pouze databáze LLNL.DAT)	33
Obr. 6:	Výsledná predikovaná složení pórové vody bentonitu BaM s výchozí podzemní vodou SGW2 za oxických i anoxických podmínek ve srovnání se složením výchozí vody	33
Obr. 7:	Výsledná predikovaná složení pórové vody bentonitu BaM s výchozí podzemní vodou SGW3 za oxických i anoxických podmínek ve srovnání se složením výchozí vody	36
Obr. 8:	Durovův diagram srovnávající výchozí podzemní a vypočítané pórové vody (výsledky odpovídají aplikaci databáze LLNL.DAT).....	36
Obr. 9:	Piperův diagram srovnávající výchozí podzemní a vypočítané pórové vody (výsledky odpovídají aplikaci databáze LLNL.DAT).....	37
Obr. 10	Piperův a Durovův diagram pro podzemní vody, které byly vybrány pro zpracování geochemických modelů vývoje podmínek na lokalitě za oxidačních a redukčních podmínek	40
Obr. 11	Sloupcové diagramy pro složení podzemních vod, které byly vybrány pro zpracování geochemických modelů vývoje podmínek na lokalitě za oxidačních a redukčních podmínek	41
Obr. 12	Porovnání původních fyzikálně-chemických parametrů a chemického složení hlavních kationů a anionů původních neovlivněných podzemních vod mělčoho a hlubokého oběhu zájmové lokality (MN1, HN1) a jejich modelových ekvivalentů (MN1m a HN1m).	47

- Obr. 13 Porovnání zastoupení hlavních kationů a anionů neovlivněných modelových podzemních vod MN1m a HN1m s modely neovlivněných podzemních vod po zrovnovážení a atmosférou MN1mAtm a HN1mAtm48
- Obr. 14 Vývoj fyzikálně-chemických parametrů a složení modelové podzemní vody mělkého oběhu po zrovnovážení s atmosférou v průběhu oxidace pyritu za přítomnosti kalcitu atmosférickým kyslíkem v přítomnosti atmosférického oxidu uhličitého. Barevné kódování a čísla v legendě ukazují stav systému pro různou pokročilost reakce při přechodu od počátečního stavu MN1mAtm ke konečnému stavu MOx. Pro porovnání jsou uvedeny pozice reálných podzemních vod zájmové lokality, jejichž složení je ovlivněno (MO1) a neovlivněno (MN1) hornickou činností a technickými pracemi.....49
- Obr. 15 Vývoj fyzikálně-chemických parametrů a složení modelové podzemní vody hlubokého oběhu po zrovnovážení s atmosférou v průběhu oxidace pyritu za přítomnosti kalcitu atmosférickým kyslíkem v přítomnosti atmosférického oxidu uhličitého. Barevné kódování a čísla v legendě ukazují stav systému pro různou pokročilost reakce při přechodu od počátečního stavu HN1mAtm ke konečnému stavu MOx. Pro porovnání jsou uvedeny pozice reálných podzemních vod zájmové lokality, jejichž složení je ovlivněno (MO1) a neovlivněno (MN1) hornickou činností a technickými pracemi.....51
- Obr. 16 Vývoj fyzikálně-chemických parametrů a chemického složení typické podzemní vody mělkého oběhu zájmové lokality po oxidaci pyritu za přítomnosti kalcitu atmosférickým kyslíkem se spolupůsobením atmosférického oxidu uhličitého MOx při přechodu zpět do redukčního režimu po uzavření a zatopení hlubinného úložiště. Redukce byla simulována působením metanu až do konečného stavu podzemních vod mělkého oběhu v redukčních podmínkách MRed. Barevné kódování a čísla v legendě ukazují stav systému pro různou pokročilost reakce při přechodu od počátečního stavu MOx ke konečnému stavu MRed. Pro porovnání jsou uvedeny pozice reálných podzemních vod zájmové lokality, jejichž složení je ovlivněno (MO1) a neovlivněno (MN1) hornickou činností a technickými pracemi54
- Obr. 17 Vývoj fyzikálně-chemických parametrů a chemického složení typické podzemní vody mělkého oběhu zájmové lokality po oxidaci pyritu za přítomnosti kalcitu atmosférickým kyslíkem se spolupůsobením atmosférického oxidu uhličitého MOx při přechodu zpět do redukčního režimu po uzavření a zatopení hlubinného úložiště. Redukce byla simulována působením octanu sodného až do konečného stavu podzemních vod mělkého oběhu v redukčních podmínkách MRed. Barevné kódování a čísla v legendě ukazují stav systému pro různou pokročilost reakce při přechodu od počátečního stavu MOx ke konečnému stavu MRed. Pro porovnání jsou uvedeny pozice reálných podzemních vod zájmové lokality, jejichž složení je ovlivněno (MO1) a neovlivněno (MN1) hornickou činností a technickými pracemi 55
- Obr. 18 Vývoj fyzikálně-chemických parametrů a chemického složení typické podzemní vody hlubokého oběhu zájmové lokality po oxidaci pyritu za přítomnosti kalcitu atmosférickým kyslíkem se spolupůsobením atmosférického oxidu uhličitého HOx při přechodu zpět do redukčního režimu po uzavření a zatopení hlubinného úložiště. Redukce byla simulována působením metanu až do konečného stavu podzemních vod hlubokého oběhu v redukčních podmínkách HRed. Barevné kódování a čísla v legendě ukazují stav systému pro různou pokročilost reakce při přechodu od počátečního stavu HOx ke konečnému stavu HRed. Pro porovnání jsou uvedeny pozice reálných podzemních vod zájmové lokality, jejichž složení je ovlivněno (HO1) a neovlivněno (HN1) hornickou činností a technickými pracemi.56
- Obr. 19 Vývoj fyzikálně-chemických parametrů a chemického složení typické podzemní vody hlubokého oběhu zájmové lokality po oxidaci pyritu za přítomnosti kalcitu atmosférickým kyslíkem se spolupůsobením atmosférického oxidu uhličitého HOx při přechodu zpět do

redukčního režimu po uzavření a zatopení hlubinného úložiště. Redukce byla simulována působením octanu sodného až do konečného stavu podzemních vod hlubokého oběhu v redukčních podmínkách HRed. Barevné kódování a čísla v legendě ukazují stav systému pro různou pokročilost reakce při přechodu od počátečního stavu HOx ke konečnému stavu HRed. Pro porovnání jsou uvedeny pozice reálných podzemních vod zájmové lokality, jejichž složení je ovlivněno (HO1) a neovlivněno (HN1) hornickou činností a technickými pracemi .57

Obr. 20 Grafické porovnání složení vod SGW2 a SGW3 před a po ředění vodou odtávající z permafrostu v poměru 1:1.....62

Obr. 21: Schéma geometrie UOS a bentonitové bariéry uvažované v reakčně-transportním modelu. Buňka 1 odpovídá korozní buňce s pevným železem, buňky 2–11 představují bentonitovou bariéru.....65

Obr. 22: Vývoj pH, E_h , koncentrace železa a množství vysráženého magnetitu v závislosti na vzdálenosti od korozní buňky pro referenční model ve čtyřech různých časech od počátku simulace.....66

Obr. 23: Vývoj pH, E_h , koncentrace železa a množství vysráženého magnetitu v závislosti na vzdálenosti od korozní buňky ve čtyřech různých časech od počátku simulace pro případ, kdy je efektivní difuzní koeficient složek snížen o 1 řád na hodnotu $D_e = 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$68

Obr. 24: Vývoj pH, E_h , koncentrace železa a množství vysráženého magnetitu v závislosti na vzdálenosti od korozní buňky ve třech různých časech od počátku simulace pro případ, kdy v modelu nejsou uvažovány reakce povrchové komplectace (protonace a deprotonace).....69

Obr. 25: Vývoj pH, E_h , koncentrace železa a množství vysráženého magnetitu v závislosti na vzdálenosti od korozní buňky ve čtyřech různých časech od počátku simulace pro případ, kde je v modelu uvažována pórová voda B-SGW3-ANOX.....70

Obr. 26 Sloupcové diagramy výchozího složení jednotlivých typů vod, které byly použity pro geochemické modelování.....73

Obr. 27 Piperův a Durovův diagram pro výchozí složení jednotlivých typů vod, které byly použity pro geochemické modelování.....73

Obr. 28 Vývoj pH, redox potenciálu, celkové koncentrace rozpuštěných látek a stupeň nasycení Q/K v průběhu míšení vod SGW2 a B-SGW2-OX81

Obr. 29 Vývoj složení vod v průběhu míšení vod SGW2 a B-SGW2-OX v Piperově a Durovově diagramu za oxických podmínek pro jejich různé poměry.....81

Obr. 30 Vývoj pH, redox potenciálu, celkové koncentrace rozpuštěných látek a stupeň nasycení Q/K v průběhu míšení vod SGW2 a B-SGW2-ANOX85

Obr. 31 Vývoj složení vod v průběhu míšení vod SGW2 a B-SGW2-ANOX v Piperově a Durovově diagramu za anoxických podmínek pro jejich různé poměry.....85

Obr. 32 Vývoj stupně nasycení Q/K v průběhu míšení vod SGW2 a B-SGW2-ANOX po úpravě výchozí koncentrace Fe^{2+} vody B-SGW2-ANOX.....89

Obr. 33 Vývoj pH, redox potenciálu, celkové koncentrace rozpuštěných látek a stupeň nasycení Q/K v průběhu míšení vod SGW3 a B-SGW3-OX92

Obr. 34 Vývoj složení vod v průběhu míšení vod SGW3 a B-SGW3-OX v Piperově a Durovově diagramu za oxických podmínek pro jejich různé poměry.....92

Obr. 35 Vývoj stupně nasycení Q/K v průběhu míšení vod SGW3 a B-SGW3-OX po úpravě výchozí koncentrace Al^{3+} a Fe^{2+} vody SGW3.....96

Obr. 36 Vývoj pH, redox potenciálu, celkové koncentrace rozpuštěných látek a stupeň nasycení Q/K v průběhu míšení vod SGW3 a B-SGW3-ANOX	99
Obr. 37 Vývoj složení vod v průběhu míšení vod SGW3 a B-SGW3-ANOX v Piperově a Durovově diagramu za anoxických podmínek pro jejich různé poměry	99
Obr. 38 Vývoj stupně nasycení Q/K v průběhu míšení vod SGW3 a B-SGW3-ANOX po úpravě výchozích koncentrací vod SGW3 a B-SGW3-ANOX.	103
Obr. 39 Nové složení modelové vody SGW3, odvozené z mísení vod SGW3 a B-SGW3-ANOX vede při mísení s modelovou vodou B-SGW3-OX k mírnému přesycení mísených vod vůči goethitu a kaolinitu (vlevo). Po mírném snížení koncentrací Al^{3+} a Fe^{2+} u modelové vody SGW3 je dosaženo právě nasycení vůči těmto minerálům	106
Obr. 40 Modelové 1D a 2D domény v rovině pukliny protínající prostor ukládacího souboru	108
Obr. 41 Modelová 1D doména.....	108
Obr. 42 Modelová 2D doména.....	109
Obr. 43 Modelový grid, okrajové podmínky a rozložení hydraulické vodivosti (m.rok-1).....	112
Obr. 44 Výsledek 1D modelu SGW3/B-SGW3-ANOX (kalcit)	115
Obr. 45 Tlakové výšky v modelové doméně s naznačeným směrem toku a pozicemi pozorovacích bodů A a B	116
Obr. 46 Vývoj pH a pe v pozorovacím bodě A a B pro variantu modelu SGW2/B-SGW2-ANOX.....	117
Obr. 47 Srážení goethitu v čase 0, 1 tis. a 1 mil. let pro variantu modelu SGW2/B-SGW2-ANOX.....	118
Obr. 48 Vývoj obsazení iontoměniče pro základní kationty v čase 100 tis. a 1 mil. let pro variantu modelu SGW2/B-SGW2-ANOX	119
Obr. 49 Vývoj obsazení iontoměniče pro základní kationty v čase 100 tis. a 1 mil. let pro variantu modelu SGW3/B-SGW3-ANOX	119

Seznam tabulek:

Tab. 1 Výchozí fyzikálně-chemické parametry a chemické složení jednotlivých typů vod, které byly použity pro geochemické modelování. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi.....	21
<i>Tab. 2 Odhad procentuálního zastoupení minerálních fází v jednotlivých horninových typech</i>	<i>22</i>
<i>Tab. 3 Četnost minerálů zastižených na puklinách a vrtech v PVP Bukov</i>	<i>23</i>
Tab. 4 Základní vstupní data do modelu reakčního transportu	24
Tab. 5 Doporučené výchozí fyzikálně-chemické parametry a složení modelových vod pro transportní modelování. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi	24

Tab. 6: Přehled minerálů hostitelské horniny a puklinových výplní uvažovaných v geochemickém modelování. Chemické rovnice a log K pocházejí z databáze LLNL.DAT programu PHREEQC	25
Tab. 7: Mineralogické složení bentonitu BaM a obsah dobře rozpustných solí (přejato z Červinka a Gondolli (2015)). Symbol M značí molární hmotnost. Přesný chemický vzorec smektitu nebyl specifikován.....	30
Tab. 8: Kationtová výměnná kapacita (CEC), obsazení kationtů a ekvivalentní frakce (β) pro bentonit BaM.....	31
Tab. 9: Parametry geochemického modelu pórové vody bentonitu BaM	31
Tab. 10: Výsledná predikovaná chemická složení pórové vody bentonitu BaM a složení iontoměniče pro výchozí podzemní vodu SGW2. „Poměr S/L“ značí poměr pevné ke kapalné fázi. Složení a parametry bentonitových vod jsou totožné s těmi, které již byly pro přehlednost uvedeny dříve v textu (Tab. 1).....	33
Tab. 11: Výsledná predikovaná chemická složení pórové vody bentonitu BaM a složení iontoměniče pro výchozí podzemní vodu SGW3. „Poměr S/L“ značí poměr pevné ke kapalné fázi. Složení a parametry bentonitových vod jsou totožné s těmi, které již byly pro přehlednost uvedeny dříve v textu (Tab. 1).....	35
Tab. 12 Fyzikálně-chemické parametry a chemické složení typických představitelů podzemních vod zájmové lokality. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi.....	38
Tab. 13 Označení, vzorkovací profil a charakteristika horninového prostředí pro typické představitele podzemních vod na zájmové lokalitě	40
Tab. 14 Fyzikálně-chemické parametry a koncentrace jednotlivých složek podzemních vod s doplněnými údaji o koncentraci kyslíku pro anoxické prostředí (vyznačeno červeně) a doplněnými koncentracemi složek, které byly pod mezí detekce. Tyto koncentrace byly nahrazeny poloviční hodnotou meze detekce dané metody stanovení (vyznačeny modře). Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi	42
Tab. 15 Výchozí fyzikálně-chemické parametry a složení typických podzemních vod zájmové lokality neovlivněných hornickou činností a technickými pracemi mělčího a hlubokého oběhu MN1 a HN1. Parametry modelových vod byly z reálných vod odvozeny zrovnovážením vůči vybraným minerálním fázím (křemen, kaolinit, goethit a kalcit) při zachování původní hodnoty pH a srovnatelné hodnoty ORP. Mírná změna ORP je způsobena změnou koncentrace rozpuštěného železa nasycením vůči goethitu. Modelové podzemní vody jsou označeny příponou „m“ a byly použity pro další přípravu geochemických modelů. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi	45
Tab. 16 Výchozí fyzikálně-chemické parametry a složení podzemních vod SGW2 a SGW3, vody odtávajícího permafrostu PeW a výsledné složení podzemních vod SGW2 a SGW3 poté, co byly smíšeny s vodou odtávajícího permafrostu v poměru 1:1. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi	60
Tab. 17 Výchozí fyzikálně-chemické parametry a chemické složení jednotlivých typů vod, které byly následně upraveny pro model reakčního transportu. Identická s Tab. 1. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi	72
Tab. 18 Fyzikálně-chemické parametry a chemické složení pro modelové vody po korekci nábojové vyrovnanosti. Úprava koncentrace sodných ionů syntetických vod SGW2, SGW3 a	

za rovnováhy s bentonitem BaM pro oxické a anoxické podmínky je vyznačena červeně. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi	74
Tab. 19 Fyzikálně-chemické parametry a chemické složení pro modelové vody po nastavení rovnováhy s atmosférou a pro anoxické prostředí bez kyslíku. Červeně jsou vyznačeny nové hodnoty redox potenciálu. Modře je vyznačeno přesycení vůči zvoleným minerálům (fázím), které je upraveno dále (viz následující podkapitola). Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi.....	75
Tab. 20 Fyzikálně-chemické parametry a chemické složení pro modelové vody po úpravě koncentrací složek u modelových vod, které byly vůči zvoleným minerálům přesycené. Hodnoty byly nastaveny tak, aby byly vody vůči těmto minerálům právě nasycené. U modelových vod, které byly vůči zvoleným minerálům nenasycené, zůstaly koncentrace bez úpravy. Koncentrace sodných iontů byly upravovány kvůli zajištění nábojové vyvornosti. Červeně jsou vyznačeny upravené koncentrace. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi.....	77
Tab. 21 Fyzikálně-chemické parametry a chemické složení výsledných vod při mísení vod SGW2 a B-SGW2-OX v různých poměrech. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi.....	79
Tab. 22 Fyzikálně-chemické parametry a chemické složení výsledných vod při mísení vod SGW2 a B-SGW2-ANOX v různých poměrech. Přesycení vůči goethitu při určitých poměrech mísení je vyznačeno červeně. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi.....	83
Tab. 23 Fyzikálně-chemické parametry a chemické složení výsledných vod při mísení vod SGW2 a B-SGW2-OX v různých poměrech po úpravě přesycení vůči goethitu. Upravená hodnota koncentrace Fe^{2+} pro modelovou vodu B-SGW2-ANOX a výsledný stupeň nasycení jsou vyznačeny červeně. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi	87
Tab. 24 Fyzikálně-chemické parametry a chemické složení výsledných vod při mísení vod SGW3 a B-SGW3-OX v různých poměrech. Přesycení vůči goethitu a kaolinitu při určitých poměrech mísení jsou vyznačeno červeně. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi.....	90
Tab. 25 Fyzikálně-chemické parametry a chemické složení výsledných vod při mísení vod SGW3 a B-SGW3-OX v různých poměrech po úpravě přesycení vůči goethitu a kaolinitu. Upravené hodnoty koncentrace Al^{3+} a Fe^{2+} pro modelovou vodu SGW3 a výsledné stupně nasycení vůči goethitu a kaolinitu jsou vyznačeny červeně. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi.....	94
Tab. 26 Fyzikálně-chemické parametry a chemické složení výsledných vod při mísení vod SGW3 a B-SGW3-ANOX v různých poměrech. Přesycení vůči goethitu a kalcitu při určitých poměrech mísení je vyznačeno červeně. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi	97
Tab. 27 Fyzikálně-chemické parametry a chemické složení výsledných vod při mísení vod SGW3 a B-SGW3-ANOX v různých poměrech po úpravě přesycení vůči goethitu a kalcitu. Upravené hodnoty koncentrace pro modelovou vodu SGW3 a B-SGW3-ANOX a výsledné stupně nasycení vůči goethitu a kalcitu jsou vyznačeny červeně (úpravou koncentrace HCO_3^- došlo i k přesycení vůči kaolinitu, proto musely být upraveny i koncentrace Al^{3+} . Úprava koncentrace Na^+ byla nutná kvůli zachování nábojové vyvornosti. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi	101

Tab. 28 Fyzikálně-chemické parametry a chemické složení výsledných vod při míšení vod SGW3 a B-SGW3-OX s využitím koncentrací upravených pro míšení vod SGW3 a B-SGW3-ANOX. Upravené hodnoty koncentrace pro modelovou vodu SGW3 jsou vyznačeny červeně. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi	104
Tab. 29 Varianty 1D modelů	109
Tab. 30 Varianty 2D modelů	110
Tab. 31 Časová diskretizace 2D modelů (roky)	110
Tab. 32 Reaktivní fáze.....	113
Tab. 33 Ionovýměnné reakce na povrchu smektitu.....	113
Tab. 34 Zhodnocení výsledků modelu reakčního transportu vzhledem k VUP (vlastnostem, událostem a procesům) pro varianty modelu: SGW2/B-SGW2-OX, SGW2/B-SGW2-ANOX a SGW2/SGW2-PeW/B-SGW2-ANOX	122
Tab. 35 Zhodnocení výsledků modelu reakčního transportu vzhledem k VUP (vlastnostem, událostem a procesům) pro varianty modelu: SGW3/B-SGW3-OX, SGW3/B-SGW3-ANOX a SGW3/SGW3-PeW/B-SGW2-ANOX	123

Seznam použitých zkratk:

1D	Jednodimenzionální model
2D	Dvoudimenzionální model
ADR	Advekčně disperzní rovnice
ANOX	Anoxické podmínky
BaM	Bentonit a Montmorillonit, komerční produkt firmy KERAMOST a.s.
CEC	Kationtová výměnná kapacita (Cation Exchange Capacity)
ČGS	Česká geologická služba
ČVUT	České vysoké učení technické
HÚ VJP a VAO	Hlubinné úložiště vyhořelého jaderného paliva a vysokoaktivních odpadů
HÚ	Hlubinného úložiště
KBS-3H	Skandinávský koncept hlubinného úložiště s horizontálním způsobem ukládání
KBS-3V	Skandinávský koncept hlubinného úložiště s vertikálním způsobem ukládání
LLNL.DAT	Databáze Lawrence Livermore National Laboratory
MU	Masarykova univerzita
ORP	Oxidačně-redukční potenciál
OX	Oxické podmínky
PHAST	Počítačový program pro modelování reaktivního transportu
PHREEQC	Program pro geochemické modelování
PHT3D	Počítačový program pro 3D modelování multikomponentního reaktivního transportu
PVP	Podzemní výzkumné pracoviště
RAO	Radioaktivní odpady
SGW2, SGW3	Reprezentativní podzemní vody
SI	Saturační index
SKB	Svensk Kärnbränslehantering AB (Švédská společnost pro ukládání radioaktivních odpadů)
SÚRAO	Správa úložišť radioaktivních odpadů
ÚJV	ÚJV Řež, a. s.
UOS	Ukládací obalový soubor (pro VJP)
VUP	vlastnosti, události a procesy
VVER	Typ jaderného reaktoru
USGS	U.S. Geological Survey (Americká geologická služba)
ZL	Zadávací list projektu „Výzkumná podpora pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště“

Abstrakt

Závěrečná zpráva tohoto dílčího projektu shrnuje výsledky studie geochemického vývoje HÚ na vybrané lokalitě Kraví hora (Bukov). Studie se pokouší na základě definovaného konceptu a hlavních procesů či jevů v průběhu vývoje HÚ vedoucích k distorbanci geochemických podmínek popsat celkový geochemický vývoj na lokalitě. Jako nástroje používá dílčí geochemické modely, které následně posloužily jako vstup do modelu reakčního transportu, který byl otestován na 1D a následně 2D geometrii. Vstupní data do modelů byla pečlivě vybrána s ohledem na maximální možné využití dat z lokality Kraví hora (PVP Bukov). Výsledky slouží k prvotnímu přiblížení trendů geochemického vývoje v průběhu dlouhodobého hodnocení bezpečnosti (až po 1 mil. let) na této lokalitě s omezeními vyplývajícími z iniciálních předpokladů konceptu studie.

Klíčová slova

geochemický vývoj HÚ, Kraví hora, Bukov, geochemické modelování, reakční transport

Abstract

The final report of this project summarizes the results of the study focusing on the geochemical evolution of DGR in potential Kraví hora (Bukov) locality. The study attempts to describe the overall geochemical evolution on the site based on the defined concept and the main processes or phenomena leading to the disruption of geochemical conditions during the live time of DGR. As tools the study uses several small geochemical models, which subsequently served as an input to the reactive transport model. The reactive transport model was tested for 1D and then for 2D geometry. The input data into the models were carefully selected with respect to the local data from the Kraví hora site (PVP Bukov). The results serve as a first approach to the trends of geochemical evolution within the long-term safety assessment (up to 1 million years) in this site with the limitations deduced from the initial assumptions of the concept.

Keywords

geochemical evolution of DGR, Kraví hora, Bukov, geochemical modelling, reactive transport

1 Úvod

Tato zpráva byla zpracována v rámci projektu SÚRAO „Výzkumná podpora bezpečnostního hodnocení hlubinného úložiště“, který je součástí přípravy hlubinného úložiště radioaktivních odpadů (dále jen HÚ). Cílem projektu je získat vybraná data, modely, argumenty a další informace potřebné pro zhodnocení potenciálních lokalit pro umístění HÚ z hlediska dlouhodobé bezpečnosti. Na základě veřejného zadávacího řízení byla v červenci 2014 uzavřena čtyřletá smlouva s ÚJV Řež, a. s. a jeho subdodavateli: Českou geologickou službou; ČVUT v Praze; Technickou univerzitou v Liberci; Ústavem Geoniky AV ČR, v. v. i.; a společnostmi Arcadis CZ a. s.; Progeo, s. r. o.; Chemcomex Praha, a. s. a Centrum výzkumu Řež s. r. o. o poskytování výzkumné podpory hodnocení dlouhodobé bezpečnosti v následujících oblastech:

- I. Chování VJP a forem RAO, nepřijatelných do přípovrchových úložišť, v prostředí hlubinného úložiště;
- II. Chování ukládacích obalových souborů (UOS) VJP a RAO v prostředí hlubinného úložiště;
- III. Chování tlumících, výplňových a dalších konstrukčních materiálů v prostředí hlubinného úložiště;
- IV. Řešení úložných vrtů a jejich vliv na vlastnosti obklopujícího horninového prostředí;
- V. Chování horninového prostředí;
- VI. Transport radionuklidů z úložiště;
- VII. Další charakteristiky lokalit potenciálně ovlivňující bezpečnost úložiště.

Cílem tohoto dílčího projektu s názvem „Chování horninového prostředí / Příprava geochemického modelu úložiště“ byla prvotní studie geochemického vývoje HÚ na vybrané lokalitě Kraví hora (Bukov), která zahrnuje:

- Celkový koncept řešení, definici hlavních procesů a jevů v průběhu vývoje HÚ vedoucích k disturbanci geochemických podmínek
- Definici vstupních dat a sledovaných parametrů na základě rešerše, archivních dat a expertního posouzení
- Definici modelových parametrů, výpočet dílčích geochemických úloh
- Sestavení a otestování modelu reakčního transportu na definované části úložného prostoru

Cílem této závěrečné zprávy je:

- Popsat celkový koncept řešení studie geochemického vývoje HÚ na vybrané lokalitě Kraví hora, detailně seznámit s výsledky dílčích geochemických modelů a modelu reakčního transportu

2 Popis konceptu a postup řešení

Současný český koncept HÚ VJP a VAO vychází ze švédského konceptu KBS-3 V (SKB 2010) a finského konceptu KBS-3 H (Anttila et al. 2008). Jedná se multibariérový systém, který musí zabezpečit izolaci VJP a VAO od životního prostředí po dobu statisíců let. Bezpečnost celého úložiště je zajištěna systémem inženýrských a přírodních bariér. V případě horizontálního ukládání VJP do velkoprofilových vrtů v podobě tzv. superkontejnerů (Pospíšková et al. 2012) představuje superkontejner ucelený soubor inženýrských bariér a je možné s ním manipulovat jako s celkem. Vlastní ukládací obalový soubor s VJP je v něm uložen v bentonitovém těsnění a soudržnost celku zajišťuje vnější koš z perforované oceli. Superkontejnery jsou v HÚ uloženy v horizontálních ukládacích vrtech a jsou navzájem odděleny bentonitovými distančními bloky. Vlastní ukládací prostory jsou vybudovány ve stabilním geologickém masivu, který tvoří přírodní bariéru, cca 500 m pod povrchem. Pro uložení ostatních RAO, které pochází z vyřazování jaderných elektráren z provozu a ostatních odpadů nepřijatelných do přípovrchových úložišť, je vymezena samostatná sekce ukládacích komor. Tyto odpady pak budou uloženy v betonkontejnerech. Studie geochemického vývoje HÚ se zaměřila zejména na sekci VJP. Sekce ostatních RAO nebyla do modelu zahrnuta. Přestože jsme se v rámci tohoto dílčího projektu snažili maximálně navázat na současný stav řešení dlouhodobé bezpečnosti a projektového řešení HÚ, vycházeli jsme zejména z aktualizace referenčního projektu (ARP 2011).

Studie geochemického vývoje HÚ se zaměřila na vybranou lokalitu Kraví hora (Bukov) a skládala se z několika kroků:

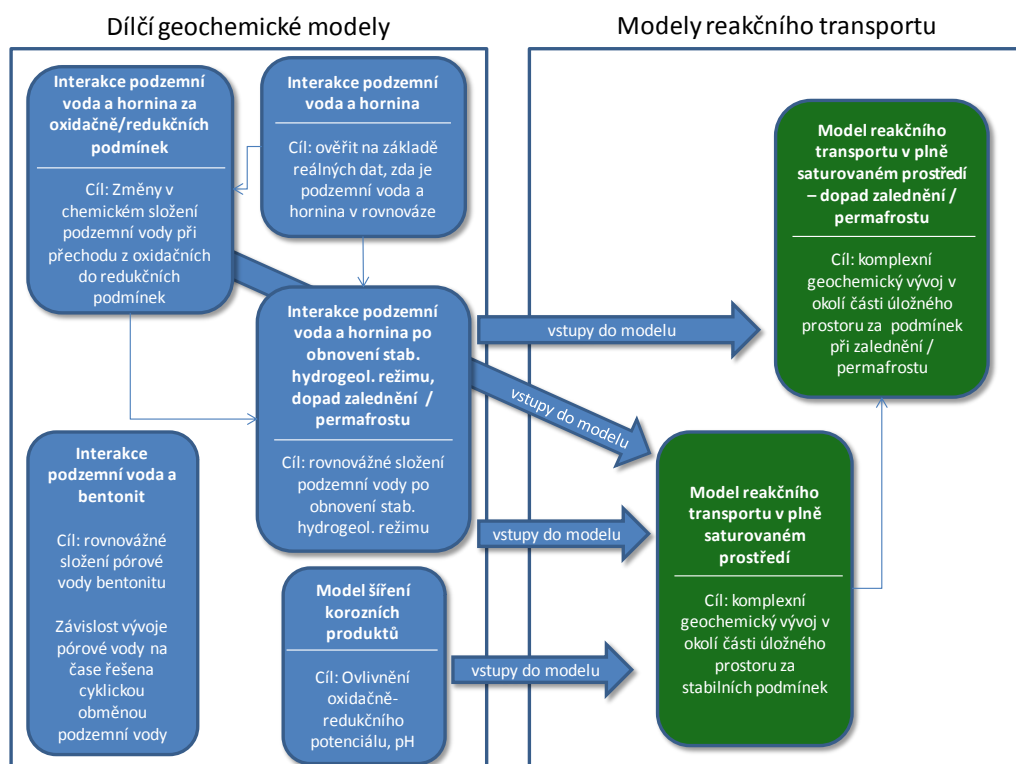
- Nejdříve byl definován celkový koncept řešení, definovaly se hlavní procesy a jevy v průběhu vývoje HÚ vedoucí k disturbanci geochemických podmínek
- Byly definovány vstupní data a sledované parametry na základě rešerše, archivních dat a expertního posouzení. Snažili jsme se maximálně reflektovat data z lokality Kraví hora (Bukov) a použít dostupná data pro české kandidátní materiály (těsnící bentonitový materiál)
- Na základě identifikace hlavních procesů a jevů vedoucích nejen k disturbanci geochemických podmínek byly sestaveny dílčí geochemické modely, které následně sloužily jako vstup do modelu reakčního transportu
- Byl sestaven 1D a 2D model reakčního transportu na definované části úložného prostoru

V průběžné zprávě Červinka et al. (2017) byly definovány hlavní procesy, které mají dopad na geochemické podmínky při hodnocení dlouhodobé bezpečnosti HÚ. Jednalo se zejména o tyto procesy:

- Saturace bentonitové inženýrské bariéry
 - V současnosti nejsou dostupná data pro český koncept, a tudíž se vycházelo z rešeršních prací. Odhad doby do plné saturace je dle literárních dat v širokém rozmezí od několika let po několik tisíc let.
- Spotřeba kyslíku
 - Ukázalo se, že vhodným analogem jsou data ze zatopování starých důlních děl. Zjednodušeně lze říci, že obnovení anoxického až redukčního prostředí probíhá postupně, je poměrně rychlé a dojde k němu v průběhu několika desítek let. Návrat k původním hydrochemickým podmínkám je delší a bude trvat vyšší desítky až první stovky let.

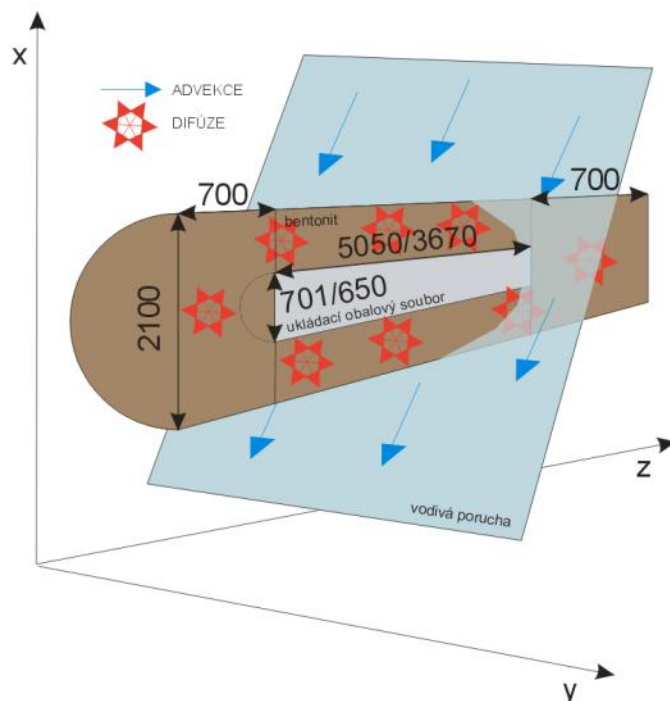
- Tepelná fáze
 - V současnosti není dostupný kompletní výpočet tepelného dimenzování, data byla převzata z dílčích výpočtů a z rešerše. Trvání tepelné fáze, tedy než se teplota na rozhraní bentonit-UOS vrátí k původní teplotě okolí, můžeme odhadnout na desítky tisíc let.
- Vliv korozních produktů
 - Vzhledem ke korozi uhlíkové oceli vnějšího pláště UOS se předpokládají významné změny oxidačně-redukčního potenciálu a mírné změny pH v bentonitové inženýrské bariéře. Vliv a dosah byl modelován v rámci dílčího geochemického modelu.
- Dopad permafrostu
 - Klimatologická studie (Nývtl a Dobrovolný 2015) popisuje dopad permafrostu (zalednění se pro české podmínky neuvažuje), přičemž významné ovlivnění podmínek se předpokládá při přechodu z glaciálního do interglaciálního období. Vliv (naředění podzemních vod) byl modelován v rámci dílčího geochemického modelu a modelu reakčního transportu.

Tyto procesy a jevy byly přeneseny do jednotlivých dílčích geochemických úloh, jejichž výsledky byly následně použity pro model reakčního transportu (Obr. 1).



Obr. 1 Schéma dílčích geochemických úloh a modelů reakčního transportu s ukázkou propojení mezi modely

Model reakčního transportu vycházel z přístupu, kdy je transport počítán pouze v úložném vrtu a jeho těsném okolí (viz Obr. 2). Je tak možné popsat podrobněji jednotlivé děje, nicméně pro popis celé lokality se vychází z předpokladu, že tento výsek je dostatečně reprezentativní a lze ho uplatnit v rámci celé lokality/systému. Pro studii geochemického vývoje HÚ v rámci tohoto dílčího projektu byl tento přístup shledán jako dostatečný. Rovněž pro zjednodušení byl model reakčního transportu počítán v plně saturovaném prostředí bez vlivu tepelné fáze na geochemické a transportní procesy.



Obr. 2 Schematický obrázek části úložného prostoru se superkontejnerem a vodivou poruchou, která protíná ukládací vrt. Na vodivé poruše (puklina) se předpokládá jako dominantní transportní proces advekce, v případě bentonitu je hlavním transportním procesem difúze. Rozměry dle ARP (2011) pro dva odlišné UOS s VJP (VVER 440 a VVER 1000)

2.1 Software

2.1.1 Geochemické modelování

Pro geochemické (reakční) modelování byly použity dva geochemické programy:

- The Geochemist's Workbench® Professional, Release 11 (Bethke a Yeakel 2018), který je tvořen souborem programových modulů, které umožňují základní geochemické a hydrochemické vyhodnocení terénních údajů a analýz, rovnovážné geochemické modelování, výpočet komplexních fázových diagramů, výpočet speciace složek atd.
- Geochemický program PHREEQC, verze 3 (Parkhurst a Appelo 2013). PHREEQC je volně dostupný software vyvinutý Americkou geologickou službou (USGS), pomocí kterého lze provádět výpočty rovnováh ve vodných roztocích, rovnovážné i kinetické vsádkové modelování reagujících systémů a také modelování jednodimensionálního (1D) transportu. Mimo to lze PHREEQC využít např. i pro tzv. inverzní modelování.

V obou případech byla pro modelování použita totožná termodynamická databáze. V programu The Geochemist's Workbench® je to rozšířená databáze označená jako thermo.com.V8.R6+.tdat, která je založena na původní termodynamické databázi Lawrence Livermore National Laboratory thermo.com.V8.R6.230 (Johnson et al. 2000). Termodynamická databáze obsahuje 1769 vodných specií, 1122 minerálů a 93 plynů. Při užití PHREEQC je třeba užít termodynamickou databázi označenou jako LLNL.DAT, která je součástí standardní instalace PHREEQC a je principiálně totožná s termodynamickou databází Geochemist's Workbench thermo.com.V8.R6+.tdat. Databáze je uvedena v Příloha

č. 5. Při aplikaci databáze LLNL.DAT je k popisu aktivitních koeficientů složek roztoku použit tzv. „LLNL aqueous model“ (Parkhurst a Appelo 2013) ve tvaru (2.1.1):

$$\log \gamma_i = \frac{A_\gamma z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i^\circ B_\gamma \sqrt{I}} + \hat{B}I \quad (2.1.1)$$

kde γ_i je aktivitní koeficient, z_i hodnota náboje, a_i° průměr iontu i , I je iontová síla a A_γ , B_γ a \hat{B} jsou teplotně závislé Debyeho-Hückelovy parametry.

2.1.2 Modelování reakčního transportu

Modelování reakčního transportu v 1D a 2D bylo prováděno za pomoci softwaru PHAST verze 3.3 (Parkhurst et al. 2004, 2010), který využívá jako reakční modul aktuální verzi geochemického modelu PHREEQC (Parkhurst a Appelo 2013). Pro zachování konzistence vstupních termodynamických dat byla opět použita stejná termodynamická databáze LLNL.DAT. Pro vizualizaci výstupu 2D modelů byl využit software Model Viewer verze 1.6 (Hsieh a Winston 2002).

3 Vstupní data

Pro geochemické modely a model reakčního transportu byla shromážděna vstupní data týkající se všech součástí studovaného systému (tj. podzemní voda, hostitelská hornina, bentonit). Data byla buď specifická přímo pro lokalitu Kraví hora (Bukov), což se týkalo zejména podzemní vody a hostitelské horniny, nebo se vztahovala k referenčním materiálům, což se týkalo zejména bentonitu. Jednalo se o tato data:

- Geometrie části úložného prostoru
- Základní chemické složení a fyzikálně-chemické parametry podzemních vod
- Stáří a doba setrvání podzemních vod
- Chemické a mineralogické složení hostitelské horniny (matrice a puklinové výplně)
- Hydraulické vlastnosti hornin
- Fyzikálně-chemické vlastnosti bentonitu (kationtově výměnná kapacita, selektivní koeficienty iontové výměny pro kompaktovaný bentonit, specifický povrch apod.)
- Chemické a mineralogické složení bentonitu včetně příměsí (dobře rozpustné soli)
- Transportní vlastnosti kompaktovaného bentonitu
- Hydraulické vlastnosti bentonitu

Podrobný výběr vstupních dat a jejich zhodnocení bylo provedeno velmi podrobně v první průběžné zprávě Červinky et al. (2017). Takto vybraná data bylo nutné upravit pro použití v geochemických modelech a modelu reakčního transportu. To zahrnovalo například u analýz podzemních vod dorovnání jejich nábojové vyrovnanosti nebo úpravu složení tak, aby podzemní vody nebyly přesycené k definovaným minerálním fázím, a tudíž nedocházelo při termodynamickém modelování k srážení těchto fází.

3.1 Vstupní data pro geochemické modely

Podrobný výběr vstupních dat a jejich zhodnocení je možné nalézt v první průběžné zprávě Červinky et al. (2017). Zde uvádíme jen nejpodstatnější vstupní data.

3.1.1 Chemické složení podzemních a pórových vod uvažovaných v geochemickém modelování

Přehled chemického složení podzemních a pórových vod uvažovaných v geochemickém modelování (Tab. 1):

- **SGW2** je syntetická granitická podzemní voda, jejíž fyzikálně-chemické parametry a chemické složení bylo odvozeno od průměrných fyzikálně-chemických parametrů a průměrného chemického složení reálných podzemních vod na Podzemním výzkumném pracovišti Bukov (PVP Bukov) cca 600 m pod povrchem. Svým složením odpovídá podzemním vodám hlubšího oběhu v puklinovém prostředí krystalických hornin Českého masivu, typ Ca-HCO₃. Složení bylo vypočítáno jako průměr 11 analýz (Červinka a Gondolli 2016). Správnost výběru vod byla následně ověřena na větším vzorku 18 analýz.
- **SGW3** je syntetická granitická podzemní voda, jejíž fyzikálně-chemické parametry a chemické složení bylo odvozeno z fyzikálně-chemických parametrů a chemických analýz podzemní vody na dole Rožná ze 22.–24. patra cca 1000 m pod povrchem. Svým složením reprezentuje tato podzemní voda velmi pomalý oběh hlubokých podzemních vod v puklinovém prostředí krystalických hornin Českého masivu, typ Na-HCO₃. Složení bylo vypočítáno jako průměr 5 analýz (Červinka a Gondolli 2016). Správnost výběru vod byla následně ověřena na větším vzorku 18 analýz.
- **B-SGW2-OX** je pórová voda bentonitu BaM, která byla vypočítána pro interakci podzemní vody SGW2 za oxických podmínek (rovnováha s atmosférickým kyslíkem o parciálním tlaku 0,21 atm).
- **B-SGW2-ANOX** je pórová voda bentonitu BaM, která byla vypočítána pro interakci podzemní vody SGW2 za anoxických podmínek (bezokyslíkaté prostředí).
- **B-SGW3-OX** je pórová voda bentonitu BaM, která byla vypočítána pro interakci podzemní vody SGW3 za oxických podmínek (rovnováha s atmosférickým kyslíkem o parciálním tlaku 0,21 atm).
- **B-SGW3-ANOX** je pórová voda bentonitu BaM, která byla vypočítána pro interakci podzemní vody SGW3 za anoxických podmínek (bezokyslíkaté prostředí).

Tab. 1 Výchozí fyzikálně-chemické parametry a chemické složení jednotlivých typů vod, které byly použity pro geochemické modelování. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi.

Parameter	Unit	SGW2	B-SGW2-OX	B-SGW2-ANOX	SGW3	B-SGW3-OX	B-SGW3-ANOX
pH		8.2	8.24	7.87	9.4	8.24	8.13
Eh	mV	236.6	731.6	-212.4	236.6	731.7	-257.3
Temperature	°C	25	25	25	25	25	25
Al ³⁺ *	mol kgw ⁻¹	3.71E-06	6.34E-08	2.76E-08	3.71E-06	6.32E-08	4.96E-08
Ca ²⁺	mol kgw ⁻¹	8.64E-04	5.12E-05	1.76E-04	3.24E-05	5.11E-05	1.64E-04
Cl ⁻	mol kgw ⁻¹	9.31E-05	2.07E-03	2.06E-03	5.28E-04	2.50E-03	2.49E-03
Fe ²⁺ *	mol kgw ⁻¹	1.79E-06	3.60E-12	9.50E-07	1.79E-06	3.60E-12	8.15E-07
HCO ₃ ⁻	mol kgw ⁻¹	2.77E-03	9.68E-04	1.32E-03	2.68E-03	9.65E-04	7.55E-04
K ⁺	mol kgw ⁻¹	5.37E-05	8.80E-04	9.04E-04	1.79E-05	8.87E-04	8.80E-04
Mg ²⁺	mol kgw ⁻¹	3.42E-04	1.18E-03	1.03E-03	4.12E-06	1.19E-03	9.78E-04

NO ₃ ⁻	mol kgw ⁻¹	0.00E+00	3.18E-03	3.16E-03	0.00E+00	3.18E-03	3.16E-03
Na ⁺	mol kgw ⁻¹	8.65E-04	1.01E-02	1.03E-02	3.81E-03	1.02E-02	1.02E-02
SO ₄ ²⁻	mol kgw ⁻¹	2.19E-04	3.59E-03	3.57E-03	1.09E-04	3.48E-03	3.46E-03
SiO ₂ (aq)	mol kgw ⁻¹	5.20E-04	9.67E-05	9.50E-05	4.18E-04	9.67E-05	9.60E-05
Calculated							
H ⁺	mmol kgw ⁻¹	-4.84E-02	-9.92E-03	2.16E-02	-5.02E-01	-9.98E-03	-2.91E-03
Dissolved solids	mg L ⁻¹	298.9	1005	1021	319.5	1012	986
Charge imbalance error		-0.06%	0.14%	-0.16%	-0.16%	-0.18%	0.15%
Water type		Ca-CO3	Na-SO4	Na-SO4	Na-CO3	Na-SO4	Na-SO4
CO ₂ (g)	log fugacity	-2.99	-3.52	-3.01	-4.25	-3.52	-3.51
O ₂ (g)	log fugacity	-34.30	-0.68	-65.98	-29.50	-0.67	-67.98
Goethite	log Q/K	5.69	0.00	0.00	5.49	0.00	0.00
Kaolinite	log Q/K	5.03	-0.10	-0.10	2.22	-0.10	-0.09
Calcite	log Q/K	0.53	-1.27	-0.97	0.12	-1.27	-0.98
Quartz	log Q/K	0.71	-0.03	-0.03	0.49	-0.03	-0.03

Pozn. 1: Složení vod SGW2 a SGW3 vstupující do modelů bylo zredukováno o minoritní složky, jako např. F⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, Li⁺ apod. Naopak ponechány byly ve složení podzemních vod ty rozpuštěné složky, které jsou důležité pro zhodnocení stavu nasycení vod vůči minerálům hostitelské horniny a puklinové výplně (SiO₂(aq), Al³⁺ a Fe²⁺). Koncentrace hliníku a železa mají v analýzách, na základě kterých byly SGW2 a SGW3 navrženy, značný rozptyl hodnot (v případě železa hodnoty v rozmezí několika setin až několika jednotek mg l⁻¹). Zvolení koncentrací Fe²⁺ a Al³⁺ na základě aritmetického průměru se z důvodu tohoto rozptylu nejeví jako správný postup. Proto byly koncentrace složek Al³⁺ a Fe²⁺ v obou vodách zvoleny na základě relevantního odhadu jejich pravděpodobných hodnot, a sice 0,1 mg l⁻¹.

Pozn. 2: Parciální tlaky oxidu uhličitého (log P_{CO2}) byly počítány jako průměry ze všech analýz a pro SGW2 bylo provedeno ověření analýzou plynů z výtoku S1. Pro SGW2 je log P_{CO2} roven -3,00, což odpovídá analýze CO₂ z výtoku S1 s hodnotou P_{CO2} rovno -3,12. Parciální tlak CO₂ je tedy u podzemní vody SGW2 cca 2,8× vyšší než ve vzduchu. V případě SGW3 je určení průměrné hodnoty problematické vzhledem k nekompletním analýzám všech specií uhličitánů při pH > 9,5. Nicméně byla určena hodnota parciálního tlaku P_{CO2} rovna -3,50, což by odpovídalo stejnému parciálnímu tlaku, jakého CO₂ nabývá v atmosféře.

3.1.2 Reprezentativní chemické a mineralogické složení horniny

Reprezentativní mineralogické složení horniny je uvedeno v Tab. 2.

Tab. 2 Odhad procentuálního zastoupení minerálních fází v jednotlivých horninových typech

hornina	minerál	odhad zastoupení %	poznámka
Kompaktní jemnozrnný amfibolit s biotitem	amfibol	42	
	plagioklas	38	

	křemen	11	
	biotit	7	
	akcesorie	1	pyrit, pyrhotin a chalkopyrit, zirkon, monazit, apatit, titanit
	sekund. minerály	1	apatit, titanit, sericit, chlorit, K-živec, kalcit
Migmatizovaná amfibolická rula s biotitem	plagioklas	53	
	amfibol	30	
	křemen	10	
	biotit	4	
	akcesorie	1	granát, apatit, zirkon, ilmenit, pyrit
	sekund. minerály	2	K-živec, albit, chlorit, sericit, prehnit, titanit, kalcit
Stromatitický biotitický migmatit s amfibolem	plagioklas	35	
	biotit	25	
	křemen	20	
	K-živec	12	
	amfibol	5	
	akcesorie	1	zirkon, monazit, apatit, titanit a opakní minerály jako pyrit, pyrhotin, chalkopyrit, pentlandit
	sekund. minerály	2	adulár, chlorit, albit, titanit, sericit

3.1.3 Mineralogická výplň puklin

Mineralogická výplň puklin je uvedena v Tab. 3.

Tab. 3 Četnost minerálů zastížených na puklinách a vrtech v PVP Bukov

	počet výplní		% z celkového počtu puklin	
	chodby	vrty	chodby	vrty
kalcit	408	1389	26	40
chlorit	333	1749	21	50
epidot	24	381	2	11
jílové minerály nerozlišené	57	160	4	5
hematit	40	146	3	4
křemen	43	455	3	13
pyrit	29	3	2	0
živec nerozlišený	28	384	2	11

biotit	4	329	0	9
sulfidy nerozlišené	21	380	1	11
albit	8	92	1	3
celkem dokumentovaných puklin	1551	3477		

3.2 Vstupní data pro modely reakčního transportu

Podrobný výběr vstupních dat a jejich zhodnocení je možné nalézt v první průběžné zprávě Červinka et al. (2017). Zde uvádíme jen nejpodstatnější vstupní data (Tab. 4).

Tab. 4 Základní vstupní data do modelu reakčního transportu

Komponenta	Veličina	Hodnota
Bentonit	Hydraulická vodivost	$1,0 \cdot 10^{-12} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Bentonit	Efektivní porozita	0,382
Bentonit	Tortuozita	0,182
Bentonit	Efektivní difuzivita	$1,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Hornina - puklina	Hydraulická vodivost	$5,0 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Hornina - puklina	Efektivní porozita	0,05
Hornina - puklina	Tortuozita	1
Hornina - puklina	Průtok	$0,79 \text{ l} \cdot \text{rok}^{-1}$

Na základě geochemického modelování a kontroly nasycení modelových vod vůči vybraným minerálním fázím (goethit, kaolinit, kalcit a křemen) při jejich vzájemném mísení bylo připraveno výchozí složení modelových vod, vhodných pro transportní modelování a modelování iontovýměnných reakcí. Podrobnosti uvádí kapitola 4.8. Doporučené složení je uvedeno v Tab. 5.

Tab. 5 Doporučené výchozí fyzikálně-chemické parametry a složení modelových vod pro transportní modelování. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi

Parameter	Unit	SGW2	B-SGW2-OX	B-SGW2-ANOX	SGW3	B-SGW3-OX	B-SGW3-ANOX
pH		8,2	8,24	7,87	9,4	8,24	8,13
Eh	mV	236,6	731,6	-198,5	236,6	731,6	-222,4
Temperature	°C	25	25	25	25	25	25
Al ³⁺	mol kgw ⁻¹	5,680E-08	6,340E-08	2,760E-08	8,600E-07	6,320E-08	4,960E-08
Ca ²⁺	mol kgw ⁻¹	3,840E-04	5,120E-05	1,760E-04	3,000E-06	5,110E-05	1,640E-04
Cl ⁻	mol kgw ⁻¹	9,310E-05	2,070E-03	2,060E-03	5,280E-04	2,500E-03	2,490E-03
Fe ²⁺	mol kgw ⁻¹	3,600E-12	3,600E-12	3,630E-07	5,600E-12	3,600E-12	9,700E-09
HCO ₃ ⁻	mol kgw ⁻¹	1,690E-03	9,680E-04	1,320E-03	2,050E-03	9,650E-04	7,550E-04
K ⁺	mol kgw ⁻¹	5,370E-05	8,800E-04	9,040E-04	1,790E-05	8,870E-04	8,800E-04
Mg ²⁺	mol kgw ⁻¹	3,420E-04	1,180E-03	1,030E-03	4,120E-06	1,190E-03	9,780E-04
NO ₃ ⁻	mol kgw ⁻¹	0,000E+00	3,180E-03	3,160E-03	0,000E+00	3,180E-03	3,160E-03

Na ⁺	mol kgw ⁻¹	7,220E-04	1,007E-02	1,034E-02	3,080E-03	1,030E-02	1,016E-02
SO ₄ ²⁻	mol kgw ⁻¹	2,190E-04	3,590E-03	3,570E-03	1,090E-04	3,480E-03	3,460E-03
SiO ₂ (aq)	mol kgw ⁻¹	1,020E-04	9,670E-05	9,500E-05	1,330E-04	9,670E-05	9,600E-05
Calculated							
H ⁺	mmol kgw ⁻¹	-0,006809	-0,009915	0,02163	-0,32	-0,009994	-0,00287
Dissolved solids	mg L ⁻¹	183,5	1004	1022	243,4	1014	985
Charge imbalance error		0,00%	0,02%	-0,01%	-0,02%	0,21%	-0,01%
Water type		Ca-HCO ₃	Na-SO ₄	Na-SO ₄	Na-HCO ₃	Na-SO ₄	Na-SO ₄
CO ₂ (g)	log fugacity	-3,20	-3,52	-3,01	-4,36	-3,52	-3,51
O ₂ (g)	log fugacity	-34,31	-0,68	-65,05	-29,51	-0,68	-65,62
Goethite	log Q/K	-0,002	-0,005	-0,181	-0,010	-0,005	-1,336
Kaolinite	log Q/K	-0,001	-0,098	-0,098	-0,034	-0,101	-0,095
Calcite	log Q/K	-0,001	-1,268	-0,971	-0,986	-1,270	-0,976
Quartz	log Q/K	0,000	-0,028	-0,028	-0,002	-0,028	-0,028

4 Výstupy dílčích geochemických modelů

4.1 Model pro ověření ekvibrace podzemních vod s okolní horninou

Mineralogické složení hostitelské horniny bylo převzato z Tab. 2 a složení puklinové výplně z Tab. 3. Ze složení hostitelské horniny a puklinové výplně byl posléze sestaven základní soubor minerálů, které byly uvažovány v geochemických modelech a vůči kterým byl studován stav nasycení podzemních vod SGW2 a SGW3. Tyto vybrané relevantní minerály jsou uvedeny v Tab. 6, která obsahuje také jejich označení v termodynamické databázi LLNL.DAT, jejich chemické vzorce, rovnice rozpouštění a logaritmy rovnovážných konstant (log *K*).

Termodynamická data biotitu nejsou dostupná jak v databázi LLNL.DAT, tak ani v dalších relevantních databázích, jako jsou databáze dodávané s programem PHREEQC (Parkhurst a Appelo 2013), nebo např. databáze Thermocdem (Blanc et al. 2012) či Andra Thermo-Chimie (Giffaut et al. 2014). Biotit tedy v modelování v jednotlivých případech buď uvažován nebyl, nebo byl nahrazen příbuzným minerálem – muskovitem.

Tab. 6: Přehled minerálů hostitelské horniny a puklinových výplní uvažovaných v geochemickém modelování. Chemické rovnice a log *K* pocházejí z databáze LLNL.DAT programu PHREEQC

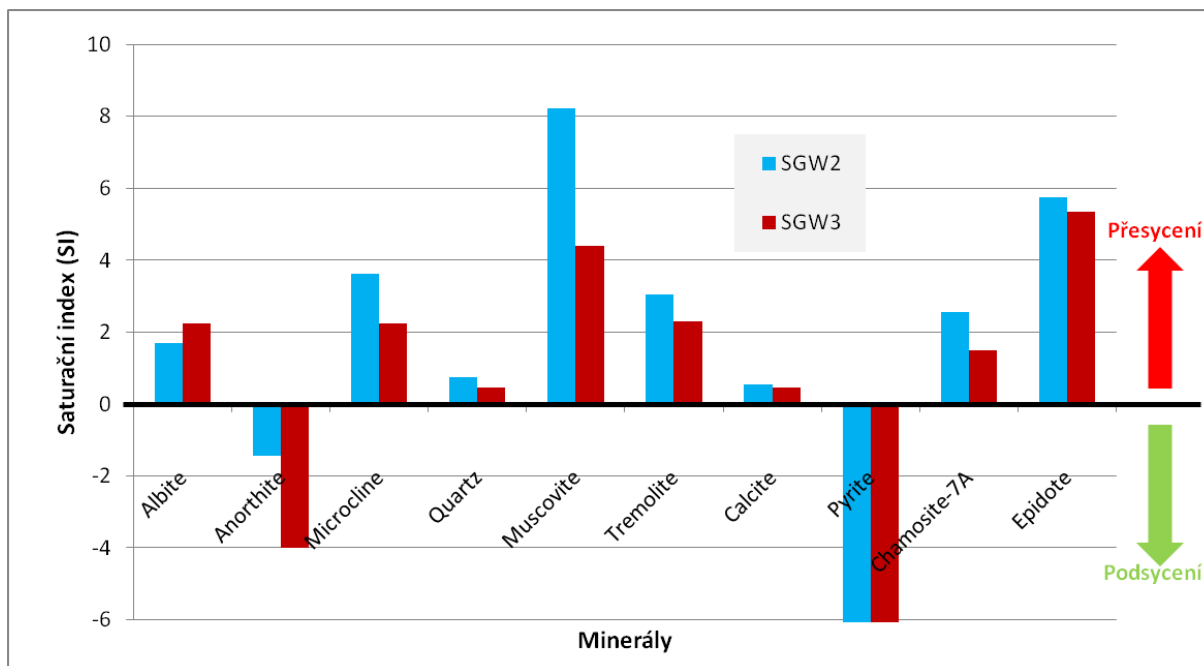
Minerál	Označení v LLNL.DAT	Chemický vzorec a rovnice rozpouštění	log <i>K</i>
Albit (plagioklas)	Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 4 \text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + \text{Na}^+ + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{SiO}_2$	2,76
Anortit (plagioklas)	Anorthite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 8 \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Al}^{3+} + 2 \text{SiO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	26,6
Křemen	Quartz	$\text{SiO}_2 = \text{SiO}_2$	-4,00

Biotit	N/A	$K(Mg,Fe^{2+})_3[AlSi_3O_{10}(OH,F)_2$	N/A
	Muscovite	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 10 H^+ =$ $= K^+ + 3 Al^{3+} + 3 SiO_2 + 6 H_2O$	13,6
Tremolit (amfibol)	Tremolite	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2 + 14 H^+ =$ $= 2 Ca^{2+} + 5 Mg^{2+} + 8 H_2O + 8 SiO_2$	61,2
K-živec	Maximum_ Microcline	$KAlSi_3O_8 + 4 H^+ = Al^{3+} + K^+ + 2 H_2O + 3 SiO_2$	-0,275
Kalcit	Calcite	$CaCO_3 + H^+ = Ca^{2+} + HCO_3^-$	1,85
Pyrit	Pyrite	$FeS_2 + H_2O =$ $= 0.25 H^+ + 0.25 SO_4^{2-} + Fe^{2+} + 1.75 HS^-$	-24,7
Chamosit (chlorit)	Chamosite-7A	$Fe_2Al_2SiO_5(OH)_4 + 10 H^+ =$ $= SiO_2 + 2 Al^{3+} + 2 Fe^{2+} + 7 H_2O$	32,8
Epidot	Epidote	$Ca_2FeAl_2Si_3O_{12}OH + 13 H^+ =$ $= Fe^{3+} + 2 Al^{3+} + 2 Ca^{2+} + 3 SiO_2 + 7 H_2O$	32,9

V první fázi ověření stavu ekvibrace podzemních vod s okolní horninou byly v programu PHREEQC s databází LLNL.DAT prošetřeny saturační indexy (*SI*) relevantních minerálů uvedených v Tab. 6 v podzemních vodách SGW2 a SGW3. Saturační indexy minerálů¹ informují o stavu nasycenosti roztoku vůči daným minerálům. Toto prošetření je z pohledu modelování obecné, jelikož není zapotřebí konstruovat model speciálně buď pro hostitelskou horninu, nebo pro puklinovou výplň. Hodnoty saturačních indexů uvažovaných minerálů z Tab. 6 ve vodách SGW2 a SGW3 o složení uvedeném v Tab. 1 při teplotě 25 °C jsou zachyceny na Obr. 3.

Pro vyhodnocení saturačních indexů hliníkokřemičitanů je mimo jiné zapotřebí znalost vodných koncentrací Si a Al. V této souvislosti je záhodno zmínit, že zatímco koncentrace Si ve vodách SGW2 i SGW3 pocházejí z reálných analýz, tak koncentrace Al byly nastaveny na odhadovanou pravděpodobnou hodnotu 0,1 mg l⁻¹.

¹ Saturační index vyjadřuje stav nasycenosti roztoku vůči danému minerálu a lze jej vypočítat podle vztahu $SI = \log(Q/K)$, kde *Q* je reakční kvocient (někdy také *IAP* – Ion Activity Product) a *K* rovnovážná konstanta rozpouštěcí reakce minerálu. Je-li $SI > 0$, roztok je vůči danému minerálu přesycen (minerál má tendenci se srážet). $SI = 0$ odpovídá stavu nasycení, zatímco hodnoty $SI < 0$ značí podsyacení roztoku (minerál se rozpouští).



Obr. 3: Saturační indexy (SI) uvažovaných minerálů horninového prostředí a puklinových výplní v podzemních vodách SGW2 a SGW3 při teplotě 25 °C

Dále bylo u obou vod nastaveno $p_e = -1,69$, což odpovídá hodnotě oxidačně-redukčního potenciálu $E_h = -100$ mV. Tato hodnota byla pro granitické vody Českého masivu zvolena po konzultaci se SÚRAO i pro modelování rozpustností radionuklidů v práci Havlové et al. (2016). Detailní zdůvodnění volby této hodnoty je obsaženo v uvedené zprávě. Hodnota E_h vodného prostředí má vliv na saturační indexy některých minerálů, především těch, které obsahují železo (např. pyrit nebo chamosit). Hodnoty SI takových minerálů uvedené na Obr. 3 je proto třeba brát jako svázané se zvolenou hodnotou E_h .

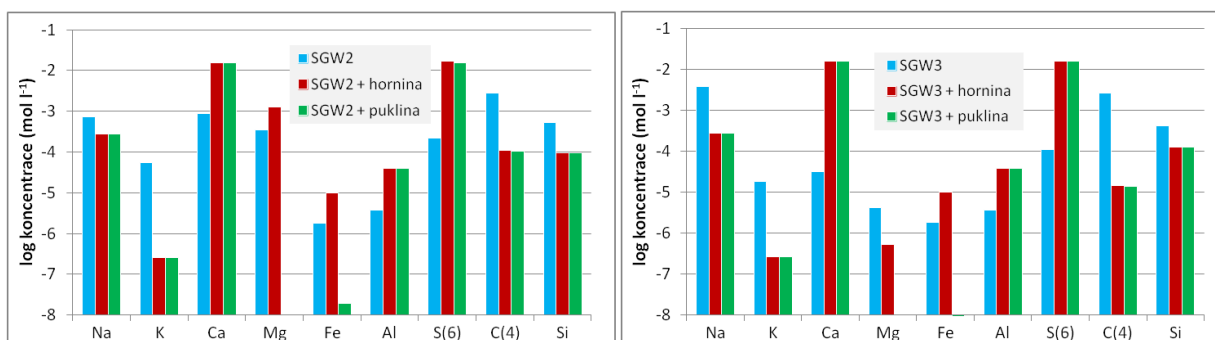
Z Obr. 3 plyne, že obě podzemní vody jsou mírně přesyceny vůči křemenu (quartz) a kalcitu (calcite) a výrazněji přesyceny vůči chamositu (chloritu), tremolitu, epidotu a muskovitu. Poslední jmenovaný však byl do výpočtů zahrnut jen jako analog biotitu, jehož termodynamická data se v databázích nenachází (vysoký saturační index muskovitu může svědčit o tom, že jeho zahrnutí v modelování na základě principu analogu s biotitem není příliš vhodným řešením). Vody SGW2 a SGW3 jsou dále přesyceny vůči K-živci (mikroklinu) a albitu. Vůči anortitu jsou obě vody podsyceny, což znamená, že anortit se v nich za daných podmínek bude mít tendenci rozpouštět. Vůči pyritu jsou podzemní vody za uvažované hodnoty oxidačně-redukčního potenciálu (-100 mV) velmi výrazně podsyceny (saturační indexy jsou výrazně nižší než zvolený rozsah osy y na Obr. 3).

Z výše uvedeného vyplývá, že minerály s nejnižší absolutní hodnotou SI a tím pádem i nejbližší rovnováze s podzemními vodami jsou křemen a kalcit. Naopak živce jsou značně mimo rovnováhu, a to jak ve stavu přesycení (albit a mikroklin), tak i podsycení (anortit). Na tomto jevu se může podílet i nastavovaná koncentrace Al^{3+} ($0,1$ mg l^{-1}).

Vyhodnocení stavu ekvibrace podzemní vody s horninou lze v rámci modelování uskutečnit i jiným způsobem, než skrze studium saturačních indexů minerálů. V principu se jedná o ekvibrace (tj. zrovnovážení) čisté vody se studovanou minerální sestavou odpovídající buď hostitelské hornině, nebo puklinové výplni. Takto získané rovnovážné složení vody lze porovnat se složením uvažovaných vod SGW2 a SGW3.

Tato modelovací úloha byla opět realizována v programu PHREEQC. Čistá „destilovaná“ voda při teplotě 25 °C byla ekvilibrována v případě hostitelské horniny s živci (albitem, anortitem a mikroklinem), křemenem, sádrovcem, tremolitem, kalcitem a pyritem, a v případě puklinové výplně rovněž s živci, křemenem, sádrovcem, kalcitem, pyritem a navíc také chamositem (chloritem). Výchozí množství minerálů byla zvolena v dostatečném přebytku, který zaručoval, že nedojde k jejich úplnému rozpuštění. Pouze v případě pyritu bylo jeho množství kvůli jeho tendenci k úplnému rozpouštění (výrazné podsyčení za daného E_h , viz Obr. 3) zvoleno na hodnotu 1×10^{-5} mol na litr kapalné fáze, která řádově koresponduje s maximální analytickou koncentrací železa z výchozích analýz vzorků vedoucích k návrhu vody SGW2. Při výpočtech bylo fixováno pH výsledného roztoku na příslušném pH dané podzemí vody (8,2 pro SGW2 a 9,4 v případě SGW3). Výsledná složení rovnovážných vod a jejich srovnání se složením reprezentativních vod SGW2 a SGW3 je ilustrováno na Obr. 4.

Z grafů na Obr. 4 lze vyčíst, že alespoň řádově shody mezi danou reprezentativní vodou a vypočítanou rovnovážnou vodou horniny nebo puklinové výplně je dosaženo pouze v případě koncentrací Si, Na a Mg (SGW2 i SGW3). U ostatních složek jsou koncentrace v nižší míře shody. Jelikož je soubor minerálů horninového prostředí a puklinových výplní velmi podobný, jsou i výsledná složení rovnovážných vod (např. „SGW2 + hornina“ a „SGW2 + puklina“, viz Obr. 4) odlišná jen velmi málo.



Obr. 4: Grafické srovnání výchozích vod SGW2 (vlevo) a SGW3 (vpravo) s výslednými vodami plynoucími z ekvilibrace čisté vody s minerálními sestavami horninového prostředí a puklinové výplně

Vyhodnocení stavu ekvilibrace podzemních vod s minerály hostitelské horniny a puklinových výplní bylo provedeno dvěma způsoby, a to prošetřením stavu nasycení podzemních vod vůči daným minerálům, a také výpočtem složení vody, která je v termodynamické rovnováze s minerálními sestavami horninového a puklinového prostředí. Bylo zjištěno, že vody SGW2 a SGW3 jsou vůči mnohým přítomným minerálům přesycené, což ale z důvodů kinetických bariér geochemických procesů není překvapivé (geochemické reakce, kterých se účastní i minerály, jsou zpravidla dlouhodobé procesy, které vyžadují pro případné dosažení rovnováhy jednotky, desítky, nebo i více let. V případě hlinitokřemičitanů může být jejich zjištěná nenasycenost dána také skutečností, že koncentrace (potažmo aktivita) iontů Al^{3+} byla ve vodách kvůli jejich problematickým analytickým koncentracím (téměř všechny analýzy pod mezí detekce $<0,02 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) pouze odhadnuta.

4.2 Model chemického složení bentonitové pórové vody

Modelování bentonitové pórové vody je netriviální geochemickou problematikou, která byla dříve studována např. Červinkou a Hanulákovou (2013) nebo Červinkou a Gondolli (2015). Ze zahraniční literatury lze zmínit např. práce Bradburyho a Baeyense (2002), Wersina (2003), Wersina et al. (2004) nebo Curtiho (2011).

Modelování pórové vody bentonitu je obecně založeno na ekvilibraci výchozí podzemní vody s minerály obsaženými v daném typu bentonitu, přičemž v modelu je zahrnut také proces kationtové výměny v mezivrstvě jílových minerálů. Z geochemického pohledu je tedy složení bentonitové pórové vody ovlivněno především mineralogickým složením bentonitu, složením kapalné fáze (okolní podzemní voda), složením plynné fáze (zejména parciální tlaky CO_2 a O_2), kompakcí bentonitu a rychlostí difúze látek rozpuštěných v podzemní vodě skrz bentonit (Červinka a Gondolli 2015).

V rámci tohoto projektu byl sestaven rovnovážný geochemický model pórové vody bentonitu BaM v programu PHREEQC, verze 3 (Parkhurst a Appelo 2013), s využitím termodynamické databáze LLNL.DAT. Model byl vyvinut podle vzoru, kterým byl model pórové vody navržený v práci Červinky a Gondolli (2015). Na jejich model lze pohlížet jako na modifikaci dobře zavedeného modelu autorů Bradburyho a Baeyense (2002). Vytvořeným modelem bylo v této práci vypočítáno výsledné složení bentonitové pórové vody pro případy, kdy je výchozí podzemní vodou jak SGW2, tak i SGW3 (viz Tab. 1).

Modelování pórové vody bentonitu BaM je potřebné také v souběžně probíhajícím projektu SÚRAO „Chování UOS pro VJP a RAO/Korozní produkty“. Aby bylo dosaženo konzistence mezi oběma projekty ve smyslu vstupních dat, aplikovaných modelů a jejich výsledků, bude geochemický model pórové vody vytvořený v rámci této práce použit také v uvedeném projektu. Z toho důvodu byly výpočty pórové vody provedeny v programu PHREEQC jak s aplikací databáze LLNL.DAT, tak s aplikací databáze Thermocem (Blanc et al. 2012), která byla pro modelování zvolena právě v projektu „Korozní produkty“ (Gondolli et al. 2016).

Před samotným vytvořením modelu složení pórové vody bentonitu BaM s výchozími vodami SGW2 a SGW3 byly v rámci této práce nejprve v programu PHREEQC sestaveny dříve zmíněné modely pórové vody podle Bradburyho a Baeyense (2002) a Červinky a Gondolli (2015). Sestavené modely byly následně testovány porovnáním dosažených výsledků s výsledky uvedenými v příslušné literatuře. Proces tvorby těchto dvou testovacích modelů a jejich ověření bylo detailně popsáno v předchozí průběžné zprávě Červinky et al. 2017. V obou případech bylo vytvořenými modely dosaženo velmi dobré shody s originálními výsledky Bradburyho a Baeyense (2002), resp. Červinky a Gondolli (2015), samozřejmě v mezích, které jsou dány rozdílnými použitými výpočetními kódy a databázemi.

Po úspěšném ověření modelu konfrontací s literárními výsledky bylo přistoupeno k jeho modifikaci tak, aby byly konkrétně zohledněny parametry a podmínky námi studovaného systému obsahujícího bentonit BaM a podzemní vodu SGW2, nebo SGW3. Následně bylo provedeno modelování pórové vody bentonitu BaM za různých podmínek jakožto jednoho z významných dílčích cílů tohoto projektu. Výsledná složení modelových pórových vod již byla publikována ve zprávě Červinky et al. (2017). Jelikož byly poté ještě některé modelové aspekty a parametry v rámci řešitelského kolektivu upraveny a přehodnoceny, jsou v následujících sekcích tyto parametry, aspekty a na nich založené výsledky uvedeny znovu a v aktualizované podobě.

4.2.1 Vytvoření geochemického modelu pórové vody bentonitu BaM

Geochemický model s použitím PHREEQC

Model chemického složení pórové vody bentonitu BaM byl v rámci této práce sestaven v programu PHREEQC, verze 3, přesně podle předlohy, kterou byl rovnovážně termodynamický model popsán v práci Červinky a Gondolli (2015), jehož charakteristiky byly popsány již ve dřívější zprávě Červinky et al. (2017). Některé z důležitých parametrů ovlivňujících výsledné složení bentonitové pórové vody jsou s ohledem na konkrétní studovaný systém bentonit BaM + podzemní voda (SGW2 nebo SGW3) v následujících odstavcích rozebrány podrobněji, jelikož byly tyto parametry dále použity jako vstupní data do vyvinutého geochemického modelu.

Složení a další vlastnosti výchozích podzemních vod SGW2 a SGW3

Podzemní vody SGW2 a SGW3, které byly v geochemickém modelu bentonitové pórové vody použity jako výchozí kapalné fáze, byly již popsány v části 3.1 a jejich chemické složení a další parametry jsou uvedeny v Tab. 1. Ve vytvořeném modelu byla případná nábojová nevyrovnanost vod dorovnána vždy změnou koncentrace Na^+ .

Mineralogické složení bentonitu BaM a inventář dobře rozpustných solí

Mineralogické složení bentonitu BaM včetně obsahu dobře rozpustných solí je uvedeno v Tab. 7. Mineralogické složení bylo stanoveno semikvantitativní rentgenovou práškovou difrakcí (Červinka a Gondolli 2015). V geochemickém modelu byly jako minerály v rovnováze s pórovou vodou uvažovány křemen, CaMg-siderit, dobře rozpustné soli z Tab. 7, a dále také sekundární minerály kalcit (CaCO_3), dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), goethit ($\text{FeO}(\text{OH})$) a kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Kaolinit v modelu řídí koncentraci rozpuštěného hliníku, zatímco koncentrace železa je řízena rovnováhou mezi CaMg-sideritem a goethitem. Rozpouštění či srážení bentonitových minerálů anatasu a smektitu se v modelu neuvažovalo; uvažovala se však kationtová výměna na smektitu, která je popsána v následujícím odstavci.

Tab. 7: Mineralogické složení bentonitu BaM a obsah dobře rozpustných solí (přejato z Červinka a Gondolli (2015)). Symbol M značí molární hmotnost. Přesný chemický vzorec smektitu nebyl specifikován

Minerál	Chemický vzorec	M (g mol ⁻¹)	Hmotnostní zlomek
Smektit	N/A	N/A	0,87770
Křemen	SiO_2	60,08	0,05251
Anatas	TiO_2	79,88	0,03870
CaMg-siderit	$\text{Ca}_{0,1}\text{Mg}_{0,33}\text{Fe}_{0,57}\text{CO}_3$	103,86	0,03108
<i>Dobře rozpustné soli:</i>			
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	148,315	6×10^{-5}
NaHCO_3	NaHCO_3	84,007	0,00240
Sádrovec	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	172,17	0,00015
Halit	NaCl	58,35	3×10^{-5}

Kationtová výměnná kapacita a obsazení kationtů pro bentonit BaM

Výsledky kationtové výměnné kapacity (CEC) a obsazení kationtů na výměnných místech pro bentonit BaM byly převzaty ze zprávy Červinky a Gondolli (2015) a jsou shrnuty v Tab. 8. Tyto parametry byly dále použity jako vstupní data do geochemického modelu bentonitové pórové vody. Koeficienty selektivity ($\log K$) kationtově výměnných reakcí na smektitu byly použity ty, které jsou součástí standardní databáze PHREEQC.DAT programu PHREEQC a jsou shrnuty v Tab. 9. Pro popis kationtově výměnných reakcí je zde použita tzv. Gainesova-Thomasova konvence (Gaines a Thomas 1953; Parkhurst a Appelo 2013).

Tab. 8: Kationtová výměnná kapacita (CEC), obsazení kationtů a ekvivalentní frakce (β) pro bentonit BaM

Kationt	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	CEC
meq·100g ⁻¹	3,9	3,4	11,7	35,7	54,7
β	0,072	0,063	0,213	0,652	1,000

Porozita kompaktovaného bentonitu a poměr pevné ke kapalné fázi

Důležitým parametrem geochemického modelu je také poměr pevné ke kapalné fázi (hmotnost bentonitu k objemu pórové vody), jelikož reprezentuje porozitu bentonitu a také množství pórové vody dostupné pro geochemické reakce (voda také může být v prostoru mezi vrstvami jílových minerálů, kde je pro geochemické reakce nedostupná). Pro geochemický model pórové vody byla v této práci zvolena porozita kompaktovaného bentonitu 41,5 %, což při uvážení hustoty suchého kompaktovaného bentonitu 1600 kg m⁻³ vede k poměru pevné ke kapalné fázi o hodnotě 3,86 kg l⁻¹. V programu PHREEQC byl při výpočtech vždy volen objem vodné fáze 1 litr a z daného poměru pevné ke kapalné fázi bylo následně určeno množství bentonitu, respektive jeho minerálů, dobře rozpustných solí apod.

Kód geochemického modelu pórové vody bentonitu BaM sestavený v programu PHREEQC, verzi 3, je odevzdán s touto zprávou ve formě elektronické přílohy. Přehledně jsou parametry modelu shrnuty v Tab. 9.

Tab. 9: Parametry geochemického modelu pórové vody bentonitu BaM

Parametry geochemického modelu pórové vody bentonitu BaM			
Hustota suchého kompaktovaného bentonitu	1600 kg m ⁻³		
Porozita	0,415		
Poměr pevné ke kapalné fázi	3,86 kg l ⁻¹		
Teplota	25 °C		
Minerály	Hmotn. %	Kationtově výměnné reakce	log K
Smektit	87,770	Na ⁺ + X ⁻ = NaX	0,000
Křemen	5,251	K ⁺ + X ⁻ = KX	0,700
CaMg-siderit	3,108	Ca ²⁺ + 2 X ⁻ = CaX ₂	0,800
Kalcit	-	Mg ²⁺ + 2 X ⁻ = MgX ₂	0,602

Dolomit	-			
Goethit	-			
Kaolinit	-			
Dobře rozpustné soli	mmol kg⁻¹	Ekvivalentní frakce (β)		meq kg⁻¹
Mg(NO ₃) ₂	0,41	NaX	0,072	39
NaHCO ₃	40,0	KX	0,063	34
Sádrovec	0,87	CaX ₂	0,213	117
Halit	0,51	MgX ₂	0,652	357
		CEC		547

4.2.2 Výsledky modelování složení pórové vody bentonitu BaM

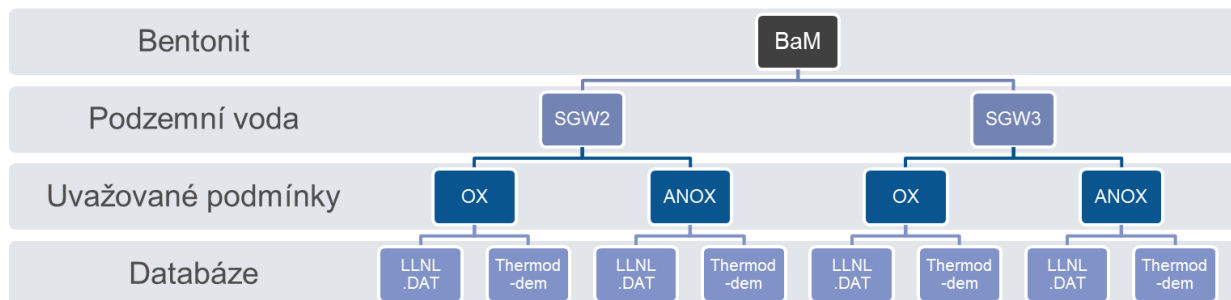
V rámci modelování bylo vypočítáno mnoho verzí chemického složení pórové vody bentonitu BaM s ohledem na uvažované podmínky, výchozí podzemní vody a použité termodynamické databáze.

Pórové vody byly vypočítány pro výchozí podzemní vody SGW2 i SGW3. Pro obě výchozí podzemní vody byly vypočítány bentonitové pórové vody pro dva případy podmínek:

- oxické podmínky (rovnováha s plynnými CO₂ a O₂ za atmosférických podmínek; značeno „OX“): $\log P_{\text{CO}_2} = -3,50$ atm; $\log P_{\text{O}_2} = -0,68$ atm;
- anoxické podmínky (značeno „ANOX“): $\log P_{\text{CO}_2} = -3,00$ (SGW2) a $-3,50$ atm (SGW3); $P_{\text{O}_2} = 0$ atm.

Každý z výše uvedených výpočtů byl navíc proveden jak s termodynamickou databází LLNL.DAT, využívanou v tomto projektu, tak s databází Thermodem (Blanc et al. 2012), která je pro modelování používána také v rámci projektu „Chování UOS pro VJP a RAO/Korozní produkty“ (Gondolli et al. 2018). Celkově tedy bylo vygenerováno 8 různých složení pórových vod bentonitu BaM, jak je schematicky ilustrováno na Obr. 5. Pro účely ZL Geochemie jsou v této zprávě prezentovány a aplikovány pouze bentonitové vody predikované s využitím databáze LLNL.DAT.

Výsledným modelovaným pórovým vodám bylo pro větší přehlednost přiřazeno označení v obecném tvaru „B-podzemní voda-podmínky“, kde „B“ značí, že se jedná o bentonitovou vodu, „podzemní voda“ vyjadřuje, která výchozí podzemní voda byla použita (SGW2 nebo SGW3), a „podmínky“ informují o tom, zdali se jedná o vodu oxickou (OX), nebo anoxickou (ANOX). Tak například bentonitová pórová voda založená na podzemní vodě SGW2 za anoxických podmínek ponese v tomto duchu označení „B-SGW2-ANOX“.

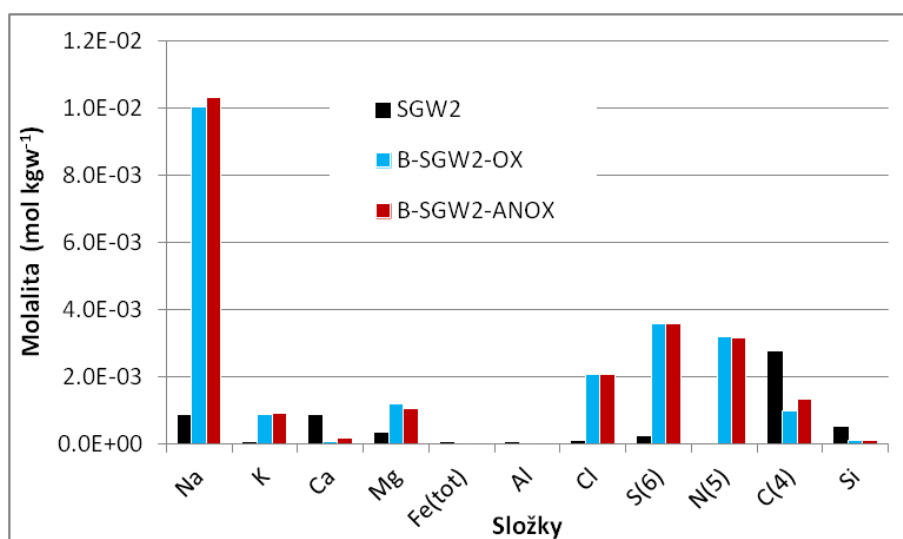


Obr. 5: Schematická ilustrace jednotlivých verzí predikovaných složení pórových vod s ohledem na výchozí podzemní vody, uvažované podmínky a aplikované termodynamické databáze (v této práci uvažována pouze databáze LLNL.DAT)

Výsledné bentonitové pórové vody založené na výchozí vodě SGW2

Výsledná složení modelovaných pórových vod bentonitu BaM s výchozí podzemní vodou SGW2 pro oxické i anoxické podmínky jsou obsahem Tab. 10. Koncentrace rozpuštěnců jsou pak pro jednotlivé podmínky a použité databáze graficky srovnány na Obr. 6.

Mezi hlavní rozdíly mezi výslednými pórovými vodami za oxických a anoxických podmínek patří (přirozeně kromě příslušných hodnot E_h) pokles pH oproti výchozí hodnotě v případě vod anoxických a nárůst v případě vod oxických. Ze srovnání složení bentonitových vod a výchozí podzemní SGW2 je patrné, že bentonitové vody jsou bohatší na Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , chloridy nebo sírany.



Obr. 6: Výsledná predikovaná složení pórové vody bentonitu BaM s výchozí podzemní vodou SGW2 za oxických i anoxických podmínek ve srovnání se složením výchozí vody

Tab. 10: Výsledná predikovaná chemická složení pórové vody bentonitu BaM a složení iontoměniče pro výchozí podzemní vodu SGW2. „Poměr S/L“ značí poměr pevné ke kapalné fázi. Složení a parametry bentonitových vod jsou totožné s těmi, které již byly pro přehlednost uvedeny dříve v textu (Tab. 1)

Podmínky	Oxické (OX)	Anoxické (ANOX)
Databáze	LLNL.DAT	LLNL.DAT
Identifikátor	SGW2 výchozí	B-SGW2-ANOX
Poměr S/L	kg l ⁻¹	3.86

log P_{CO_2}	atm	-2.98	-3.50	-3.00
log P_{O_2}	atm		-0.68	-65.98
T	°C	25	25	25
Iont. síla	mol l ⁻¹	4.54E-03	1.68E-02	1.70E-02
pH		8.20	8.24	7.87
E_h	mV	236.64	731.59	-212.36
Koncentrace	mol kgw ⁻¹			
Na		8.65E-04	1.01E-02	1.03E-02
K		5.37E-05	8.80E-04	9.04E-04
Ca		8.64E-04	5.12E-05	1.76E-04
Mg		3.42E-04	1.18E-03	1.03E-03
Fe_{tot}		1.79E-06	3.60E-12	9.50E-07
Al		3.71E-06	6.34E-08	2.76E-08
Cl		9.31E-05	2.07E-03	2.06E-03
S(6)		2.19E-04	3.59E-03	3.57E-03
N(5)		0.00E+00	3.18E-03	3.16E-03
C(4)		2.77E-03	9.68E-04	1.32E-03
Si		5.20E-04	9.67E-05	9.50E-05
Složení iontoměniče	mol kgw ⁻¹			
NaX		0.150	0.297	0.297
KX		0.131	0.130	0.130
CaX₂		0.226	0.059	0.191
MgX₂		0.688	0.782	0.650

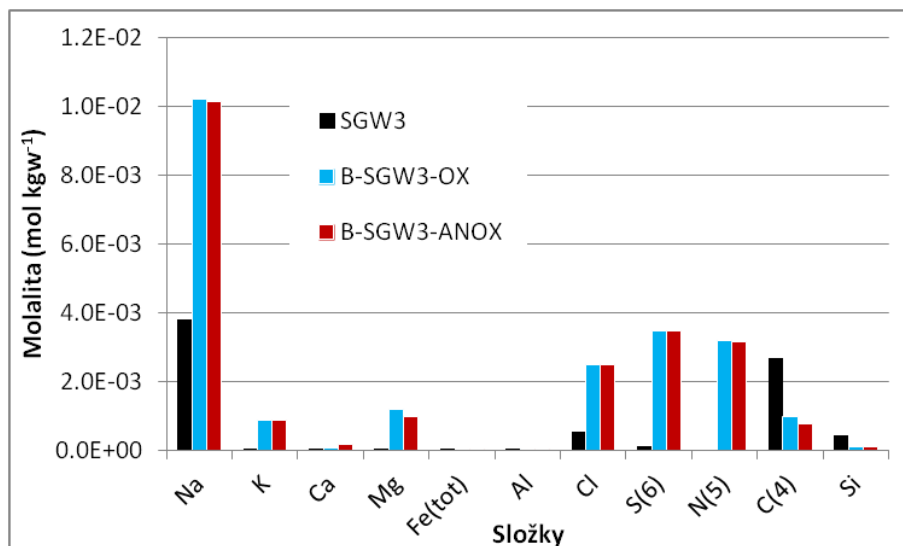
Výsledné bentonitové pórové vody založené na výchozí vodě SGW3

Výsledná chemická složení pórových vod bentonitu BaM s výchozí podzemní vodou SGW3 pro oxické i anoxické podmínky jsou obsahem Tab. 11. Koncentrace hlavních rozpuštěnců jsou pak pro jednotlivé podmínky a použité databáze opět graficky srovnány na Obr. 7. pH výsledných predikovaných pórových vod je vždy nižší než hodnota pH výchozí podzemní vody SGW3 (pH = 9,4).

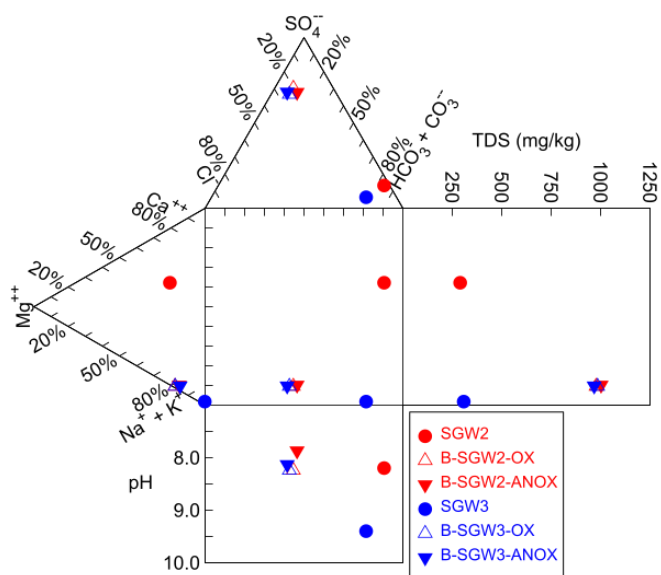
Srovnání Obr. 6 a Obr. 7 vede k závěru, že koncentrace hlavních složek a také pH výsledných pórových vod jsou u SGW2 i SGW3 velmi podobné – výsledné složení pórové vody je tedy řízeno především efekty kationtové výměny a rozpouštění/srážení pevných látek než složením výchozí podzemní vody. Toto je ilustrováno také v Durovově a Piperově diagramu na Obr. 8, resp. Obr. 9. Výsledné modelové pórové vody mají oproti výchozím podzemním vodám vždy vyšší koncentraci Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ a NO₃⁻. Anionty NO₃⁻ jsou důsledkem rozpouštění soli Mg(NO₃)₂ obsažené v primární mineralogii bentonitu. Zvýšené koncentrace chloridů jsou zase způsobeny rozpouštěním NaCl. Koncentrace HCO₃⁻ a SiO₂(aq) jsou naopak vždy nižší než ve výchozích vodách.

Tab. 11: Výsledná predikovaná chemická složení pórové vody bentonitu BaM a složení iontoměniče pro výchozí podzemní vodu SGW3. „Poměr S/L“ značí poměr pevné ke kapalné fázi. Složení a parametry bentonitových vod jsou totožné s těmi, které již byly pro přehlednost uvedeny dříve v textu (Tab. 1)

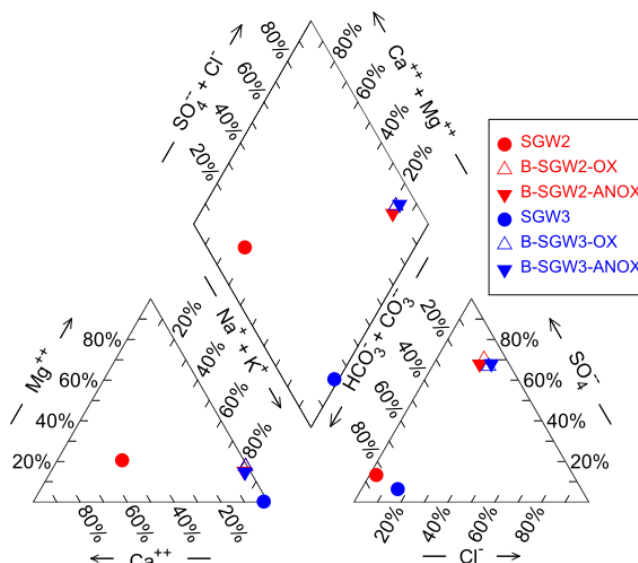
Podmínky		Oxické (OX)	Anoxické (ANOX)
Databáze		LLNL.DAT	LLNL.DAT
Identifikátor		SGW3 výchozí	B-SGW3-OX
Poměr S/L	kg l ⁻¹	3.86	3.86
log P _{CO2}	atm	-4.23	-3.50
log P _{O2}	atm	-29.50	-0.68
T	°C	25.00	25.00
Iont. síla	mol l ⁻¹	4.30E-03	1.69E-02
pH		9.40	8.24
E _h	mV	236.64	731.70
Koncentrace		mol kgw ⁻¹	
Na		3.81E-03	1.02E-02
K		1.79E-05	8.87E-04
Ca		3.24E-05	5.11E-05
Mg		4.12E-06	1.19E-03
Fe _{tot}		1.79E-06	3.60E-12
Al		3.71E-06	6.32E-08
Cl		5.28E-04	2.50E-03
S(6)		1.09E-04	3.48E-03
N(5)		0.00E+00	3.18E-03
C(4)		2.68E-03	9.65E-04
Si		4.18E-04	9.67E-05
Složení iontoměniče		mol kgw ⁻¹	
NaX		0.150	0.300
KX		0.131	0.130
CaX ₂		0.226	0.058
MgX ₂		0.688	0.782



Obr. 7: Výsledná predikovaná složení pórové vody bentonitu BaM s výchozí podzemní vodou SGW3 za oxických i anoxických podmínek ve srovnání se složením výchozí vody



Obr. 8: Durovův diagram srovnávající výchozí podzemní a vypočítané pórové vody (výsledky odpovídají aplikaci databáze LLNL.DAT)



Obr. 9: Piperův diagram srovnávající výchozí podzemní a vypočítané pórové vody (výsledky odpovídají aplikaci databáze LLNL.DAT)

4.3 Ověření vývoje podzemních vod za oxidačně-redukčních podmínek

Pro odhad vývoje podmínek pro různé režimy budování a provozu hlubinného úložiště se vycházelo z konkrétních fyzikálně-chemických parametrů a chemického složení reálných podzemních vod zájmové lokality Kraví hora (PVP Bukov).

Na základě vyhodnocení rozsáhlé databáze dat z pravidelného monitoringu důlních vod DIAMO, s. p., o. z. GEAM pro oblast ložiska uranových rud Rožná a vlastního vzorkování podzemních vod, které se uskutečnilo v rámci projektu, bylo vybráno následujících 9 vzorků jako typických představitelů podzemních bod horninového prostředí pro podzemní vody mělkého oběhu z lokality Kraví hora / PVP Bukov (vzorky označeny jako BK) a podzemní vody hlubšího oběhu z ložiska Rožná (vzorky označeny BR).

Fyzikálně-chemické parametry a chemické složení vybraných podzemních vod je uvedeno v Tab. 12 a jejich charakteristika a horninové prostředí jsou uvedeny v Tab. 13. Přřazení k jednotlivým typům vod z hlediska jejich ovlivnění hornickou činností a technickými pracemi bylo provedeno na základě srovnání jednotlivých typů vod s podzemními vodami dlouhodobě monitorovanými podnikem DIAMO, s. p., o. z. GEAM a s databázemi řešitelů projektu. Detailní vyhodnocení bylo provedeno v rámci průběžné zprávy a samostatného dokumentu s vyhodnocením vývoje důlních vod na ložisku Rožná (Červinka et al. 2017, Zeman 2016, 2017).

Tab. 12 Fyzikálně-chemické parametry a chemické složení typických představitelů podzemních vod zájmové lokality. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi.

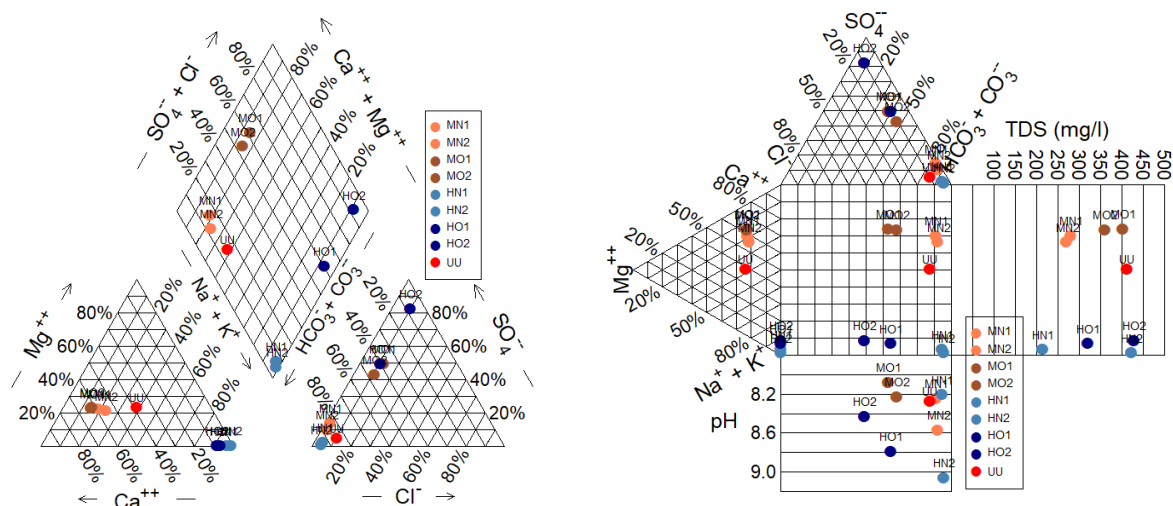
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sample ID		MN1	MN2	MO1	MO2	HN1	HN2	HO1	HO2	UU
No.		BK15	BK18	BK07	BK15	BR29	BR01	BR13	BR25	BK19
Level		12	12	12	12	18	24	20	14	12
Date		3/5/2014	5/27/2014	11/22/2016	11/22/2016	3/22/2016	8/25/2015	11/23/2015	2/22/2016	5/24/2016
pH		8.25	8.57	8.08	8.23	8.21	9.06	8.79	8.43	8.28
Temperature	°C	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Ca ²⁺	mg/l	36.58	33.57	63.68	55.83	1.66	1.03	5.29	9.59	40.14
Mg ²⁺	mg/l	8.51	7.76	13.93	12.8	0.01	0.14	0.04	0.15	14.84
Na ⁺	mg/l	12.3	14.74	15.82	13.96	57.47	116.5	86.62	121.7	44.01
K ⁺	mg/l	2.14	2.46	2.86	2.48	0.19	0.91	0.48	1.07	3.26
HCO ₃ ⁻	mg/l	158.7	155.6	122	128.1	122	265.4	91.5	27.5	262.4
SO ₄ ²⁻	mg/l	20.75	13.89	124.3	92.82	2.25	2.05	89.33	227.5	11.53
Cl ⁻	mg/l	2.506	2.92	23.11	17.38	3.22	6.64	14.09	19.78	18.41
SiO ₂ (aq)	mg/l	31.6	33.5	31.1	31.2	12.8	13.8	19.6	14.7	11.3
F ⁻	mg/l	0.2859	0.304	0.163	0.171	9.204	8.246	7.16	0.328	0.471
Fe ²⁺	ug/l	60	123.3	29.8	24.8	11.1	37.5	131.7	40.4	260.5
Mn ²⁺	ug/l	14	24	< 5	19	< 5	< 5	< 5	6	88
Al ³⁺	ug/l	< 10	< 10	< 10	20	12	41	48	11	< 10
Li ⁺	ug/l	22.2	19.9	24.3	23.6	1.8	14.8	3.1	9.1	6.3
H ₂ AsO ₃ ⁻	ug/l (as As)	< 0.8338	< 0.8338	6.003	2.668	2.001	1.334	1.334	< 0.8338	1.167
Zn ²⁺	ug/l	26	9	11	98	< 5	10	< 5	12	11

Rb ⁺	ug/l	1.55	2.64	2.72	2.26	0.6	2.85	1.41	2.66	5.8
Sr ²⁺	ug/l	144.4	132.7	218.5	189.2	16.65	41.33	53.01	163.4	473.7
Ba ²⁺	ug/l	112.5	55.6	206.9	185.3	0.8	143.8	6	80.1	267.9
MoO ₄ ²⁻	ug/l (as Mo)	< 0.8335	< 0.8335	5.335	3.501	< 0.8335	5.501	11.84	4.501	1.667
Calculated										
H ⁺	mmol/kg	-0.04101	-0.1229	-0.01526	-0.04499	-0.001403	-0.3251	-0.09387	-0.01949	-0.07171
Dissolved solids	mg/l	279	270.9	402.6	360.7	214.1	421	320.4	428.4	412.3
Charge imbalance error		-0.55%	-0.56%	-1.73%	-0.59%	-0.62%	-1.71%	-2.08%	0.35%	0.93%
CO ₂ (g)	log fugacity	-3.08	-3.41	-3.03	-3.16	-3.14	-3.68	-3.86	-4.02	-2.90
Electrical conductivity	uS/cm	290.5	276.4	506.8	441.5	242.2	478	429.8	638.8	470
Water type		Ca-HCO3	Ca-HCO3	Ca-SO4	Ca-HCO3	Na-HCO3	Na-HCO3	Na-SO4	Na-SO4	Na-HCO3
Calcite	log Q/K	0.57	0.83	0.47	0.59	-0.88	-0.08	-0.01	-0.67	0.82
Goethite	log Q/K									
Kaolinite	log Q/K				3.54	2.39	1.70	2.74	1.95	
Quartz	log Q/K	0.71	0.72	0.70	0.70	0.31	0.29	0.47	0.37	0.26
Pyrite	log Q/K									

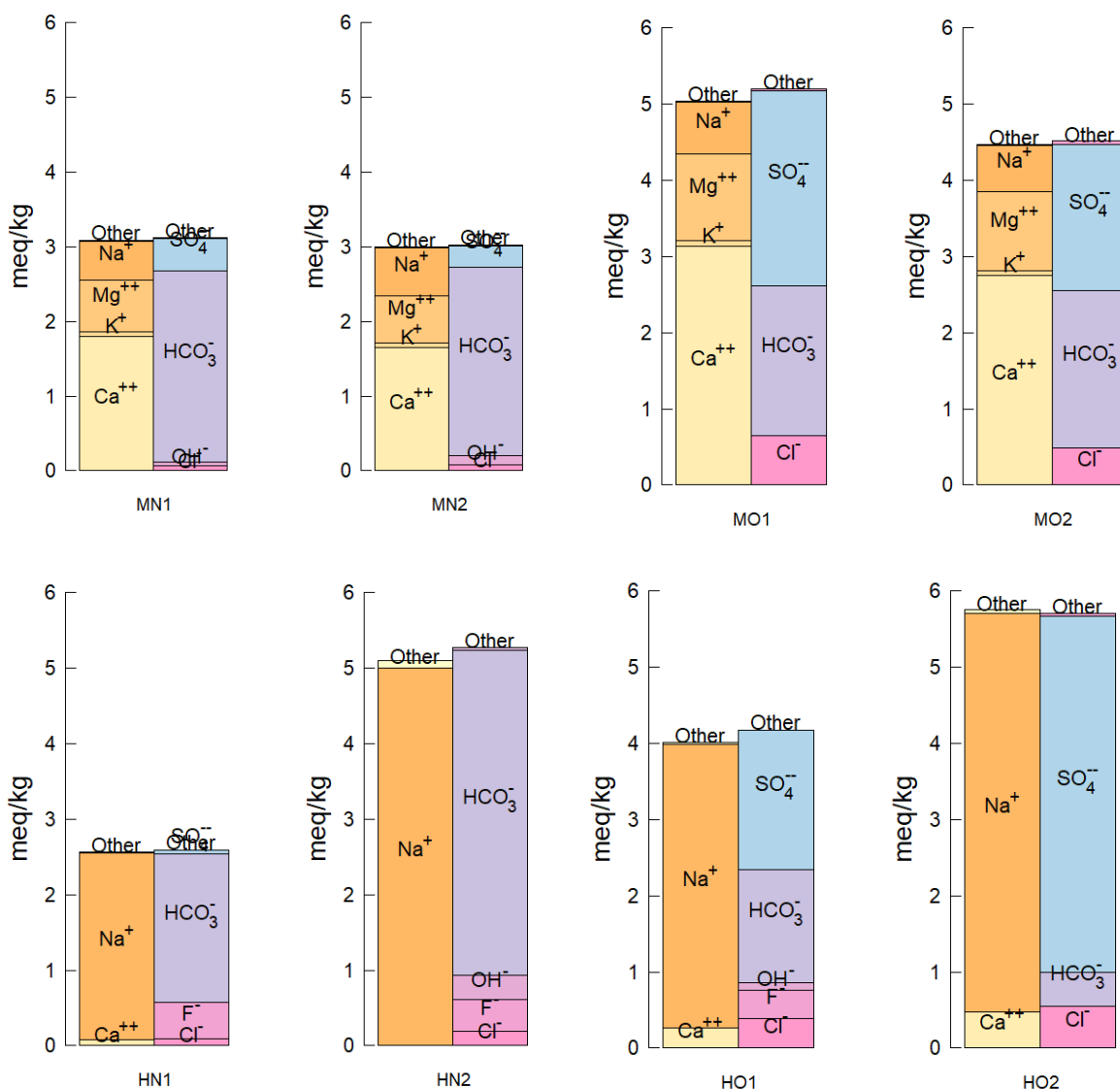
Tab. 13 Označení, vzorkovací profil a charakteristika horninového prostředí pro typické představitele podzemních vod na zájmové lokalitě

označení	profil	ovlivnění	horninové prostředí
MN1	BK15	neovlivněná mělčí	slabě migmatitizovaná amfibolická rula až amfibolit
MN2	BK18	neovlivněná mělčí	vrt – převaha migmatitu, minoritně amfibolit
MO1	BK07	ovlivněná mělčí	stromatitický migmatit
MO2	BK15	ovlivněná mělčí	stromatitická amfibolická rula
HN1	BR29	neovlivněná hluboká	převažuje migmatitizovaná hrubě zrnitá biotitická pararula až páskovaný migmatit
HN2	BR01	neovlivněná hluboká	převažující je jemnozrná biotitická pararula, do 10 % polohy migmatitu a migmatitizované hrubozrné biotitické pararuly
HO1	BR13	ovlivněná hluboká	převažující migmatitizovaná hrubě zrnitá biotitická pararula až páskovaný migmatit
HO2	BR25	ovlivněná hluboká	převažuje jemnozrná biotitická pararula a amfibolit, hrubozrná pararula je zastoupena do 10 %
UU	BK19	důl po uzavření (výtok z tlakové hráze)	

Zastoupení hlavních složek vybraných podzemních vod a jejich složení jsou graficky znázorněny v Piperově a Durovově diagramu na Obr. 10 a ve sloupcových diagramech na Obr. 11.



Obr. 10 Piperův a Durovův diagram pro podzemní vody, které byly vybrány pro zpracování geochemických modelů vývoje podmínek na lokalitě za oxidačních a redukčních podmínek



Obr. 11 Sloupcové diagramy pro složení podzemních vod, které byly vybrány pro zpracování geochemických modelů vývoje podmínek na lokalitě za oxidačních a redukčních podmínek

Protože v rámci vzorkování nebyl měřen oxidačně-redukční potenciál, který je klíčový pro další odhad vývoje podzemních vod za plného přístupu atmosféry po otevření a provozu hlubinného úložiště a po izolaci od atmosféry po uzavření hlubinného úložiště a jeho zatopení, vycházelo se z předpokladu, že podzemní vody neobsahují kyslík a jedná se o anoxické prostředí. Za těchto podmínek je koncentrace rozpuštěného kyslíku jako složky rovna 10^{-43} mmol·kg⁻¹ nezávisle na pH a oxidačně-redukční potenciál (ORP) je určován aktivitou složek vody, které se mohou vyskytovat v různých oxidačních stavech. Pro složky, u kterých byla koncentrace pod mezí detekce, byla koncentrace nastavena na poloviční hodnotu meze detekce.

Tab. 14 Fyzikálně-chemické parametry a koncentrace jednotlivých složek podzemních vod s doplněnými údaji o koncentraci kyslíku pro anoxické prostředí (vyznačeno červeně) a doplněnými koncentracemi složek, které byly pod mezí detekce. Tyto koncentrace byly nahrazeny poloviční hodnotou meze detekce dané metody stanovení (vyznačeny modře). Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sample ID		MN1	MN2	MO1	MO2	HN1	HN2	HO1	HO2	UU
No.		BK15	BK18	BK07	BK15	BR29	BR01	BR13	BR25	BK19
Level		12	12	12	12	18	24	20	14	12
Date		3/5/2014	5/27/2014	11/22/2016	11/22/2016	3/22/2016	8/25/2015	11/23/2015	2/22/2016	5/24/2016
pH		8.25	8.57	8.08	8.23	8.21	9.06	8.79	8.43	8.28
O ₂ (aq)	log mmol/kg	1.00E-43	1.00E-43	1.00E-43	1.00E-43	1.00E-43	1.00E-43	1.00E-43	1.00E-43	1.00E-43
Temperature	°C	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Ca ²⁺	mg/l	36.58	33.57	63.68	55.83	1.66	1.03	5.29	9.59	40.14
Mg ²⁺	mg/l	8.51	7.76	13.93	12.8	0.01	0.14	0.04	0.15	14.84
Na ⁺	mg/l	12.3	14.74	15.82	13.96	57.47	116.5	86.62	121.7	44.01
K ⁺	mg/l	2.14	2.46	2.86	2.48	0.19	0.91	0.48	1.07	3.26
HCO ₃ ⁻	mg/l	158.7	155.6	122	128.1	122	265.4	91.5	27.5	262.4
SO ₄ ²⁻	mg/l	20.75	13.89	124.3	92.82	2.25	2.05	89.33	227.5	11.53
Cl ⁻	mg/l	2.506	2.92	23.11	17.38	3.22	6.64	14.09	19.78	18.41
SiO ₂ (aq)	mg/l	31.6	33.5	31.1	31.2	12.8	13.8	19.6	14.7	11.3
F ⁻	mg/l	0.2859	0.304	0.163	0.171	9.204	8.246	7.16	0.328	0.471
Fe ²⁺	ug/l	60	123.3	29.8	24.8	11.1	37.5	131.7	40.4	260.5
Mn ²⁺	ug/l	14	24	2.5	19	2.5	2.5	2.5	6	88
Al ³⁺	ug/l	5	5	5	20	12	41	48	11	5
Li ⁺	ug/l	22.2	19.9	24.3	23.6	1.8	14.8	3.1	9.1	6.3
H ₂ AsO ₃ ⁻	ug/l	0.4169	0.4169	6.003	2.668	2.001	1.334	1.334	0.4169	1.167



**Geochemické výpočty a model reakčního
transportu – závěrečná zpráva**

Evidenční označení:

SÚRAO TZ 271/2018

Zn ²⁺	ug/l	26	9	11	98	2.5	10	2.5	12	11
Rb ⁺	ug/l	1.55	2.64	2.72	2.26	0.6	2.85	1.41	2.66	5.8
Sr ²⁺	ug/l	144.4	132.7	218.5	189.2	16.65	41.33	53.01	163.4	473.7
Ba ²⁺	ug/l	112.5	55.6	206.9	185.3	0.8	143.8	6	80.1	267.9
MoO ₄ ²⁻	ug/l	0.4168	0.4168	5.335	3.501	0.4168	5.501	11.84	4.501	1.667
Calculated										
H ⁺	mmol/kg	-0.04174	-0.1237	-0.01599	-0.04499	-0.001427	-0.3251	-0.09393	-0.01949	-0.07244
Eh	V	-0.2313	-0.2651	-0.2118	-0.224	-0.2166	-0.294	-0.2807	-0.248	-0.2398
Dissolved solids	mg/l	279.1	270.9	402.7	360.7	214.1	421	320.4	428.4	412.4
Charge imbalance error		-0.55%	-0.56%	-1.74%	-0.59%	-0.62%	-1.71%	-2.08%	0.35%	0.93%
CO ₂ (g)	log fugacity	-3.08	-3.41	-3.03	-3.16	-3.14	-3.68	-3.86	-4.02	-2.90
O ₂ (g)	log fugacity	-65.74	-66.75	-65.11	-65.33	-64.91	-66.75	-66.93	-66.15	-66.20
Electrical conductivity	uS/cm	290.50	276.40	506.80	441.50	242.20	478.00	429.80	638.8	470
Water type		Ca-HCO ₃	Ca-HCO ₃	Ca-SO ₄	Ca-HCO ₃	Na-HCO ₃	Na-HCO ₃	Na-SO ₄	Na-SO ₄	Na-HCO ₃
Calcite	log Q/K	0.57	0.83	0.47	0.59	-0.88	-0.08	-0.01	-0.67	0.82
Goethite	log Q/K	0.75	1.34	0.35	0.47	0.23	1.32	1.80	1.05	1.17
Kaolinite	log Q/K	2.32	1.72	2.63	3.54	2.39	1.70	2.74	1.95	1.35
Quartz	log Q/K	0.71	0.72	0.70	0.70	0.31	0.29	0.47	0.37	0.26
Pyrite	log Q/K	-7.88	-5.13	-8.55	-8.40	-13.16	-8.75	-3.23	-4.70	-6.45

Jak je patrné z diagramů na Obr. 10 a Obr. 11, jsou fyzikálně-chemické parametry a chemické složení jednotlivých typů podzemních vod velmi podobné, proto byl pro odvození geochemických modelů vývoje od každého typu vody zvolen vždy jeden představitel. Jedná se o podzemní vodu mělkého oběhu bez ovlivnění MN1, podzemní vodu mělkého oběhu s ovlivněním MO1 a podzemní vodu hlubokého oběhu HN1. Výjimkou jsou podzemní vody hlubokého oběhu, které byly ovlivněny hornickou činností a technickými pracemi. Vzorek HO2 se vyznačuje extrémním zastoupením síranových ionů mezi aniony a odpovídá hlubokým důlním vodám, které jsou extrémně ovlivněny hornickou činností. Proto byl pro odvození geochemických modelů pro danou lokalitu za různých režimů zvolen vzorek HO1.

Uvedené vody jsou výrazně přesyceny vůči hlavním horninotvorným alumosilikátovým minerálům, ale také vůči minerálům, které jsou často produkty jejich přeměny, jako jsou např. goethit, kaolinit či některý z dalších jílových minerálů. Příčiny jsou v podstatě dvě. První příčinou je, že se při odběru a následných analýzách vzorky vody filtrují přes 0,45 μm filtr, tedy 450 nm. Tak filtrem procházejí i částice, které mají velikost mezi 1 a 450 nm, které označujeme jako koloidní částice. Zejména minerály, které jsou produktem rozpouštění a sekundární přeměny hlavních horninotvorných alumosilikátových minerálů mají výraznou tendenci tvořit koloidní částice. Z dalších minerálů se touto tendencí vyznačují oxidy, hydroxidy a oxyhydroxidy trojmocného železa a čtyřmocného manganu. Ve výsledcích analýz jsou pak zahrnuty nejen složky tvořící pravý roztok, ale i tyto koloidní částice.

Druhou příčinou, která zvyšuje analytické koncentrace složek podzemních vod je to, že u malých částic s rozměrem nanočástic se výrazně zvětšuje povrch připadající na jednu hmotnostní jednotku, a tak dochází ke zvýšení standardních hodnot Gibbsovy funkce jednotlivých minerálů o Gibbsovu povrchovou funkci a zvyšuje se rozpustnost jednotlivých fází. Tento jev je znám více než 100 let a je spojen s jevem přeměny malých částic s větší rozpustností na větší částice s menší rozpustností, který se označuje jako Ostwaldovo zrání.

Pro geochemické modelování je důležité, aby ve výchozích podmínkách byly vody nenasycené nebo nanejvýš nasycené vůči klíčovým minerálům. Pokud by tomu tak nebylo, docházelo by ještě před změnou podmínek ke srážení přesycených fází a ke změně výchozích parametrů (pH, Eh atd.). To by pak výrazně ovlivnilo i další procesy.

Z hlediska odhadu a modelování vývoje podmínek v různých režimech (přechod do oxidačního či redukčního prostředí) je důležitější než úplná shoda v jednotlivých parametrech a koncentracích shoda v tendencích, tedy směru změn.

Pro vybrané představitele podzemních vod zájmové lokality, které lze považovat za neovlivněné hornickou činností a technickými práce, tedy MN1 a HN1, byly v prvním kroku připraveny rovnovážné modely vod, u nichž byly výchozí koncentrace jednotlivých složek upraveny tak, aby u přesycených fází byly modelové vody právě nasycené při zachování pH a Eh. Pro doladění nábojové vyrovnanosti byla použita změna koncentrace chloridových ionů.

Výsledek úprav je uveden v Tab. 15 a na Obr. 12. U podzemní vody mělkého oběhu MN1 dojde úpravou jejich přesycení k výrazné změně celkové mineralizace, do dosažení rovnováhy se vysráží 25,13 mg křemene, 11,01 mg kalcitu, 0,01 mg kaolinitu a 0,56 ng goethitu. U podzemní vody hlubokého oběhu je změna celkové mineralizace nesrovnatelně

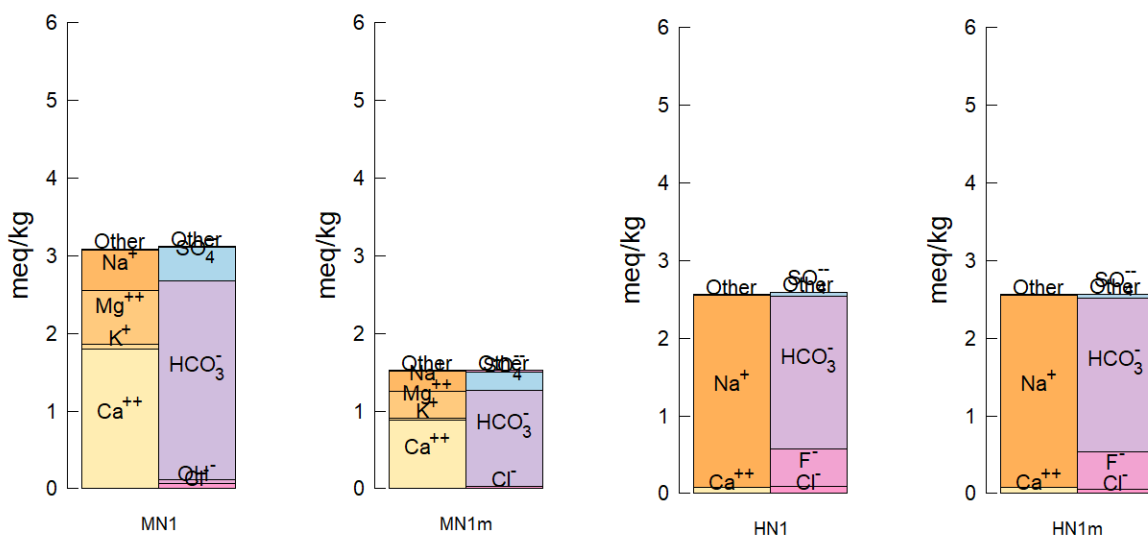
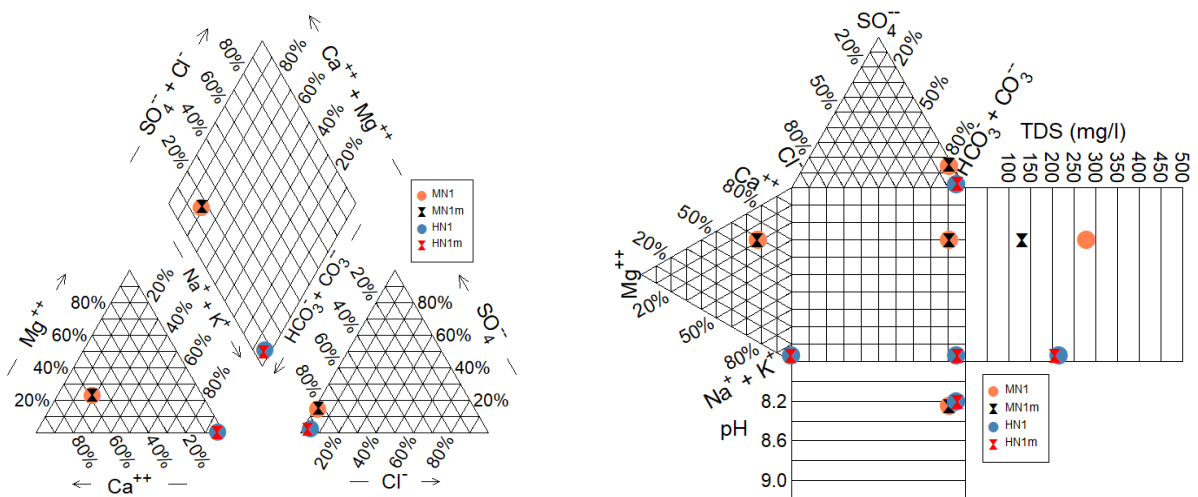
menší, do dosažení rovnováhy se vysráží 6,46 mg křemene, 0,05 mg kaolinitu a 1,59 ng goethitu.

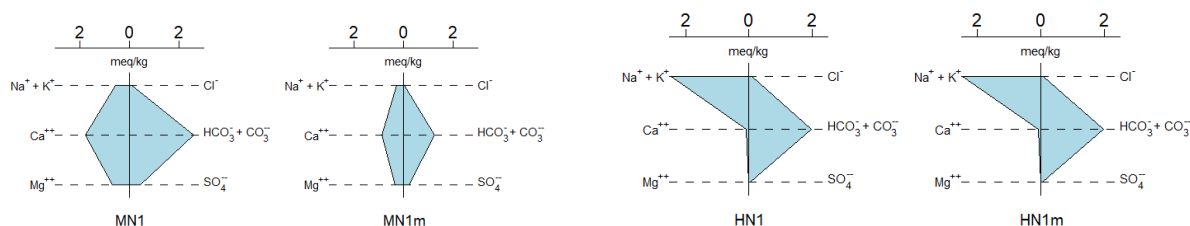
Jak je ale patrné z porovnání vzájemného poměru hlavních kationů a anionů, celkový charakter vod zůstává stejný a modelové vody dobře odpovídají složení reálných vod zájmové lokality. Modelové vody MN1m a HM1m představují výchozí fyzikálně-chemické parametry a chemické složení vod, které jsou typické pro podzemní vody mělkého a hlubokého oběhu a jsou použity jako výchozí body pro modelování geochemického vývoje podzemních vod pro různé režimy budování hlubinného úložiště.

Tab. 15 Výchozí fyzikálně-chemické parametry a složení typických podzemních vod zájmové lokality neovlivněných hornickou činností a technickými pracemi mělkého a hlubokého oběhu MN1 a HN1. Parametry modelových vod byly z reálných vod odvozeny zrovnovážením vůči vybraným minerálním fázím (křemen, kaolinit, goethit a kalcit) při zachování původní hodnoty pH a srovnatelné hodnoty ORP. Mírná změna ORP je způsobena změnou koncentrace rozpuštěného železa nasycením vůči goethitu. Modelové podzemní vody jsou označeny příponou „m“ a byly použity pro další přípravu geochemických modelů. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi

		1	2	3	4
Sample ID		MN1	MN1m	HN1	HN1m
No.		BK15		BR29	
Level		12	mělký	18	hluboký
Date		3/5/2014		3/22/2016	
pH		8.25	8.25	8.21	8.21
Eh	V	-0.2313	-0.2167	-0.2166	-0.2171
Temperature	°C	25	25	25	25
Ca ²⁺	mg/l	36.58	17.87	1.66	1.66
Mg ²⁺	mg/l	8.51	4.25	0.01	0.01
Na ⁺	mg/l	12.3	6	57.47	57.47
K ⁺	mg/l	2.14	1.18	0.19	0.19
HCO ₃ ⁻	mg/l	158.7	76.87	122	122
SO ₄ ²⁻	mg/l	20.75	11	2.25	2.25
Cl ⁻	mg/l	2.506	0.999	3.22	2.168
SiO ₂ (aq)	mg/l	31.6	6.222	12.8	6.222
F ⁻	mg/l	0.2859	0.2859	9.204	9.204
Fe ²⁺	ug/l	60	3.96	11.1	6.661
Mn ²⁺	ug/l	14	14	2.5	2.5
Al ³⁺	ug/l	5	1.724	12	1.583
Li ⁺	ug/l	22.2	22.2	1.8	1.8
H ₂ AsO ₃ ⁻	ug/l	0.4169	0.4169	2.001	2.001
Zn ²⁺	ug/l	26	26	2.5	2.5
Rb ⁺	ug/l	1.55	1.55	0.6	0.6
Sr ²⁺	ug/l	144.4	144.4	16.65	16.65
Ba ²⁺	ug/l	112.5	112.5	0.8	0.8
MoO ₄ ²⁻	ug/l	0.4168	0.4168	0.4168	0.4168

Calculated					
H ⁺	mmol/kg	-0.04174	-0.01025	-0.001427	0.002347
Dissolved solids	mg/l	279.1	130.4	214.1	206.4
Charge imbalance error		-0.55%	0.00%	-0.62%	0.00%
CO ₂ (g)	log fugacity	-3.08	-3.38	-3.14	-3.14
O ₂ (g)	log fugacity	-65.74	-64.76	-64.91	-64.95
Electrical conductivity	uS/cm	2.91E+02	1.50E+02	2.42E+02	2.40E+02
Water type		Ca-HCO ₃	Ca-HCO ₃	Na-HCO ₃	Na-HCO ₃
Calcite	Q/K	0.57	0.00	-0.88	-0.88
Goethite	Q/K	0.75	0.00	0.23	0.00
Kaolinite	Q/K	2.32	0.00	2.39	0.00
Quartz	Q/K	0.71	0.00	0.31	0.00
Pyrite	Q/K	-7.88	-12.78	-13.16	-13.27

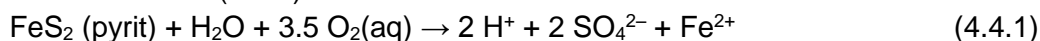




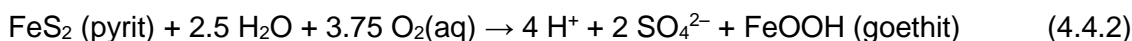
Obr. 12 Porovnání původních fyzikálně-chemických parametrů a chemického složení hlavních kationů a anionů původních neovlivněných podzemních vod mělkého a hlubokého oběhu zájmové lokality (MN1, HN1) a jejich modelových ekvivalentů (MN1m a HN1m).

4.4 Model rovnováhy podzemních vod s okolní horninou za oxidačních podmínek

Geochemický model podzemních vod v kontaktu s horninovým prostředím pro zájmovou oblast v době otevření hlubinného úložiště tedy za oxidačních podmínek vychází z vyhodnocení dostupných chemických analýz podzemních vod a databáze údajů subdodavatele MU Brno. Hlavními procesy, které se podílejí na změně fyzikálně-chemických parametrů a chemického složení podzemních vod po expozici horninového prostředí atmosféře a působení atmosférického kyslíku a oxidu uhličitého, je zvětrávání (oxidace) pyritu a dalších sulfidů (4.4.1)

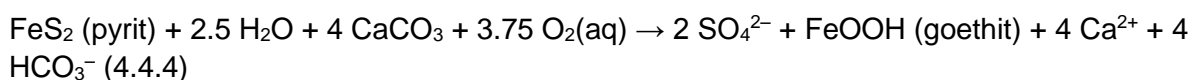
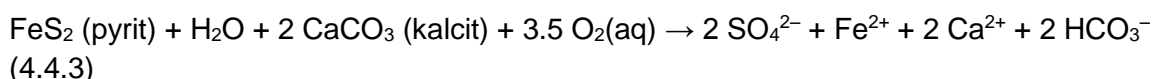


a při další oxidaci železa se srážením goethitu (4.3.2)



Z uvedených rovnic je patrná značná produkce kyselosti.

Pokud se týká vývoje pH a ORP, pak jejich vývoj závisí na tom, zda je v horninách dostatečně zastoupen kalcit. V přítomnosti kalcitu je možné výše uvedené rovnice přepsat do tvaru (4.3.3 a 4.3.4)



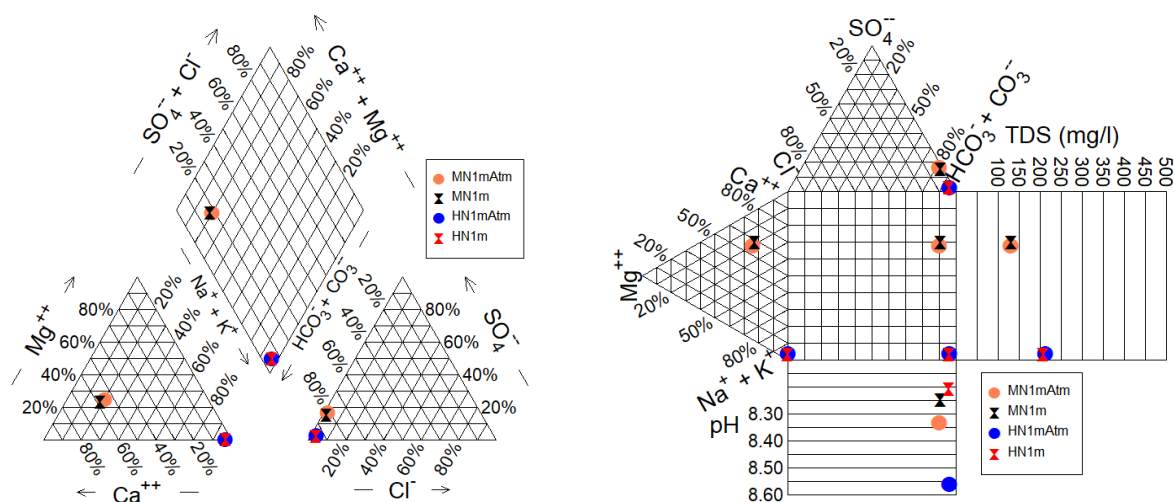
Rozpouštění kalcitu a obecně uhličitánů efektivně tlumí změny pH a zajišťuje, že se hodnoty pH podzemních vod neposunou do kyselé oblasti. Pokud se vyvine výrazně kyselé prostředí, pak dochází také k výraznější destrukci primárních horninotvorných minerálů a významnějšímu rozpouštění sekundárních produktů jejich přeměny.

Pro reálné prostředí zájmové lokality Kraví hora (PVP Bukov) se pH podzemních vod pohybuje v mírně alkalické oblasti. Zastoupení pyritu v horninách se pohybuje pod 1 objemové %. Hlavní část podzemních vod se v horninách pohybuje po puklinách, jejichž výplň často tvoří kromě dalších minerálů kalcit a dolomit. Z tohoto důvodu je možné pro úvodní odhad geochemického vývoje podmínek v době otevření a provozu hlubinného úložiště použít pro výchozí geochemický model vod mělkého a hlubokého oběhu MN1 a HN1 model jejich interakce s pyritem a atmosférickým kyslíkem a oxidem uhličitým za stálé přítomnosti kalcitu. Stálý kontakt s atmosférou v průběhu simulace vývoje je zajištěn fixací

fugacity kyslíku a oxidu uhličitého na hodnotách charakteristických pro atmosféru ($f_{O_2} = 0,21$, $f_{CO_2} = 3,15 \times 10^{-4}$).

Nejprve byly modelové podzemní vody MN1m a HN1m zrovnovážněny s atmosférou a uvedeny do rovnováhy s případnými přesycenými fázemi. Z modelové podzemní vody mělkého oběhu se po uvedení do rovnováhy s atmosférou vysráželo 35,0 μg barytu, 21,9 μg pyrolusitu, 6,2 μg goethitu a 0,03 μg kaolinitu. Z modelové podzemní vody hlubokého oběhu se po uvedení do rovnováhy s atmosférou vysráželo 9,7 μg goethitu a 3,9 μg pyrolusitu. Modelové neovlivněné podzemní vody mělkého a hlubokého oběhu zrovnovážněné s atmosférou jsou označeny jako MN1mAtm a HN1mAtm.

Na vzájemný poměr hlavních kationů nemělo uvedení modelových podzemních vod do rovnováhy s atmosférou vliv (Obr. 13), u dalších složek, které jsou součástí srážených minerálů, došlo k poklesu jejich koncentrace. Pokud se týká vzájemného poměru anionů a kationů, pak zůstaly zrovnovážením s atmosférou téměř beze změny. Jedinou změnou je posun hodnot pH směrem k vyšším hodnotám ve srovnání s anoxickými podmínkami. To je způsobeno tím, že je fugacita oxidu uhličitého pro podzemní vody mělkého oběhu MN1 ($\log f_{CO_2} = -3,379$) a pro podzemní vody hlubokého oběhu ($\log f_{CO_2} = -3,137$) zřetelně vyšší, než nastavená fugacita oxidu uhličitého pro rovnováhu s atmosférou ($\log f_{CO_2} = -3,5$). Zrovnovážením s atmosférou část rozpuštěného oxidu uhličitého z vody uniká, způsobuje posun rovnováh karbonátových látek a zvýšení hodnot pH uvedených vod.

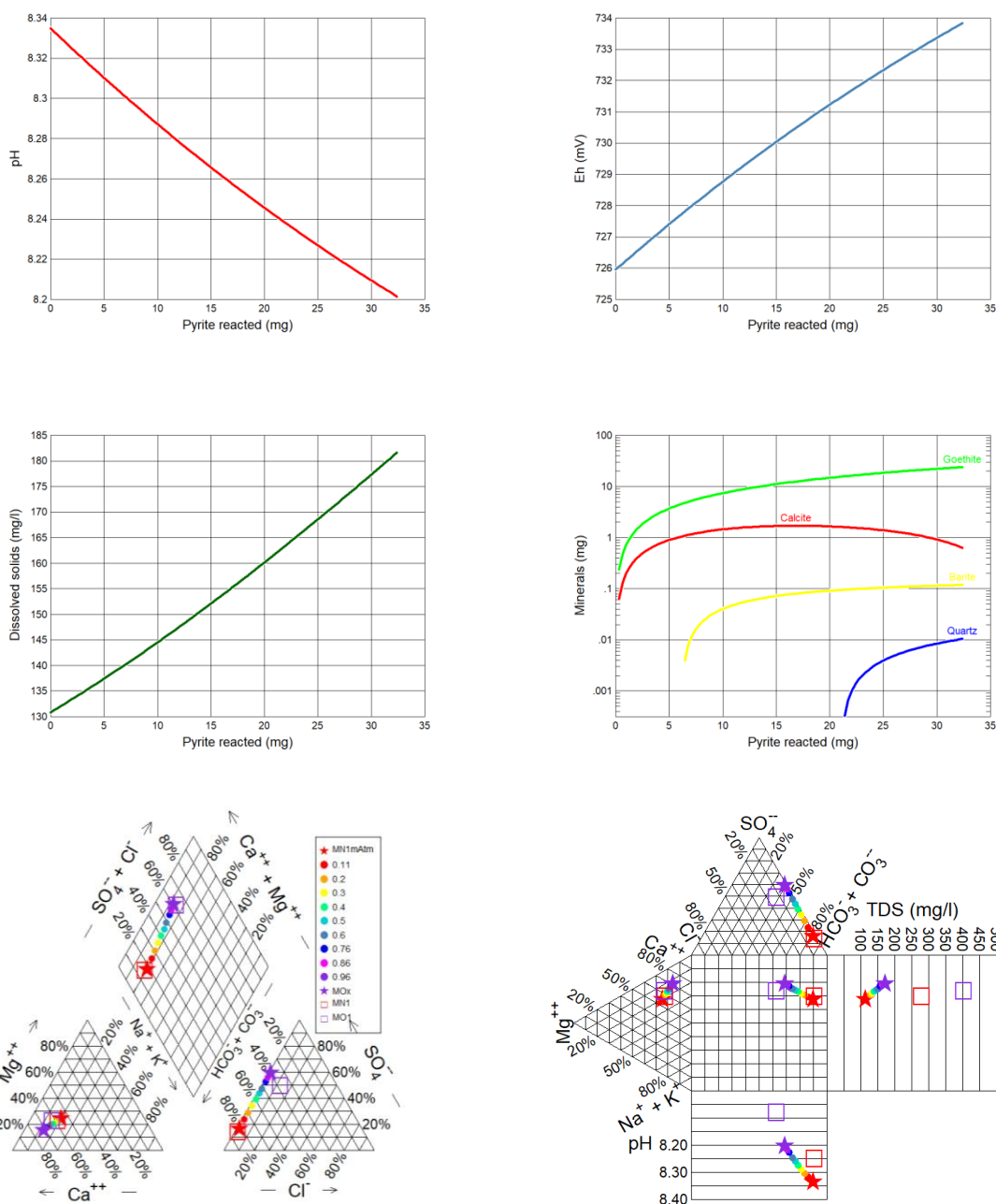


Obr. 13 Porovnání zastoupení hlavních kationů a anionů neovlivněných modelových podzemních vod MN1m a HN1m s modely neovlivněných podzemních vod po zrovnovážení a atmosférou MN1mAtm a HN1mAtm

4.4.1 Podzemní vody mělkého oběhu

Vývoj základních fyzikálně-chemických parametrů a chemického složení podzemních vod v průběhu oxidačního působení atmosférického kyslíku za přítomnosti atmosférického oxidu uhličitého pro neovlivněné podzemní vody mělkého oběhu je uveden na Obr. 14. Principiálně dochází k výraznému růstu zastoupení síranových iontů, mírnému poklesu hodnot pH, které jsou pufrovány přítomným kalcitem, mírnému růstu ORP, která je především důsledkem poklesu hodnoty pH a zřetelnému nárůstu celkové mineralizace. Pro srovnání jsou

v Piperově a Durovově diagramu vyneseny i pozice původních neovlivněných a ovlivněných podzemních vod mělčího oběhu zájmové lokality. Modelové hodnoty jsou s nimi v dobrém souladu. Model i reálné podzemní vody mělčího oběhu zájmové lokality vykazují i stejné trendy změn hodnot pH a celkové koncentrace rozpuštěných látek s tím, že jsou hodnoty pH a celkové koncentrace rozpuštěných látek nižší. To je způsobeno tím, že je původní podzemní voda mělčího oběhu přesycená vůči křemeni, kaolinitu, goethitu i kalcitu. Po jejich zrovnovážení vůči daným fázím u modelové vody zřetelně poklesla mineralizace a po zrovnovážení s atmosférou došlo ke zvýšení hodnoty pH. Celkové však lze konstatovat velmi dobrý souhlas modelu s reálnou situací na zájmové lokalitě.

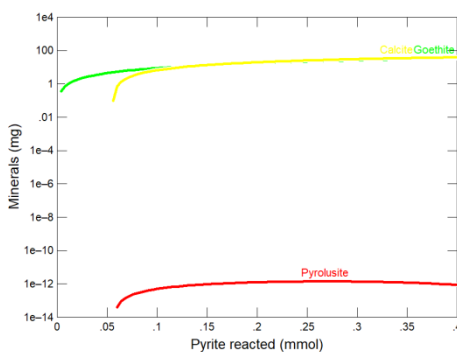
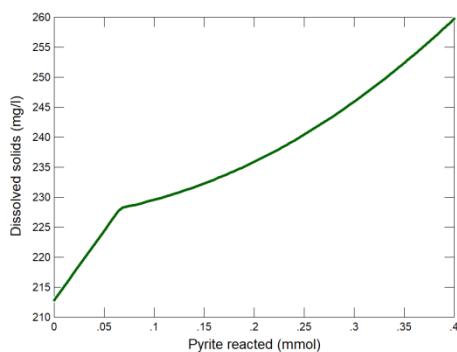
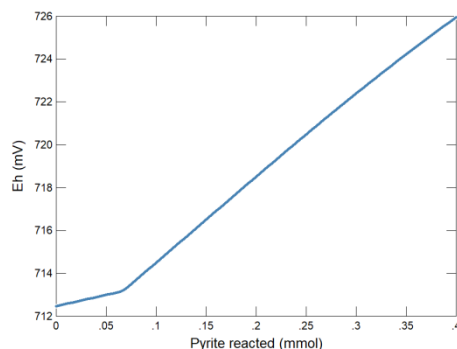
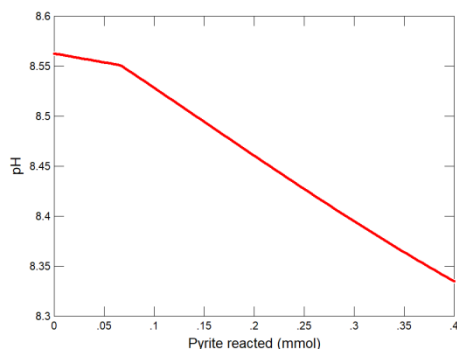


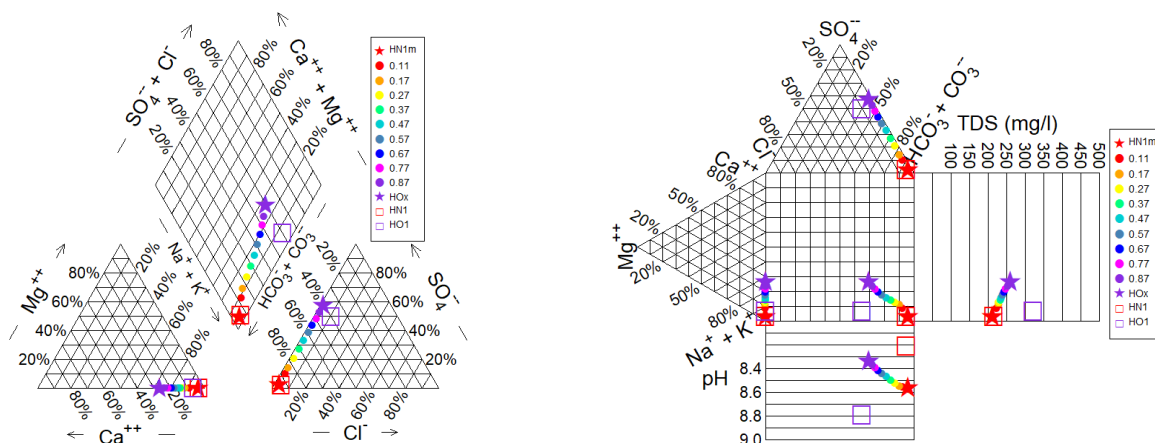
Obr. 14 Vývoj fyzikálně-chemických parametrů a složení modelové podzemní vody mělčího oběhu po zrovnovážení s atmosférou v průběhu oxidace pyritu za přítomnosti kalcitu atmosférickým kyslíkem v přítomnosti atmosférického oxidu uhličitého. Barevné kódování a čísla v legendě ukazují

stav systému pro různou pokročilost reakce při přechodu od počátečního stavu MN1mAtm ke konečnému stavu MOx. Pro porovnání jsou uvedeny pozice reálných podzemních vod zájmové lokality, jejichž složení je ovlivněno (MO1) a neovlivněno (MN1) hornickou činností a technickými pracemi.

4.4.2 Podzemní vody hlubokého oběhu

Vývoj základních fyzikálně-chemických parametrů a chemického složení podzemních vod v průběhu oxidačního působení atmosférického kyslíku za přítomnosti atmosférického oxidu uhličitého pro neovlivněné podzemní vody hlubokého oběhu zájmové lokality je uveden na Obr. 15. Vývoj je podobný jako u podzemních vod mělkého oběhu, zřetelně roste zastoupení síranových a vápenatých iontů. Proti reálným podzemním vodám se modelový vývoj mírně liší v zastoupení sodných a chloridových iontů, jejichž minerály nebyly do interakcí zahrnuty. Opačný vývoj hodnot pH modelu ve srovnání s reálnými vodami souvisí s vývojem koncentrací rozpuštěných karbonátových látek, viz 4.5.3.





Obr. 15 Vývoj fyzikálně-chemických parametrů a složení modelové podzemní vody hlubokého oběhu po zrovnovážení s atmosférou v průběhu oxidace pyritu za přítomnosti kalcitu atmosférickým kyslíkem v přítomnosti atmosférického oxidu uhličitého. Barevné kódování a čísla v legendě ukazují stav systému pro různou pokročilost reakce při přechodu od počátečního stavu HN1mAtm ke konečnému stavu MOx. Pro porovnání jsou uvedeny pozice reálných podzemních vod zájmové lokality, jejichž složení je ovlivněno (MO1) a neovlivněno (MN1) hornickou činností a technickými pracemi

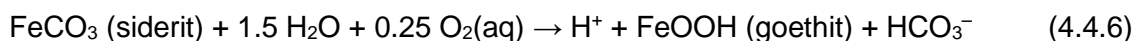
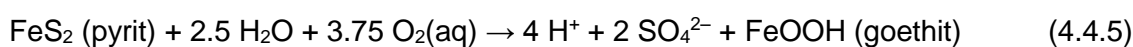
4.5 Model ekvibrace podzemních vod s okolní horninou za redukčních podmínek

Tento model představuje geochemický model podzemních vod v kontaktu s horninovým prostředím pro zájmovou oblast v době po uzavření hlubinného úložiště při přechodu podzemních vod odvozených v kap. 4.4, které byly formovány v době otevření hlubinného úložiště, do plně anoxických podmínek v období do X00 let po uzavření a zatopení úložiště.

Tento model je založen na vyhodnocení parametrů důlních vod získaných v rámci řešení tohoto projektu, vyhodnocení časového vývoje parametrů důlních vod z dat získaných v rámci pravidelného monitoringu DIAMO, s. p., o. z. GEAM a z databáze údajů subdodavatele MU Brno.

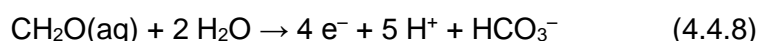
Redukční prostředí bude po uzavření a zatopení hlubinného úložiště podzemní vodou zajištěno dvěma faktory. Horniny hlubinného úložiště budou zatopením podzemní vodou izolovány od atmosféry a tím bude zabráněno v dalším přístupu kyslíku z atmosféry.

Kyslík přítomný v horninách a původně rozpuštěný v podzemní vodě bude spotřebován oxidačními procesy sulfidů a principiálně také dvojmocného železa a manganu, které jsou obsaženy v horninotvorných minerálech či rozpuštěny v podzemních vodách. Jako příklad je možné uvést například oxidaci sideritu či rozpuštěného železa (4.4.5, 4.4.6 a 4.4.7):

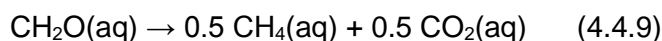


Tyto procesy vytvoří bezkyslíkaté (anoxické) prostředí a následně přispějí k vytvoření redukčního prostředí.

Druhým faktorem, který významně přispívá k vytvoření redukčního prostředí a má dostatečnou redukční kapacitu, je infiltrace rozkládajících se organických látek, pocházejících z organického detritu na povrchu. Celkový obsah organického uhlíku v podzemních vodách, které byly použity pro odvození fyzikálně-chemických parametrů a chemického složení podzemních vod zájmové lokality Kraví hora (PVP Bukov) se pohybovaly v rozmezí 1–5 mg l⁻¹. Přitom je možné v prvním přiblížení složení organických látek vyjádřit vzorcem CH₂O, který udává vzájemný poměr uhlíku, vodíku a kyslíku jako jejich hlavních složek. Tyto látky pak působí redukčně a samy se oxidují podle schématu (4.4.8):



Kromě toho mohou za nepřístupu kyslíku z atmosféry samovolně disproportionovat podle schématu (4.4.9):



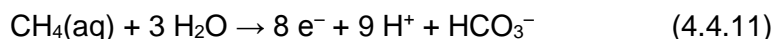
kde se pak metan podílí na redukčních reakcích v horninovém prostředí.

O přítomnosti tohoto procesu na zájmové lokalitě svědčí také poměr metanu a oxidu uhličitého, které byly zjištěny analýzou rozpuštěných plynů v podzemní vodě lokality. Parciální tlak oxidu uhličitého byl 0,075 a metanu 0,035. Tento poměr plynů pak odpovídá při hodnotě pH pohybuující se kolem 8 oxidačně-redukčnímu potenciálu kolem –300 mV.

Redukční reakci metanu je pak možné vyjádřit rovnicí (4.4.10):



Nebo (4.4.11):



Další látkou, která je meziproduktem rozkladu organických látek (rostlinných a živočišných zbytků) a jejíž chemické složení odpovídá obecnému složení organických látek, je kyselina octová CH₃COOH. Ta je samozřejmě ve zvětralinové zóně neutralizována interakcí s horninotvornými minerály a produkty zvětrávání a infiltruje do podzemních vod v podobě octanového anionu CH₃COO⁻ spolu s nejpohyblivějším iontem sodíkem Na⁺.

Pro vytvoření modelu geochemického vývoje prostředí po uzavření hlubinného úložiště a jeho zatopení podzemní vodou bylo v prvním přiblížení využito podzemních vod, které vznikly v průběhu otevřeného úložiště interakcí horninového prostředí a podzemní vody s atmosférickým kyslíkem a oxidem uhličitým. Pro zachování jednoznačnosti a přehledu byla voda, která vznikla z modelové podzemní vody MN1mAtm (model neovlivněné podzemní vody mělčího oběhu v rovnováze s atmosférou), označena jako MOx (podzemní voda mělčího oběhu po oxidaci pyritu atmosférickým kyslíkem v přítomnosti kalcitu a atmosférického oxidu uhličitého). Podzemní voda, která vznikla z modelové podzemní vody HN1mAtm (model neovlivněné podzemní vody hlubokého oběhu v rovnováze s atmosférou), byla označena jako HOx (podzemní voda hlubokého oběhu po oxidaci pyritu atmosférickým kyslíkem v přítomnosti kalcitu a atmosférického oxidu uhličitého).

Obnovení redukčního prostředí takto vzniklých vod MOx a HOx bylo v prvním přiblížení simulováno interakcí s rozpuštěným metanem a octanem sodným. Při simulaci s jinými jednoduchými organickými látkami jsou výsledky geochemického vývoje prostředí obdobné.

Modelové podzemní vody, které vzniknou po redukci metanem či octanem sodným jsou pro srovnání označeny jako MRed a HRed.

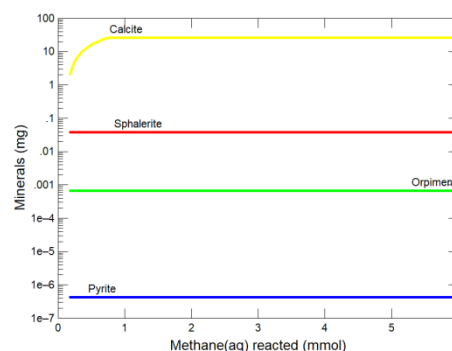
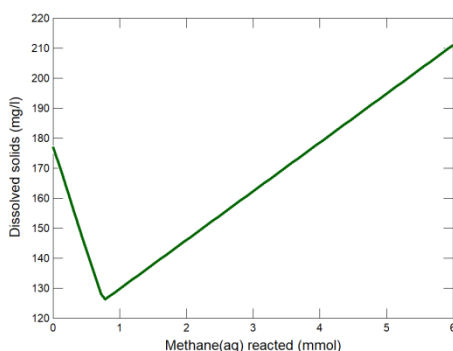
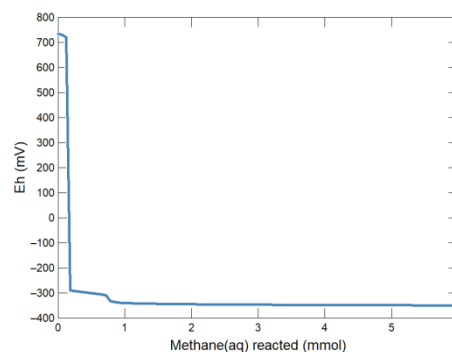
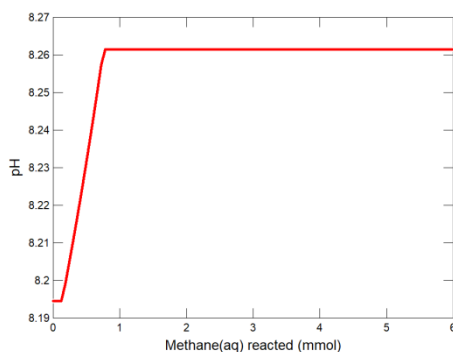
4.5.1 Podzemní vody mělkého oběhu

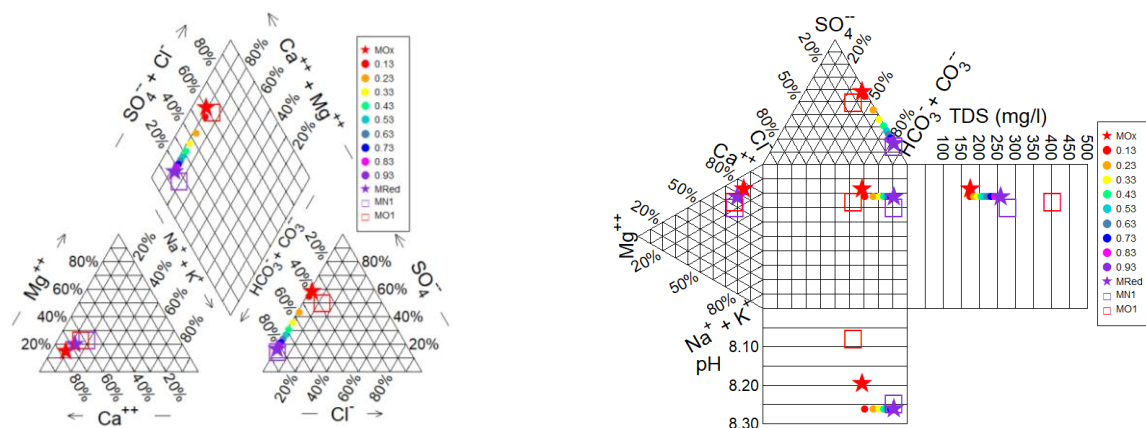
Vývoj podzemních vod mělkého oběhu je znázorněn na Obr. 16. Jak je patrné, vrátí se modelové podzemní vody z hlediska vzájemného poměru hlavních kationů a anionů téměř do původního výchozího postavení. Hned po začátku interakce se vysráží sulfidy železa, zinku a arzenu (pyrit, sfalerit a auripigment) a postupně se sráží i kalcit.

Pro srovnání je vždy v obrázku uvedena i pozice původních typických podzemních vod mělkého a hlubokého oběhu. Tendence změny hodnot pH modelu a rozdíl hodnot mezi reálnými ovlivněnými a neovlivněnými podzemními vodami je stejná, u modelu však zůstane o 0,1 pH stupnice vyšší. To je způsobeno především rozdílem ve fugacitě oxidu uhličitého a celkové koncentrace rozpuštěných uhličitánových látek (ty vznikají oxidací metanu). Tyto tři hodnoty (pH, koncentrace $\text{CO}_2(\text{aq})$ a koncentrace karbonátových látek) jsou vzájemně provázány.

Totéž platí i pro rozdíl v celkových koncentracích rozpuštěných látek mezi typickými neovlivněnými a ovlivněnými podzemními vodami mělkého oběhu. Trend změn je stejný, jenom koncentrace jsou zhruba poloviční. Zde je však třeba vzít v úvahu, že původní výchozí neovlivněná podzemní voda byla výrazně přesycená vůči kalcitu, goethitu, kaolinitu i křemeni a že výchozí koncentrace rozpuštěných látek v modelové vodě byla zhruba poloviční.

Protože jsou trendy změn hodnot pH a celkové mineralizace a jejich interpretace podobné pro všechny modely, jsou probrány v závěru kapitoly společně.

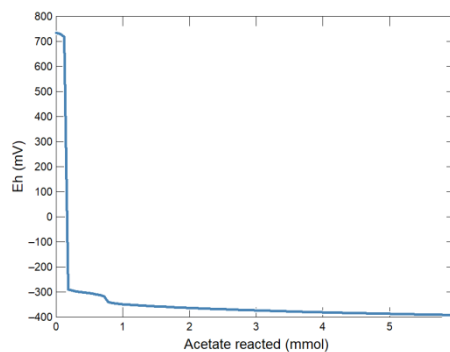
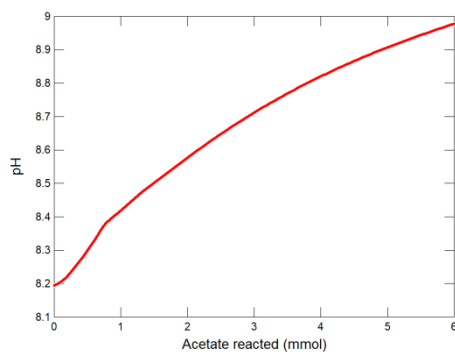


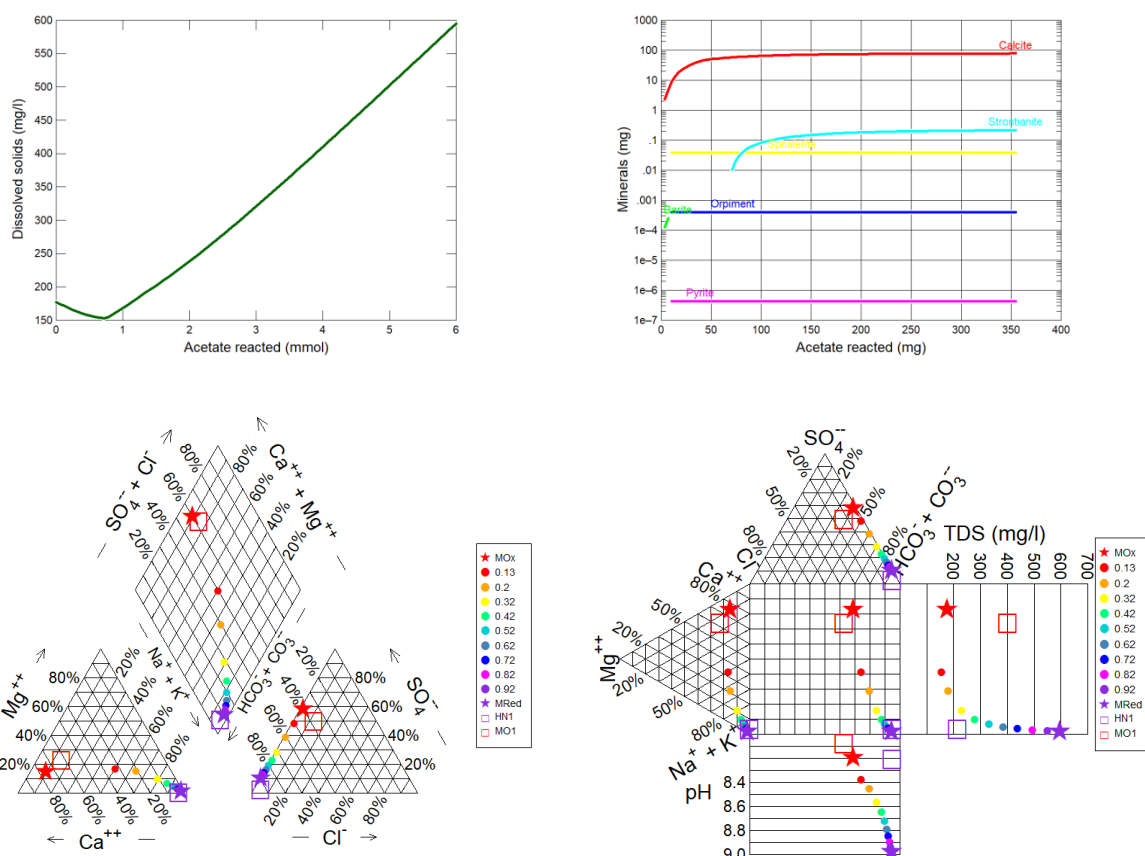


Obr. 16 Vývoj fyzikálně-chemických parametrů a chemického složení typické podzemní vody mělkého oběhu zájmové lokality po oxidaci pyritu za přítomnosti kalcitu atmosférickým kyslíkem se spolupůsobením atmosférického oxidu uhličitého MOx při přechodu zpět do redukčního režimu po uzavření a zatopení hlubinného úložiště. Redukce byla simulována působením metanu až do konečného stavu podzemních vod mělkého oběhu v redukčních podmínkách MRed. Barevné kódování a čísla v legendě ukazují stav systému pro různou pokročilost reakce při přechodu od počátečního stavu MOx ke konečnému stavu MRed. Pro porovnání jsou uvedeny pozice reálných podzemních vod zájmové lokality, jejichž složení je ovlivněno (MO1) a neovlivněno (MN1) hornickou činností a technickými pracemi

Při redukcí octanem sodným se parametry podzemní vody mělkého oběhu po oxidační fázi MOx posouvají odlišným směrem (Obr. 17). Díky srážení kalcitu dochází k poklesu koncentrace vápenatých ionů a díky interakci s octanem sodným, který se oxiduje na hydrogenuhličitanové aniony redukcí síranových anionů na sulfánové aniony se postupně mění poměr hlavních kationů ve prospěch alkalických kovů a poměr hlavních anionů ve prospěch hydrogenuhličitanových ionů. V závěrečné fázi se modelová podzemní voda ve vzájemném poměru kationů a anionů dostává do pozice, která je shodná s reálnými podzemními vodami hlubokého oběhu zájmové lokality.

Odlišností je zřetelně vyšší hodnota pH a celkové koncentrace rozpuštěných látek. Trend změny hodnoty pH je stejný jako v reálném horninovém systému zájmové lokality, celková mineralizace je zhruba třikrát vyšší. Trendy změn hodnot pH a celkové mineralizace jsou uvedeny v kap. 4.5.3.



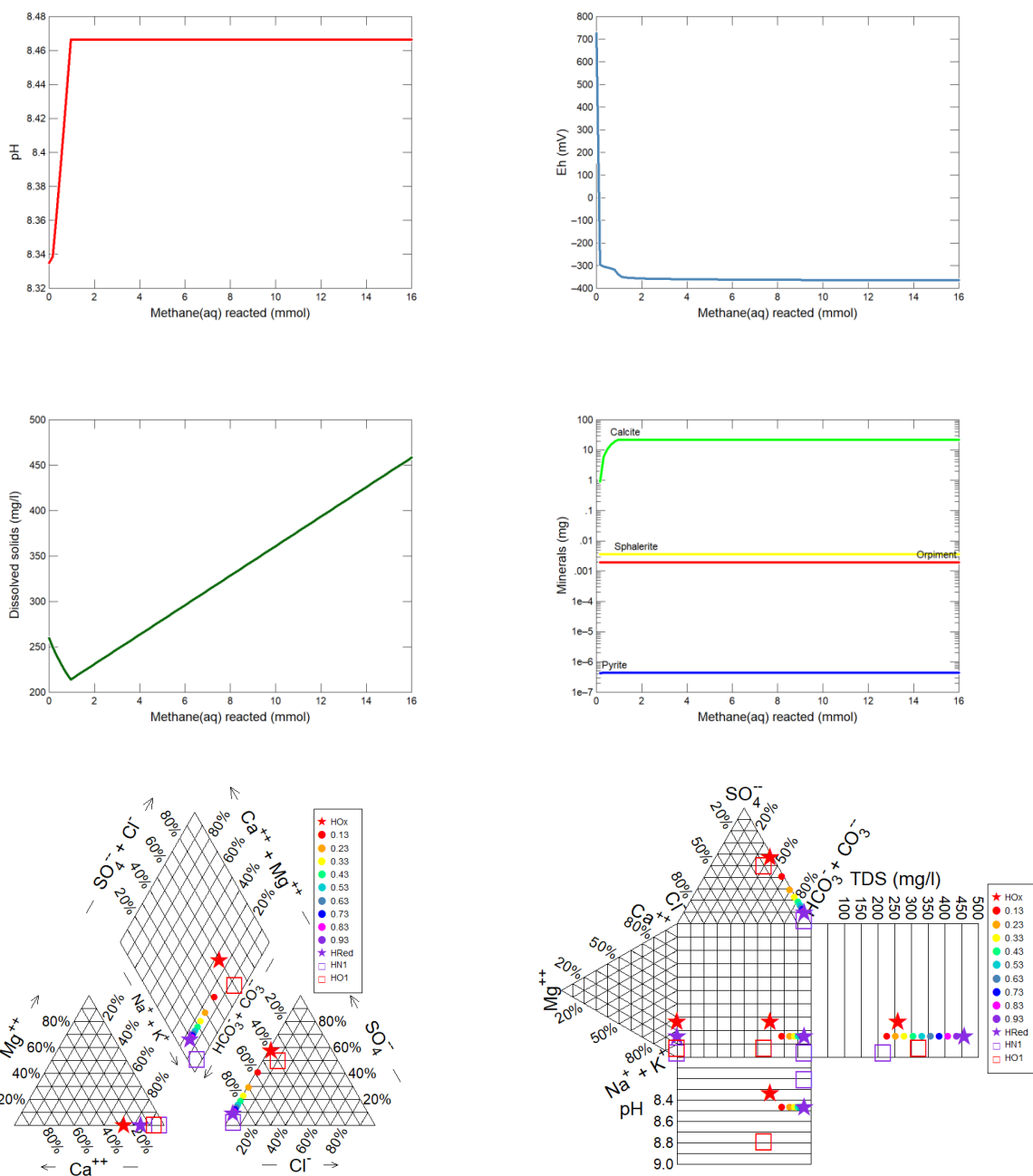


Obr. 17 Vývoj fyzikálně-chemických parametrů a chemického složení typické podzemní vody mělčího oběhu zájmové lokality po oxidaci pyritu za přítomnosti kalcitu atmosférickým kyslíkem se spolupůsobením atmosférického oxidu uhličitého MOx při přechodu zpět do redukčního režimu po uzavření a zatopení hlubinného úložiště. Redukce byla simulována působením octanu sodného až do konečného stavu podzemních vod mělčího oběhu v redukčních podmínkách MRed. Barevné kódování a čísla v legendě ukazují stav systému pro různou pokročilost reakce při přechodu od počátečního stavu MOx ke konečnému stavu MRed. Pro porovnání jsou uvedeny pozice reálných podzemních vod zájmové lokality, jejichž složení je ovlivněno (MO1) a neovlivněno (MN1) hornickou činností a technickými pracemi

4.5.2 Podzemní vody hlubokého oběhu

Při simulaci redukce podzemních vod hlubokého oběhu, které vznikly v průběhu oxidace pyritu obsaženého v horninách atmosférickým kyslíkem za přítomnosti atmosférického oxidu uhličitého HOx, působením metanu se vzájemný poměr hlavních kationů a anionů pohybuje stejným směrem, jako jsou trendy změn mezi hornickou činností a technickými pracemi ovlivněnými a neovlivněnými podzemními vodami hlubokého oběhu zájmové lokality (Obr. 18). V konečné fázi je pak dosaženo i principiálně stejných pozic modelových a reálných podzemních vod v Piperově a Durovově diagramu.

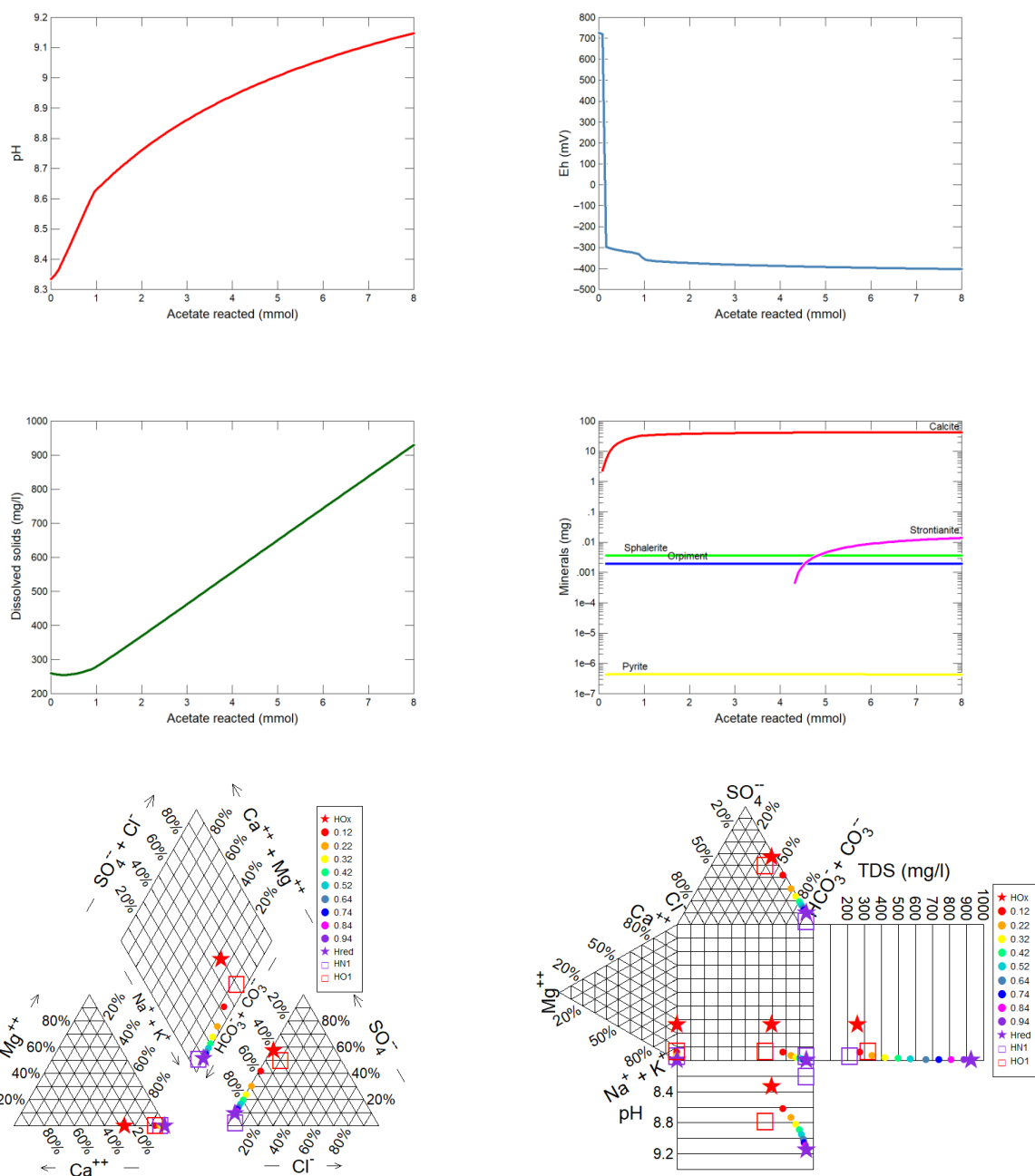
Odlišný je trend změn hodnot pH a celkové mineralizace, který souvisí s celkovou koncentrací rozpuštěných karbonátových látek a fugacitou oxidu uhličitého.



Obr. 18 Vývoj fyzikálně-chemických parametrů a chemického složení typické podzemní vody hlubokého oběhu zájmové lokality po oxidaci pyritu za přítomnosti kalcitu atmosférickým kyslíkem se spolupůsobením atmosférického oxidu uhličitého HOx při přechodu zpět do redukčního režimu po uzavření a zatopení hlubinného úložiště. Redukce byla simulována působením metanu až do konečného stavu podzemních vod hlubokého oběhu v redukčních podmínkách HRed. Barevné kódování a čísla v legendě ukazují stav systému pro různou pokročilost reakce při přechodu od počátečního stavu HOx ke konečnému stavu HRed. Pro porovnání jsou uvedeny pozice reálných podzemních vod zájmové lokality, jejichž složení je ovlivněno (HO1) a neovlivněno (HN1) hornickou činností a technickými pracemi.

Při přechodu modelové vody hlubokého běhu HOx, která vznikla v průběhu oxidace pyritu obsaženého v horninách za přítomnosti kalcitu atmosférickým kyslíkem v přítomnosti atmosférického oxidu uhličitého, do redukčních podmínek působením octanu sodného je

vývoj systému principiálně stejný, jako při působení metanu (Obr. 19). Rozdíl je v tom, že konečné hodnoty pH a celkové koncentrace rozpuštěných látek jsou výrazně vyšší jak ve srovnání s působením metanu, tak i ve srovnání s reálnými podzemními vodami zájmové lokality stejného charakteru.



Obr. 19 Vývoj fyzikálně-chemických parametrů a chemického složení typické podzemní vody hlubokého oběhu zájmové lokality po oxidaci pyritu za přítomnosti kalcitu atmosférickým kyslíkem se spolupůsobením atmosférického oxidu uhličitého HOx při přechodu zpět do redukčního režimu po uzavření a zatopení hlubinného úložiště. Redukce byla simulována působením octanu sodného až do konečného stavu podzemních vod hlubokého oběhu v redukčních podmínkách HRed. Barevné kódování a čísla v legendě ukazují stav systému pro různou pokročilost reakce při přechodu od počátečního stavu HOx ke konečnému stavu HRed. Pro porovnání jsou uvedeny

pozice reálných podzemních vod zájmové lokality, jejichž složení je ovlivněno (HO1) a neovlivněno (HN1) hornickou činností a technickými pracemi

4.5.3 Trendy změn hodnot pH a celkové mineralizace při přechodu do redukčních podmínek

Při modelování geochemického vývoje podzemních vod mělkého a hlubokého oběhu na lokalitě Kraví hora (PVP Bukov) po uzavření hlubinného úložiště a jeho zatopení bylo dosaženo dobrého souladu mezi modely a reálnými podzemními vodami zájmové lokality pro vzájemné poměry hlavních kationů a anionů.

Byl potvrzen i stejný trend vývoje hodnot pH v průběhu přechodu horninového prostředí do redukčních podmínek u podzemních vod mělkého oběhu, model však vykazuje větší rozdíl v hodnotách pH mezi oxidačními a redukčními podmínkami. To je způsobeno tím, že modely jsou realizovány jako vsádkové experimenty (chybí transportní složka), zatímco v reálném horninovém prostředí dochází i k pohybu podzemní vody mimo oblast původní interakce s atmosférou a změny pH podzemní vody jsou efektivně tlumeny rozpuštěnými karbonátovými látkami při mísení s neovlivněnými podzemními vodami (rozpuštěné karbonátové látky jsou v nich hlavním anionem) a interakcí s horninovými karbonáty (kalcitem a dolomitem).

U vod hlubokého oběhu je dokonce trend změn hodnot pH v modelech a v reálném horninovém prostředí opačný. Tento rozdíl je způsoben tím, že zatímco v průběhu přechodu modelového prostředí z oxidačních do redukčních podmínek působením organických látek roste koncentrace rozpuštěných karbonátových látek v důsledku jejich rozkladu a jejich vlastní oxidace, v reálných podzemních vodách je pro hluboké neovlivněné vody charakteristická zřetelně nižší koncentrace rozpuštěných karbonátových látek a nižší hodnoty pH s tím, že podzemní vody hlubokého oběhu zájmové lokality jsou mírně až výrazně nenasyceny vůči kalcitu.

S tím také souvisí rozdíl v celkové koncentraci rozpuštěných látek, kdy při přechodu horninového prostředí a podzemních vod zájmové lokality do redukčních podmínek v modelovém prostředí dochází ke zřetelnému růstu celkové mineralizace podzemních vod. U reálných podzemních vod v redukčních podmínkách na zájmové lokalitě jsou celkové koncentrace rozpuštěných látek naopak zřetelně nižší. Zde je třeba opět vzít v úvahu, že v modelovém prostředí odpovídá simulovaná interakce vsádkovému experimentu a všechny produkty redukce zůstávají v modelovém systému, zatímco v reálném horninovém prostředí dochází k pohybu podzemní vody a postupnému „vyplachování“ produktů redukce z oblasti interakce původně postižené oxidačními procesy.

To je také v dobrém souladu s vyhodnocením vývoje složení podzemních vod na uzavřených a zatopených ložiscích, kdy v prvním období po zatopení ložiska a jeho přechodu do redukčního režimu v průběhu několika měsíců prudce narostou celkové koncentrace rozpuštěných látek, které postupně klesají a v časovém rozmezí prvních desítek let se postupně vrací k původním hodnotám (Zeman 2016).

4.6 Model interakce podzemních vod s horninou po obnovení stabilního hydrogeologického režimu

Odhad vývoje fyzikálně-chemických parametrů a chemického složení podzemních vod lokality Kraví hora (PVP Bukov) po otevření, provozu a uzavření hlubinného úložiště je možné založit na dvou typech reálných dat a jejich modelovém uchopení:

- Monitoringu podzemních vod mělčího a hlubokého oběhu na zájmové lokalitě, které je realizováno v rámci řešení projektu a zpracováno geochemickými modely
- Dlouhodobém monitoringu důlních vod a jejich vývoje na uzavřených a zatopených dolech

Fyzikálně-chemické parametry a chemické složení podzemních vod mělčího a hlubokého oběhu a jejich porovnání s modelovým zpracováním ukazuje, že základní přístup a hlavní procesy, které byly pro modelové uchopení využity, dobře odpovídají reálným procesům a dávají dobrou představu o vývoji podmínek v hlubinném úložišti v průběhu jeho otevření, provozu, uzavření a zatopení.

Odhad založený na vývoji fyzikálně-chemických parametrů a chemického složení reálných důlních vod má výhodu v tom, že v sobě zahrnuje dlouhodobý časový vývoj a komplexní horninové prostředí se složitým prouděním podzemních vod. Pro lokalitu Kraví hora (PVP Bukov) se bezprostředně nabízí srovnání s uzavřeným a zatopeným uranovým ložiskem Olší-Drahonín. Ložisko Olší-Drahonín bylo uzavřeno v roce 1989, k jeho úplnému zatopení došlo v roce 1995 a od té doby jsou důlní vody systematicky monitorovány podnikem DIAMO, s. p., o. z. GEAM. Další výhodou je, že se při otevření, provozu, uzavření a zatopení ložiska jedná o principiálně stejné změny režimu prostředí, jaké budou spojeny s otevřením, provozem, uzavřením a zatopením hlubinného úložiště. Přitom je destrukce původního horninového prostředí spojená s hornickou činností nesrovnatelně horší, než bude při technicky šetrném budování hlubinného úložiště. Z tohoto důvodu se na ložiscích projevují v mnohem vyhraněnější míře klíčové procesy, které jsou spojeny se změnami režimu horninového prostředí.

V průběhu tří měsíců se po zatopení uranového ložiska Olší-Drahonín a jeho přechodu do redukčního režimu projevil řádový nárůst koncentrace rozpuštěných látek a jednotlivých složek jako jsou sírany, rozpuštěné železo, mangan a uran. Přitom nedošlo k výraznější změně hodnot pH. Tyto koncentrace ještě dále po dobu půl a tří čtvrtiny roku rostly, maxima koncentrací bylo pro každou z uvedených složek dosaženo v jiném čase. Po dosažení maxima koncentrací se trendy koncentrací otáčejí a koncentrace jednotlivých složek klesají. Přitom má pokles koncentrací pro každou složku jiný charakter. Tento vývoj svědčí o tom, že se nejedná o pouhé vyplachování podzemních vod, jejichž chemické složení bylo výrazně ovlivněno hornickou činností, ale že se jedná o přechod horninového prostředí do redukčních podmínek s redukčním rozpouštěním produktů oxidace, které se v horninovém prostředí nahromadily v době provozu dolu a nyní se redukčně rozpouštějí a dále redukčně přeměňují na stabilní fáze. Další podrobnosti jsou uvedeny ve zprávě Zeman (2016).

Klíčovým údajem je, že pokles koncentrací pokračuje i po více než dvaceti letech a „exponenciálně“ směřuje k původním koncentracím složek podzemních vod před začátkem hornické činnosti. V průběhu více než dvaceti let poklesly koncentrace v závislosti na složce na třetinu až desetinu maximální hodnoty. Stejný trend vývoje parametrů důlních vod byly potvrzeny i na dalších ložiscích nezávisle na jejich typu (rudní, uranová, uhelná), samozřejmě s jinými koncentracemi, dobou dosažení maxima koncentrací a trendem jejich

poklesu, ale v principu se stejnou časovou škálou. Tyto rozdíly však nejsou pro celkový vývoj určující a jsou dány lokálními podmínkami.

Z vyhodnocení monitoringu podzemních vod mělčího a hlubokého oběhu, který byl proveden v rámci tohoto projektu, monitoringu důlních vod prováděném podnikem DIAMO, s. p., o. z. GEAM a údajů subdodavatele MU Brno a modelů geochemického vývoje podzemních vod v kontaktu s horninovým prostředím pro zájmovou lokalitu lze vyvodit následující závěry:

- Po uzavření a zatopení hlubinného úložiště dojde v oblasti interakce horninového prostředí a podzemních vod s atmosférou v průběhu zhruba jednoho roku ke dvoj- až trojnásobnému zvýšení koncentrace rozpuštěných látek a některých složek podzemních vod (sírany, železo, mangan), hodnoty pH se změní jen nevýznamně
- V průběhu prvních desítek let koncentrace výrazně poklesnou a v průběhu prvních stovek let se obnoví původní prostředí, které v oblasti hlubinného úložiště panovaly před jeho otevřením

Na základě uvedených faktů lze předpokládat, že v horizontu X 000 a více let budou plně obnoveny podmínky, které v oblasti hlubinného úložiště panovaly před jeho otevřením a pro podzemní vody mělčích a hlubokého oběhu budou platit geochemické modely podzemních vod, které byly zpracovány v rámci tohoto projektu pod označením MN1m pro podzemní vody mělčího oběhu a pod označením HN1m pro vody hlubokého oběhu. Jejich parametry jsou uvedeny v Tab. 15 a graficky zobrazeny na Obr. 12.

4.6.1 Geochemické modely podzemních vod pro období po permafrostu

Pro modelování podmínek, které mohou nastat po ukončení doby ledové, a bude docházet k odtávání vody permafrostu, která bude infiltrovat do horninového prostředí, byly připraveny pro potřeby transportně reakčního modelování geochemické modely vod, ve kterých bude původní podzemní voda ředěna touto infiltrující vodou.

Jako výchozí modely podzemních vod byly použity modely podzemních vod mělčího a hlubšího oběhu, které byly připraveny pro transportně reakční modelování v předchozí etapě přípravy geochemických modelů (SGW2 a SGW3).

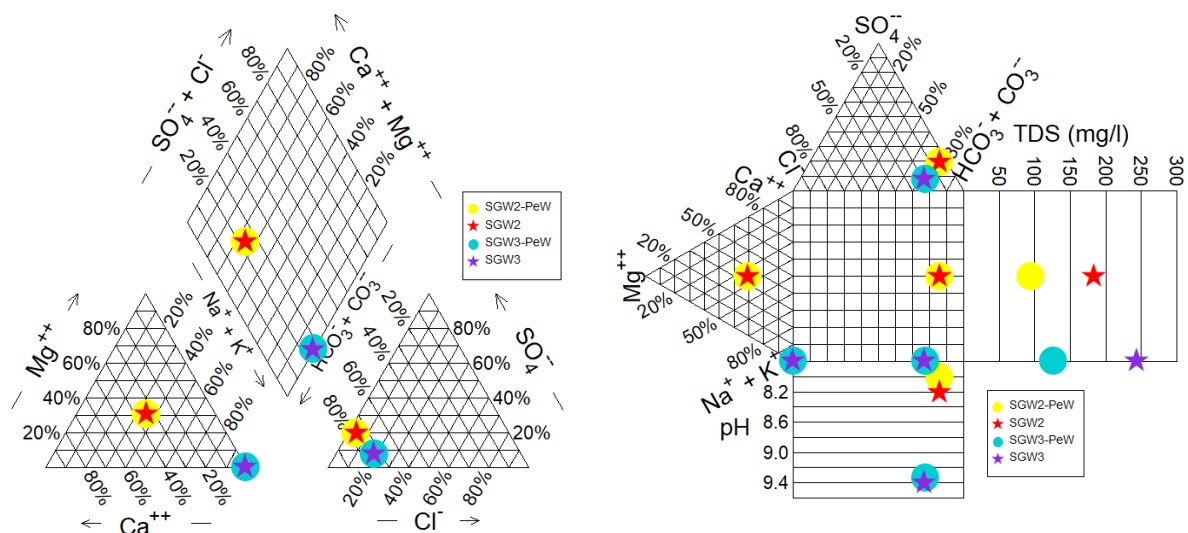
Odtávající voda permafrostu byla v prvním přiblížení simulována čistou vodou, pro kterou je charakteristický parciální tlak oxidu uhličitého $\log p_{\text{CO}_2} = -3,2$, což odpovídá parciálnímu tlaku oxidu uhličitého pro podzemní vodu mělčího oběhu SGW2. Předpokládány jsou anoxické podmínky. Voda je označena jako PeW (Permafrost water).

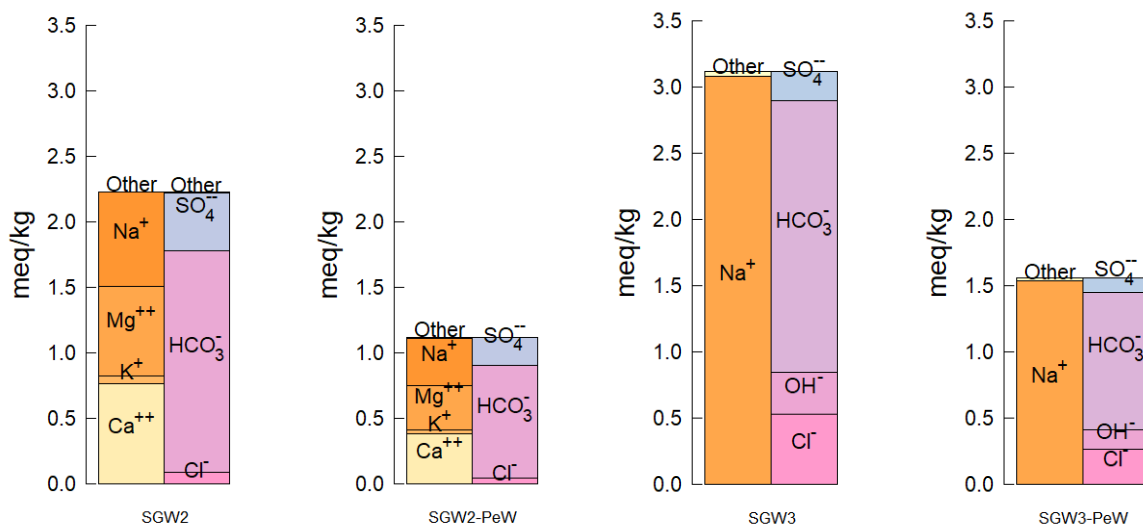
Vody SGW2 a SGW3 byly s vodou odtávajícího permafrostu míšeny v poměru 1:1. Výsledné fyzikálně-chemické parametry a složení vod včetně stupně nasycení vůči zvoleným minerálům jsou uvedeny v Tab. 16 a graficky zobrazeny na Obr. 20. Jak je na první pohled patrné z Piperova a Durovova diagramu, vzájemné poměry hlavních kationů a anionů se řaděním nezměnily, u obou vod došlo ke snížení celkové koncentrace rozpuštěných látek téměř na polovinu (není to přesně na polovinu, protože voda odtávajícího permafrostu také mírně přispívá rozpuštěnými karbonátovými, jejich koncentrace je však natolik nízká, že se prakticky neprojeví na vzájemném poměru hlavních anionů) a k mírnému snížení hodnoty pH. Zároveň u obou vod došlo k mírnému poklesu parciálního tlaku oxidu uhličitého.

Tab. 16 Výchozí fyzikálně-chemické parametry a složení podzemních vod SGW2 a SGW3, vody odtávajícího permafrostu PeW a výsledné složení podzemních vod SGW2 a SGW3 poté, co byly

smíšený s vodou odtávajícího permafrostu v poměru 1:1. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi

Parameter	Unit	SGW2	SGW3	PeW	SGW2-PeW	SGW3-PeW
pH		8.2	9.4	5.506	8.013	9.339
Eh	mV	236.6	236.6	488.6	265.4	404.0
Temperature	°C	25	25	25	25	25
Al ³⁺	mol kgw ⁻¹	5.68E-08	8.60E-07		2.84E-08	4.30E-07
Ca ²⁺	mol kgw ⁻¹	3.84E-04	3.00E-06		1.92E-04	1.50E-06
Cl ⁻	mol kgw ⁻¹	9.31E-05	5.28E-04		4.66E-05	2.64E-04
Fe ²⁺	mol kgw ⁻¹	3.60E-12	5.60E-12		1.80E-12	2.80E-12
HCO ₃ ⁻	mol kgw ⁻¹	1.69E-03	2.05E-03	2.46E-05	8.57E-04	1.04E-03
K ⁺	mol kgw ⁻¹	5.37E-05	1.79E-05		2.69E-05	8.95E-06
Mg ²⁺	mol kgw ⁻¹	3.42E-04	4.12E-06		1.71E-04	2.06E-06
NO ₃ ⁻	mol kgw ⁻¹	0.00E+00	0.00E+00			
Na ⁺	mol kgw ⁻¹	7.22E-04	3.08E-03		3.61E-04	1.54E-03
SO ₄ ²⁻	mol kgw ⁻¹	2.19E-04	1.09E-04		1.10E-04	5.45E-05
SiO ₂ (aq)	mol kgw ⁻¹	1.02E-04	1.33E-04		5.10E-05	6.65E-05
Calculated						
H ⁺	mmol kgw ⁻¹	-6.81E-03	-3.20E-01	2.46E-02	8.90E-03	-1.48E-01
Dissolved solids	mg L ⁻¹	183.5	243.4	6.783	95.24	125.4
Charge imbalance error		0.00%	-0.02%	0.02%	0.00%	-0.01%
Water type		Ca-HCO3	Na-HCO3	H-HCO3	Ca-HCO3	Na-HCO3
CO ₂ (g)	log fugacity	-3.200	-4.363	-3.199	-3.299	-4.580
O ₂ (g)	log fugacity	-34.306	-29.506	-28.042	-33.107	-18.428
Goethite	log Q/K	-0.002	-0.010		-0.300	-0.285
Kaolinite	log Q/K	-0.001	-0.034		-0.818	-1.059
Calcite	log Q/K	-0.001	-0.986		-0.738	-1.535
Quartz	log Q/K	0.000	-0.002		-0.298	-0.282





Obr. 20 Grafické porovnání složení vod SGW2 a SGW3 před a po ředění vodou odtávající z permafrostu v poměru 1:1

4.7 Model šíření korozních produktů

4.7.1 Úvod

Cílem této části práce bylo prošetřit změny fyzikálně-chemických parametrů bentonitové pórové vody a jejich prostorový dosah v bentonitové bariéře vlivem koroze ocelového pláště UOS a následného transportu korozních produktů bentonitovým materiálem. Sledovanými fyzikálně-chemickými parametry jsou především oxidačně-redukční potenciál (E_h), pH a koncentrace rozpuštěného železa.

Pevné železo Fe(s) koroduje ve vodném prostředí za anoxických podmínek podle chemické rovnice (4.7.1):



Korozí se podle rovnice (4.7.1) uvolňují do roztoku ionty dvojmocného železa, hydroxylové ionty a vodík. Tím dochází ke změně fyzikálně-chemických podmínek (např. zvýšení pH vlivem nárůstu koncentrace OH^- , zvýšení koncentrace Fe a pokles E_h), které jsou však vyrovnávány hydrolýzou železnatých iontů za vzniku hydroxidu železnatého a dalšími reakcemi v systému, jako je např. srážení magnetitu (Fe_3O_4) nebo jiných stabilních korozních produktů. Některé korozní produkty mohou být zároveň i alteračními produkty bentonitu. Za anoxických podmínek jsou takovými minerály např. greenalit a chamosit, tj. fylosilikátové minerály obsahující železo (např. Gondolli et al. 2016, 2018).

Modelování koroze železa a následného šíření korozních produktů má za cíl studovat časový průběh a prostorový dosah výše popsaných fyzikálně-chemických změn v systému. Pro takový účel je zapotřebí aplikovat metody geochemického reakčně-transportního modelování. Problematika geochemického modelování koroze uhlíkové oceli a korozních produktů je v současné době rozvíjena v rámci projektu „Chování UOS pro VJP a RAO/Korozní produkty“ (dále jen „Korozní produkty“). V tomto projektu je procesem postupných kroků přes model rovnovážný a kinetický vyvíjen komplexní model reakčního

transportu korozních produktů v geochemickém programu PHREEQC, verze 3 (Parkhurst a Appelo 2013). Dosavadní výsledky zmiňovaného projektu, které jsou zaměřené na rovnovážné a kinetické modelování interakcí v systému železo/voda/bentonit bez zahrnutí transportních jevů, byly shrnuty v nedávné práci Gondolli et al. (2018). Výsledky tohoto typu modelování ukázaly, že v zájmovém systému složeném z práškového železa, bentonitu BaM a výchozí podzemní vody SGW-UOS za anoxických podmínek a teploty 25 °C je v prvotních fázích geochemického vývoje systému hlavním korozním produktem magnetit. Ten je však s postupujícím časem nahrazován stabilnějším chamositem či greenalitem, které tak postupně přebírají úlohu dominantních korozních produktů v dlouhodobém časovém měřítku vývoje systému až ke stavu termodynamické rovnováhy. Tyto závěry jsou v dobré shodě s výsledky podobných studií, např. Montes-H et al. (2005), de Combarieu et al. (2007) nebo Savage et al. (2010).

Zmiňovaná zpráva autorů Gondolli et al. (2018) obsahuje také podrobnější rešerši zahraniční literatury zabývající se geochemickým modelováním korozních produktů. Obecný přehled na téma vzniku a vývoje korozních produktů v prostředí kontaktu železo/kompaktovaný jíl podává také dřívější zpráva Gondolli et al. (2016).

V rámci vývoje modelu v projektu „Korozní produkty“ zatím nebylo přistoupeno k zahrnutí transportních (v tomto případě difúzních) jevů. Reakčně-transportní modelování, které bude prezentováno v této kapitole, tak práce v projektu „Korozní produkty“ lehce předbíhá. Z tohoto důvodu je zde prezentovaný transportní model vhodně zjednodušený. Problematika bude dále ve větší míře rozvíjena v rámci projektu „Korozní produkty“.

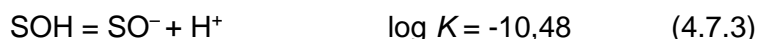
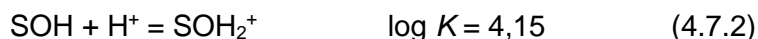
4.7.2 Popis reakčně-transportního modelu

Reakčně-transportní model pro simulace šíření korozních produktů, který byl sestaven a použit v této práci, je volně založen na modelu, který pro švédskou společnost SKB vytvořili Hunter et al. (2007). Ti model vytvořili v prostředí programu PHREEQC, verze 2 (Parkhurst a Appelo 1999) s aplikací termodynamické databáze HATCHES (Bond et al. 1997). Ve stručnosti se jedná o jednodimenzionální (1D) reakčně-transportní model transportu železa do bentonitu MX-80 po anaerobní korozi oceli. V modelu je zahrnuta např. kineticky kontrolovaná koroze oceli, kationová výměna a povrchová komplexace na povrchu bentonitu a také srážení magnetitu jakožto korozního produktu. Takto definovaným modelem autoři simulovali provedené experimenty na korozní jevy v časovém rozsahu 830 dní.

Uvedený model Hunter et al. (2007) byl pro potřeby této práce modifikován tak, aby v něm byly zohledněny vlastnosti a parametry námi studovaného systému železo/bentonit BaM/pórová voda založená na SGW2 nebo SGW3, a aby byl použitelný i pro simulace vývoje v delším časovém horizontu (10 tisíc až 100 tisíc let). Kód takto vytvořeného modelu v programu PHREEQC (verze 3) s použitím databáze LLNL.DAT je možné nalézt v Příloha č. 5.

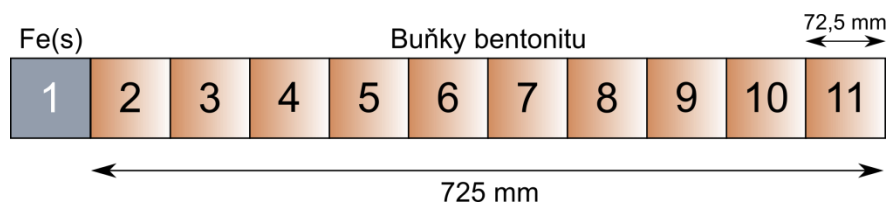
Definice modelů nabízí obecně mnoho stupňů volnosti ve smyslu různých možností, kterék popsat probíhající procesy, jako je např. koroze železa, sorpční procesy nebo srážení sekundárních minerálů. Z toho důvodu bylo zapotřebí definovat charakteristiky a parametry základního referenčního modelu pro šíření korozních produktů. Tento referenční model je založen mj. na naměřených datech z experimentů (např. difúzní koeficient nebo parametry sorpčních jevů). Předpoklady, parametry a charakteristiky referenčního modelu jsou následující:

- Uvažována byla teplota 25 °C a anoxické podmínky
- Geometrie 1D reakčně-transportního modelu byla nastavena na základě parametrů uvažované bentonitové bariéry pro kontejner s UOS VVER 440. Schéma uvažované geometrie 1D modelu je ilustrováno na Obr. 21. Bentonitová bariéra o celkové tloušťce 725 mm byla rozdělena do 10 modelových buněk (buňky 2–11 na Obr. 21) po 72,5 mm. Před buňky reprezentující bentonitovou bariéru byla připojena korozní buňka (buňka 1 na Obr. 21) rovněž o délce 72,5 mm, do které bylo umístěno korodující pevné železo. Ve všech buňkách byla na počátku uvažována bentonitová voda B-SGW2-ANOX (viz Tab. 5) v množství 1 l
- Mechanismus transportu rozpuštěných složek bentonitem byl uvažován jako prostá difúze. Efektivní difúzní koeficient byl pro všechny složky zvolen stejný o hodnotě $D_e = 1,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
- Koroze železa popsaná rovnicí (4.7.1) byla uvažována jako kineticky kontrolovaná. Rychlostní rovnice se obvykle (např. Savage et al. (2010)) používá ve tvaru $r = kS(1 - Q/K)$, kde r je rychlost reakce [mol s^{-1}], k je rychlostní konstanta [$\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$], S je povrch železa dostupný pro reakci [m^2], Q je reakční kvocient (někdy také aktivní produkt) a K rovnovážná konstanta reakce (4.7.1). Rychlosti koroze železa v podmínkách rozhraní UOS/bentonit se pohybují nejčastěji v intervalu 0,1–20 $\mu\text{m rok}^{-1}$, různé studie archeologických analogů dokládají korozní rychlosti v podobném rozmezí 0,1–10 $\mu\text{m rok}^{-1}$ (Wersin et al. 2008). Pro referenční model v této práci byla zvolena řádově střední hodnota korozní rychlosti 1 $\mu\text{m rok}^{-1}$, ze které lze přepočtem dospět k rychlostní konstantě koroze železa $k = 4,47 \cdot 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Korozní rychlost 1 $\mu\text{m rok}^{-1}$ nebo podobná byla uvažována např. i v modelovacích pracích Wersina et al. (2008) nebo de Combarieu et al. (2007). Je třeba zmínit, že korozní rychlost je v blízkosti stavu nasycení roztoku vůči Fe(s) redukována prostřednictvím členu $(1 - Q/K)$ v rychlostní rovnici (tento člen je někdy nazýván chemickou afinitou). Kvůli tomu je pak výsledná rychlost r nižší než součin $k \cdot S$
- Reakční povrch železa (S) v rychlostní rovnici koroze Fe(s) byl odhadnut na základě představy o válcovém tvaru transportní korozní buňky (buňka 1 na Obr. 21). Ze znalosti objemu tohoto válce (odpovídá objemu vody 1 l v buňce) a jeho výšce (odpovídá délce buňky 72,5 mm) lze vypočítat povrch podstavy válce na $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$, která představuje plochu železa dostupnou pro reakce s vodnou fází. Tato hodnota byla použita v modelu pro reakční povrch železa
- Množství pevného železa v korozní buňce bylo nastaveno na 100 mol, což zaručuje jeho dostatečný přebytek. Množství přítomného pevného železa nemá v modelu vliv na rychlost koroze ani jiné děje
- Kationtová výměna byla popsána pomocí reakcí v Tab. 9, přičemž byla navíc přidána reakce pro dvojmocné železo: $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{X}^- = \text{FeX}_2$ ($\log K = 0,44$ podle Parkhurst a Appelo (2013)). Fe^{2+} se tedy v modelu také může účastnit ionovými reakcí a být sorbováno v mezivrstvě jílových minerálů bentonitu
- Jelikož anaerobní koroze železa uvolňuje do roztoku velké množství aniontů OH^- (viz rovnice (4.7.1)), bylo zapotřebí do modelu zahrnout schopnost bentonitu pufovat pH pomocí povrchových komplexačních reakcí – protonace a deprotonace tzv. „edge sites“ (Bradbury a Baeyens 2002; Červinka a Gondolli 2015). Protonace a deprotonace byla popsána pomocí jednoho typu vazebného místa, na kterém mohou probíhat následující reakce (4.7.2 a 4.7.2). Převzato ze zprávy Červinka a Hanuláková (2013):



Množství vazebných míst pro povrchovou komplexaci na jednotku hmotnosti bentonitu bylo v modelu uvažováno jako $1,51 \cdot 10^{-1} \text{ mol kg}^{-1}$ (Červinka a Hanuláková (2013)). Výchozí obsazenost vazebných míst byla určena preekvilibrací při pH a P_{CO_2} bentonitové vody

- V každé z bentonitových buněk (buňky 2–11) bylo s ohledem na objem vody 1 l, porozitu bentonitu 41,5 % a hustotu kompaktovaného bentonitu 1600 kg m^{-3} uvažováno množství bentonitu BaM o hodnotě 3,86 kg. V buňkách 2–11 byla k této hmotnosti bentonitu vztažena množství míst pro kationovou výměnu (viz Tab. 9) a povrchovou komplexaci
- V modelu bylo zakázáno rozpouštění i srážení primárních minerálů bentonitu. Jediným sekundárním minerálem a zároveň pevným korozním produktem, který se v modelu může tvořit, byl zvolen magnetit. Rovnovážné srážení magnetitu je povoleno pouze v buňkách bentonitové bariéry (buňky 2–11). Tento postup ve svém modelu aplikovali také Hunter et al. (2007)
- V modelu byly potlačeny redukce karbonátů (C^{IV}), síranů (S^{VI}) a dusičnanů (N^{V}) na nižší oxidační stavy. Tyto reakce jsou za daných podmínek termodynamicky schůdné, avšak z kinetického pohledu nepravděpodobné (Hunter et al. 2007)



Obr. 21: Schéma geometrie UOS a bentonitové bariéry uvažované v reakčně-transportním modelu. Buňka 1 odpovídá korozní buňce s pevným železem, buňky 2–11 představují bentonitovou bariéru

Vzhledem k nejistotám, které doprovázejí volbu předpokladů a parametrů referenčního modelu, byly provedeny také 3 případové studie (citlivostní testy), ve kterých byl některý z takových předpokladů a parametrů modelu pozměněn s cílem prošetřit, jaký dopad na výsledky modelu lze v tom či onom případě očekávat. Konkrétně se testovaly tyto tři případy:

- 1) Difuzní koeficient všech složek byl oproti referenčnímu modelu snížen o 1 řád, tj. na hodnotu $D_e = 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
- 2) V modelu nebyly oproti referenčnímu modelu uvažovány reakce protonace a deprotonace míst pro povrchovou komplexaci na bentonitu
- 3) Jako bentonitová pórová voda byla uvažována B-SGW3-ANOX (viz Tab. 5), tj. bentonitová voda vzešlá z výchozí podzemní vody SGW3

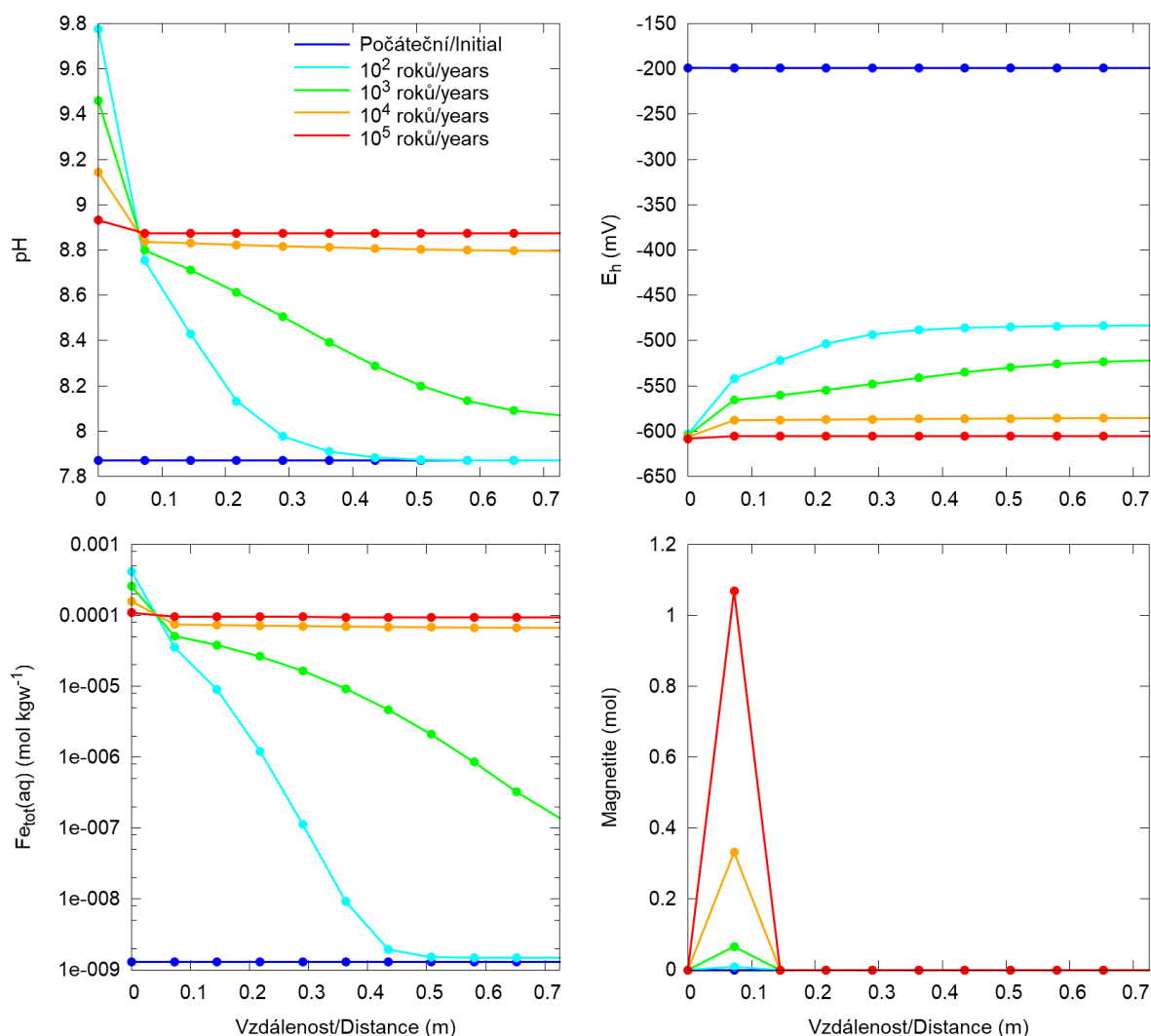
V následujících odstavcích jsou jako první představeny a diskutovány výsledky základního referenčního modelu šíření korozních produktů. Poté budou probrány také výsledky jednotlivých případových studií.

4.7.3 Výsledky základního referenčního modelu

Výsledky základního referenčního modelu popsaného v předcházející podkapitole jsou zobrazeny na Obr. 22. Výsledky jsou ilustrovány formou hodnot sledovaných veličin

v závislosti na vzdálenosti od korozní buňky směrem do bentonitové bariéry pro čtyři různé časy od počátku simulace: 100, 1 000, 10 000 a 100 000 let.

Vývoje pH a koncentrace Fe v referenčním modelu mají velmi podobnou charakteristiku – po 100 letech od počátku simulace jsou hodnoty těchto veličin v korozní buňce a také v prvních buňkách bentonitu výrazně zvýšené (v korozní buňce až pH = 9,8), což je důsledek koroze uvolňovaných iontů Fe^{2+} a OH^- podle rovnice (4.7.1) a jejich difúzí z korozní buňky směrem do bentonitu. Buňky bentonitu vzdálenější od korozní buňky jsou v čase 100 let změnami pH a koncentrace Fe prozatím nedotčeny. V čase jednoho tisíce let již ke většímu či menšímu zvýšení pH a koncentrace Fe došlo ve všech buňkách bentonitové bariéry. Hodnoty pH a koncentrace Fe v korozní buňce naopak postupně mírně klesají. V dalším časovém období potom dochází k postupnému srovnávání hodnot pH, koncentrace Fe, jakož i E_h napříč všemi buňkami bentonitu, až v čase 10 000 let dosáhnou ve všech buňkách bentonitu přibližně stejných hodnot. Koncentrace Fe ustavená v buňkách bentonitu odpovídá stavu nasycení vůči magnetitu. Další časové období do 100 tisíc let se nese v duchu jen mírných změn veličin a dorovnávání jejich hodnot napříč studovaným systémem. To je v dobrém souladu s výsledky Sampera et al. (2008), jejichž reakčně-transportní model předpovídá zvýšené pH o hodnotě 9,25 po 300 000 letech s tím, že dosah se týká celé bentonitové vrstvy o tloušťce 0,75 m.



Obr. 22: Vývoj pH, E_h , koncentrace železa a množství vysráženého magnetitu v závislosti na vzdálenosti od korozní buňky pro referenční model ve čtyřech různých časech od počátku simulace

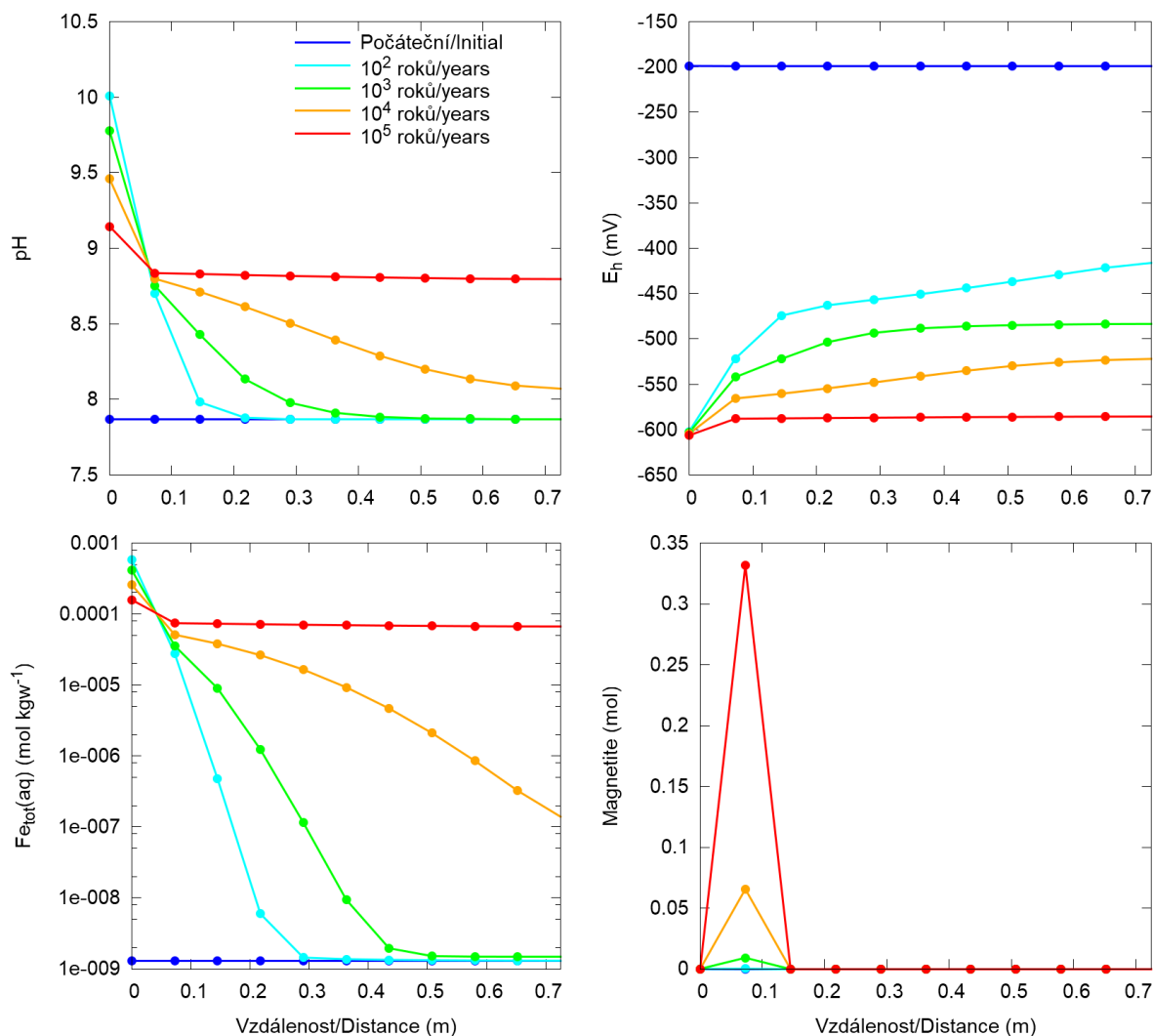
V případě vývoje oxidačně-redukčního potenciálu (E_h) lze na Obr. 22 vidět, že již po 100 letech od počátku je E_h napříč všemi buňkami sníženo oproti počátečnímu stavu na hodnotách zhruba -600 mV v případě korozní buňky a -500 až -600 mV v buňkách bentonitu. V dalších časových obdobích se hodnoty E_h napříč buňkami srovnávají na konečných přibližně -600 mV v čase 10 tisíc až 100 tisíc let. Také Samper et al. (2008) ve svém modelu predikovali snížení E_h na hodnotu přibližně -650 mV v celém profilu bentonitu.

Srážení magnetitu probíhá podle Obr. 22 pouze v první buňce bentonitové bariéry (buňka č. 2 na Obr. 21). To je způsobeno tím, že pouze do první bentonitové buňky vstupuje z korozní buňky voda o dostatečně vysoké koncentraci Fe, která odpovídá přesycení vody vůči magnetitu. V první bentonitové buňce se tedy magnetit sráží a to v takovém rozsahu, aby pórová voda v ní dosáhla právě stavu nasycení vůči magnetitu (saturační index magnetitu roven nule). V termínech transportního modelování v programu PHREEQC je potom do dalších buněk bentonitové bariéry (buňky č. 3–11) „odeslána“ voda magnetitem již nepřesycená (přesněji voda právě v rovnováze s magnetitem), tzn. magnetit se již v dalších buňkách nesráží. Stejný jev je patrný i u výsledků modelu autorů Hunter et al. (2007).

V buňkách bentonitu se rozpuštěné dvojmocné železo může také sorbovat prostřednictvím kationové výměny. V kontextu soutěže o volná iontovýměnná místa s ostatními kationty je však množství takto sorbovaného železa relativně nízké.

4.7.4 Výsledky citlivostního testu 1: Snížený difuzní koeficient

V prvním případě citlivostního testu byl efektivní difuzní koeficient pro všechny složky snížen o 1 řád oproti referenčnímu modelu na novou hodnotu $D_e = 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Výsledky tohoto testu jsou ilustrovány na Obr. 23.

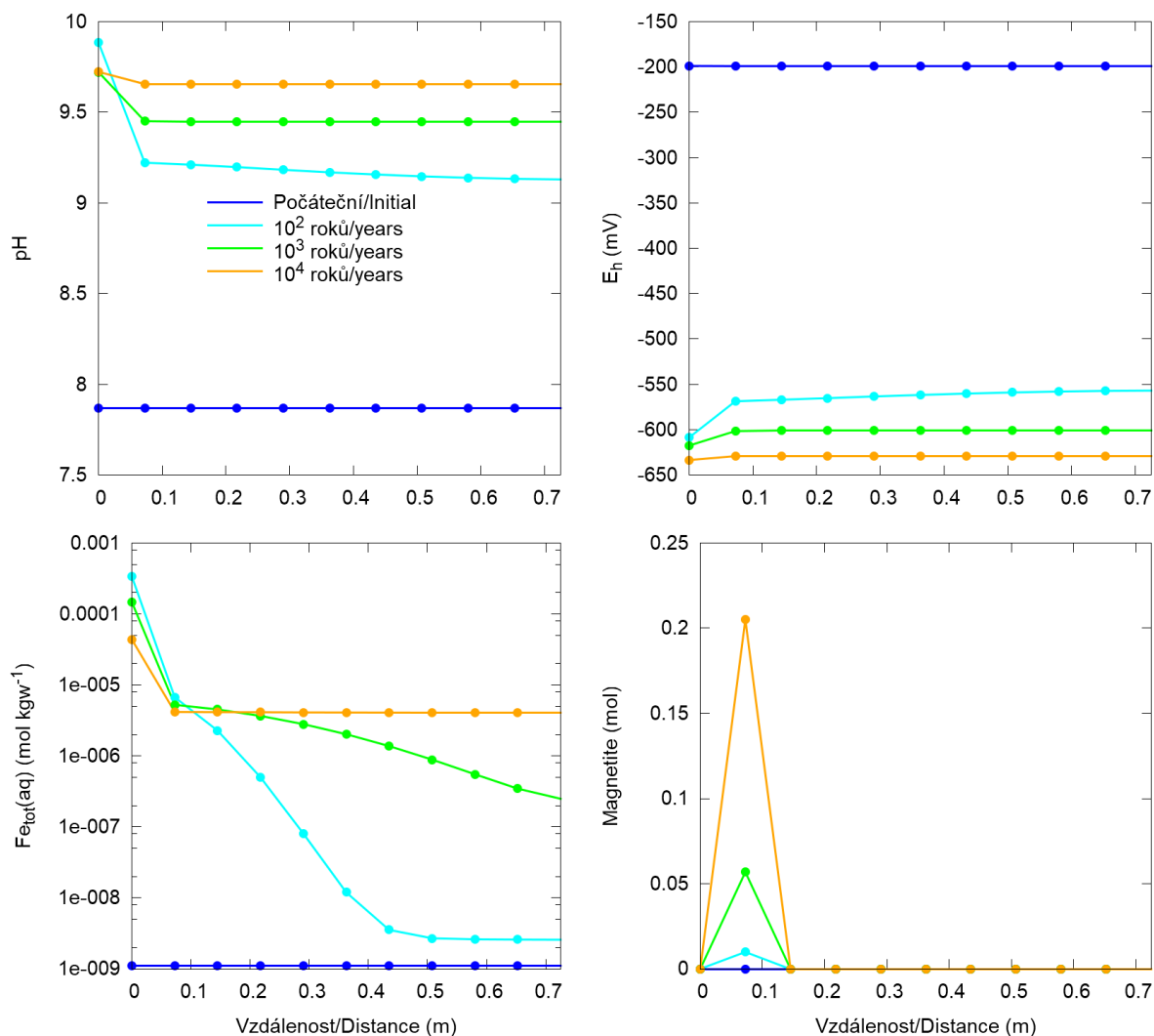


Obr. 23: Vývoj pH, E_h , koncentrace železa a množství vysráženého magnetitu v závislosti na vzdálenosti od korozní buňky ve čtyřech různých časech od počátku simulace pro případ, kdy je efektivní difuzní koeficient složek snížen o 1 řád na hodnotu $D_e = 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

Pomalejší difúze složek roztoku díky sníženému D_e má za následek to, že i v čase jednoho tisíce let nejsou změnami pH a koncentrace Fe dotčeny buňky bentonitu nejdále od korozní buňky. V čase 10 tisíc let již fronta změn pH a koncentrace Fe prošla celou bentonitovou bariérou. Výsledky tohoto testovaného případu vykazují celkově stejné trendy jako u referenčního modelu, pouze s tím rozdílem, že probíhající změny jsou z časového hlediska pomalejší – pro ustavení stejných hodnot sledovaných veličin (pH, E_h a koncentrace Fe) napříč celou délkou systému je zapotřebí delšího času. Ustálení vidíme na Obr. 23 až v čase rovném 100 tisícům let, dojde k němu však pravděpodobně již dříve v některém z časů mezi 10 tisíci až 100 tisíci lety, pro který do obrázku nebyly vykresleny výsledky.

4.7.5 Výsledky citlivostního testu 2: Povrchové komplexační reakce (protonace a deprotonace) nejsou uvažovány

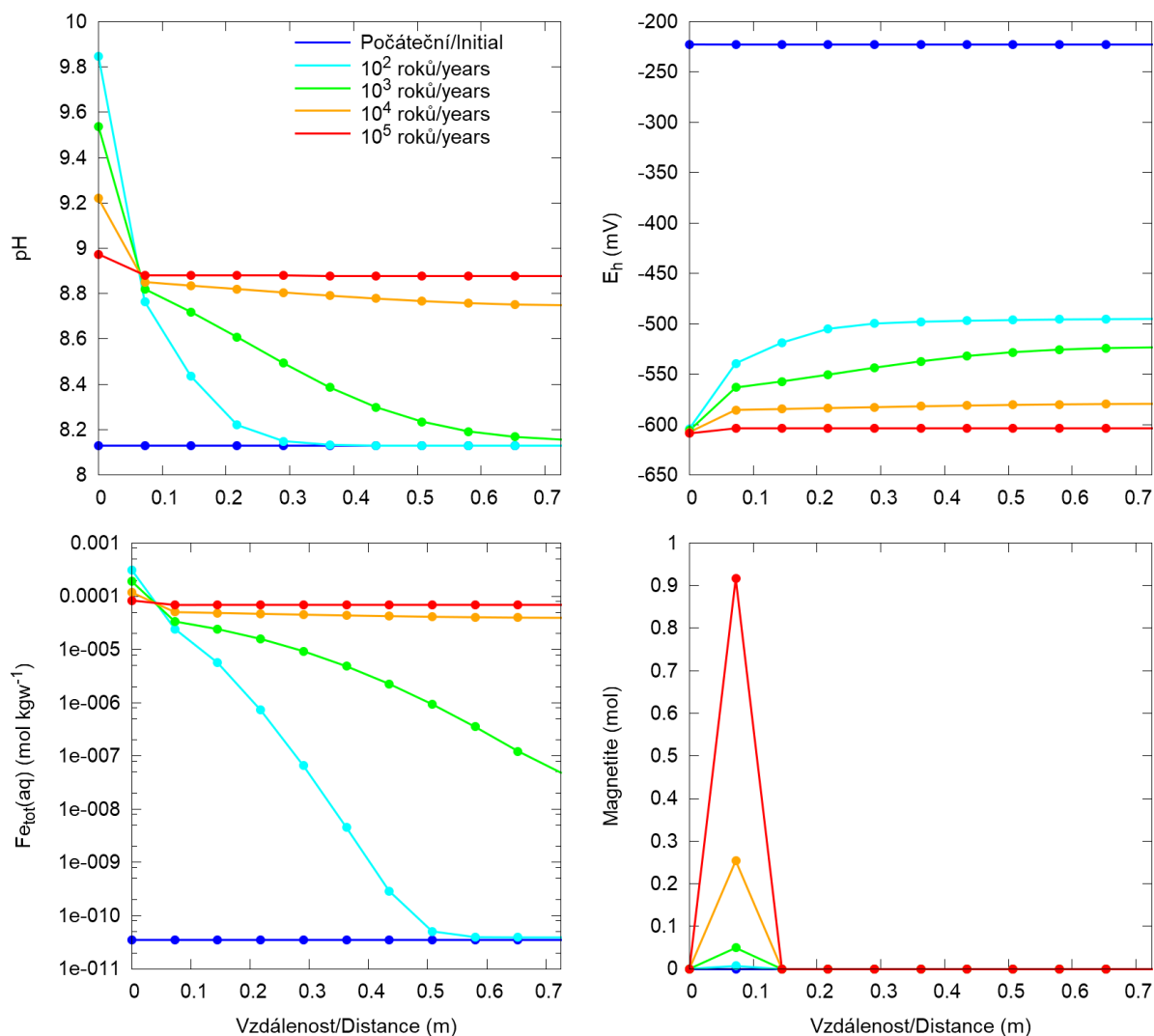
Druhý citlivostní test studoval případ, kdy v modelu nejsou zahrnuty a popsány povrchové kompletační reakce protonace a deprotonace povrchových „edge sites“. V takovém případě bentonit ztrácí svou schopnost pufovat pH své pórové vody. Výsledky tohoto testu jsou předmětem Obr. 24.



Obr. 24: Vývoj pH, E_h , koncentrace železa a množství vysráženého magnetitu v závislosti na vzdálenosti od korozní buňky ve třech různých časech od počátku simulace pro případ, kdy v modelu nejsou uvažovány reakce povrchové kompletaxe (protonace a deprotonace)

V tomto případě jsou změny v modelových výsledcích velmi výrazné. Značnými změnami pH a koncentrace Fe prošly všechny buňky bentonitu již během prvních 100 let simulace. Takový průběh lze vysvětlit tím, že změny pH způsobené korozí železa nejsou kompenzovány povrchovými protonacemi a deprotonacemi H^+ . Vzniklý vysoký koncentrační gradient mezi korozní buňkou a buňkami bentonitu má za následek rychlé putování rozpuštěných korozních produktů, přičemž po čase 1 000 let jsou již hodnoty veličin napříč buňkami relativně ustálené a ve zbývajícím čase do 10 tisíc let nalézají své takřka konečné hodnoty. pH pórové vody ustavené v modelu bez zahrnutí povrchových reakcí dosahuje hodnoty až 9,7, která není pro bentonitové vody příliš reálná (v referenčním modelu je výsledná hodnota pH přibližně 8,9, viz Obr. 22).

Z tohoto příkladu je zjevné, že zahrnutí povrchových komplexačních reakcí má v modelu pro šíření korozních produktů velký význam. Anaerobní koroze železa je spojena s produkcí hydroxylových iontů, čímž se významně zvyšuje pH roztoku. Schopnost jílových minerálů bentonitu pufrovat tyto změny pH by tedy v modelu pro korozní procesy měla být adekvátně popsána pomocí reakcí povrchové komplexace.



Obr. 25: Vývoj pH, E_h , koncentrace železa a množství vysráženého magnetitu v závislosti na vzdálenosti od korozní buňky ve čtyřech různých časech od počátku simulace pro případ, kde je v modelu uvažována pórová voda B-SGW3-ANOX

4.7.6 Výsledky citlivostního testu 3: Výchozí podzemní vodou je SGW3

V poslední variantě citlivostního testu byla v modelu místo bentonitové pórové vody B-SGW2-ANOX uvažována pórová voda B-SGW3-ANOX (viz Tab. 5). Ta je založena na výchozí podzemní vodě SGW3, která reprezentuje hluboké podzemní vody krystalinických hornin. Výsledky tohoto testu jsou obsahem Obr. 25. Jak plyne ze srovnání výsledků referenčního modelu (Obr. 22) a modelu s vodou B-SGW3-ANOX (Obr. 25), v obou případech se v systému dějí totožné změny, a to jak co do jejich rozsahu, tak i časového průběhu. Ač má pórová voda SGW3-ANOX na počátku např. lehce vyšší pH a nižší E_h než voda B-SGW2-ANOX, výsledné hodnoty těchto veličin ovlivněné korozí železa jsou v obou případech totožné (pH = 8,9; E_h = -600 mV). Charakter průběhu korozních jevů a šíření korozních produktů je tedy nezávislý na tom, uvažuje-li se jako výchozí podzemní voda SGW2 nebo SGW3.

4.7.7 Shrnutí

V rámci této podkapitoly byla simulována anaerobní koroze ocelového pláště UOS a difúze uvolňovaných korozních produktů směrem do bentonitové inženýrské bariéry. Studovány byly změny fyzikálně-chemických parametrů (pH, E_h a koncentrace Fe) pórové vody bentonitu, jejich časový vývoj a prostorový dosah. Pro tyto simulace byl vytvořen model v programu PHREEQC, verze 3, a to na základě obdobného modelu popsáno v dostupné literatuře (Hunter et al. 2007). Ačkoliv je vytvořený model v mnoha směrech velmi zjednodušený, je v něm zahrnuto mnoho relevantních procesů, např. kationová výměna, protonace a deprotonace povrchových míst bentonitu, kineticky kontrolovaná koroze železa nebo srážení korozního produktu magnetitu. Přesto je s ohledem na zjednodušenost modelu nutné brát výsledky s dostatečným nadhledem. Realizace dalšího rozšíření a zpřesnění modelu se předpokládá v rámci ZL Korozní produkty (Gondolli et al. 2016, 2018).

Stěžejní výsledky provedených reakčně transportních simulací v časovém rozsahu 100 tisíc let lze shrnout v následujících bodech:

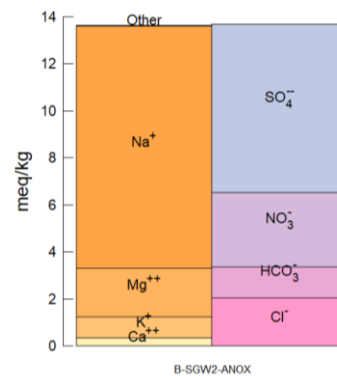
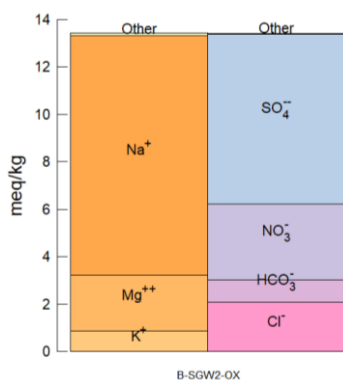
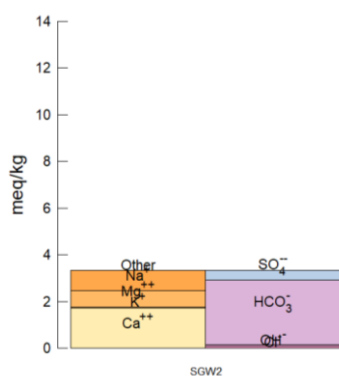
- Zvýšené hodnoty pH a koncentrace Fe lze v buňkách bentonitu blíže korodujícímu železu zaznamenat již po prvních 100 letech od započetí koroze. Po 1 000 letech je změnami těchto parametrů ovlivněn bentonit již v celé délce (viz např. Obr. 22)
- Výsledné pH v bentonitu se v časech řádově 10^4 až 10^5 let ustavují na hodnotách okolo 8,9. Koncentrace rozpuštěného železa potom na hodnotách přibližně $1 \cdot 10^{-4}$ mol kgw^{-1} , která za daných podmínek odpovídá rovnováze s magnetitem
- E_h pórové vody velmi rychle klesá a již po 100 letech je oproti počáteční hodnotě výrazně sníženo ve všech buňkách bentonitu. E_h v modelu není explicitně zadáno, jeho hodnoty jsou tedy výsledkem vnitřních reakcí v systému a absencí redoxního pufru. Sledované změny E_h ve velmi krátkém čase napříč celou délkou bentonitu tak mohou být dílem spíše matematického artefaktu v rámci výpočtů v PHREEQC
- V modelu je pro realistické výsledky zapotřebí uvažovat povrchové komplexační reakce – protonace a deprotonace povrchových míst na jílových minerálech bentonitu. Tyto procesy pufrují pH pórové vody, které má jinak tendenci se díky korozi produkovaných iontů OH^- výrazně zvyšovat. V případě jejich nezahrnutí v modelu jsou změny pH, ale i např. koncentrace Fe v systému rychlejší a mají větší prostorový dosah (viz Obr. 24)
- Na modelové výsledky nemá zásadní vliv, pokud se jako pórová voda uvažuje B-SGW2-ANOX nebo B-SGW3-ANOX (Obr. 25)

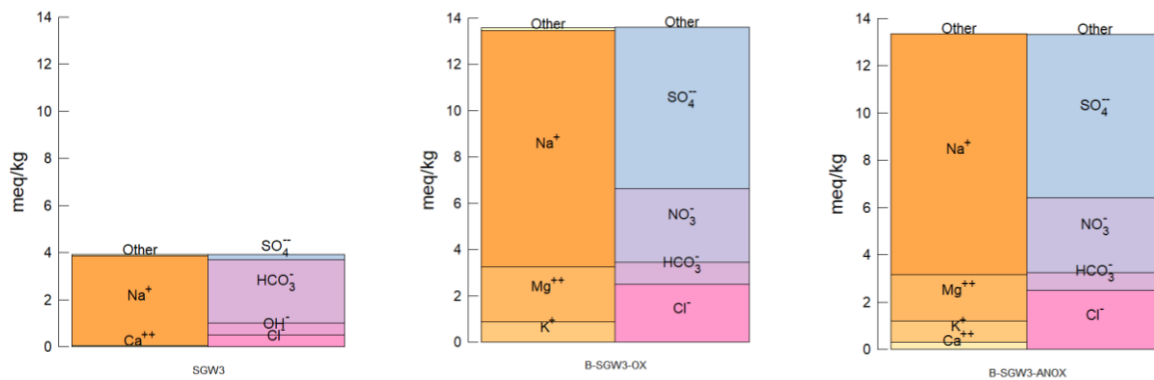
4.8 Úprava vstupních dat pro model reakčního transportu

Výsledné vody získané z geochemického modelování musely být pro potřeby transportního modelování částečně zjednodušené. Modely byly připraveny jako rovnovážné a nasycené vůči zvoleným minerálním fázím. V rámci přípravy modelů bylo prověřeno chování vod při jejich vzájemném mísení v oxických a anoxických podmínkách a provedena jejich úprava do tvaru vhodného pro zhotovení modelů reakčního transportu. Fyzikálně-chemické parametry a chemické složení vod je uvedeno v Tab. 17 (identická s Tab. 1), graficky znázorněno ve sloupcových diagramech na Obr. 26 a z hlediska vzájemného poměru hlavních kationů a anionů v Piperově a Durovově diagramu na Obr. 27.

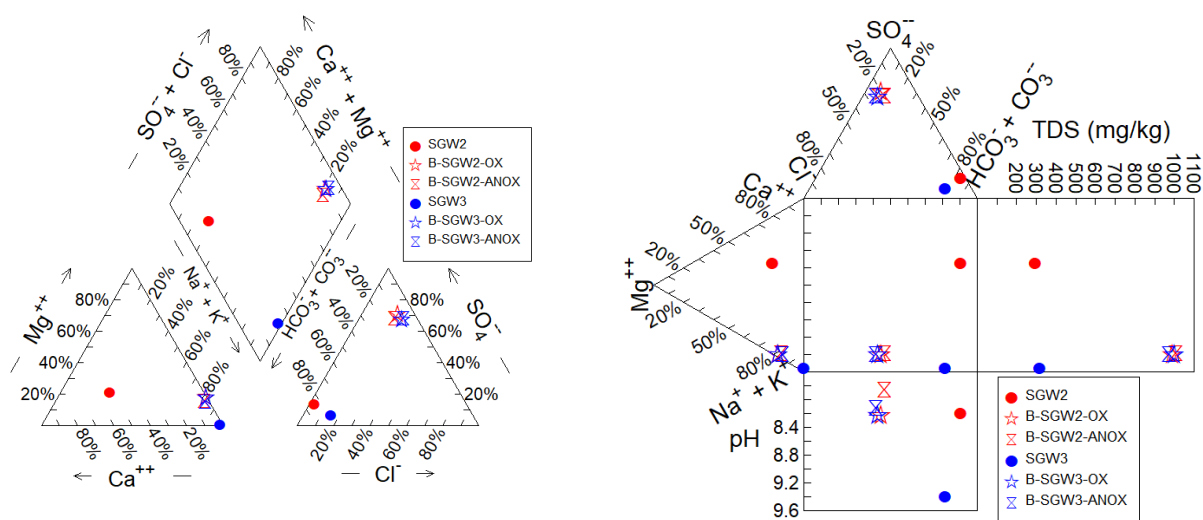
Tab. 17 Výchozí fyzikálně-chemické parametry a chemické složení jednotlivých typů vod, které byly následně upraveny pro model reakčního transportu. Identická s Tab. 1. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi

Parameter	Unit	SGW2	B-SGW2-OX	B-SGW2-ANOX	SGW3	B-SGW3-OX	B-SGW3-ANOX
pH		8.2	8.24	7.87	9.4	8.24	8.13
Eh	mV	236.6	731.6	-212.4	236.6	731.7	-257.3
Temperature	°C	25	25	25	25	25	25
Al ³⁺ *	mol kgw ⁻¹	3.71E-06	6.34E-08	2.76E-08	3.71E-06	6.32E-08	4.96E-08
Ca ²⁺	mol kgw ⁻¹	8.64E-04	5.12E-05	1.76E-04	3.24E-05	5.11E-05	1.64E-04
Cl ⁻	mol kgw ⁻¹	9.31E-05	2.07E-03	2.06E-03	5.28E-04	2.50E-03	2.49E-03
Fe ²⁺ *	mol kgw ⁻¹	1.79E-06	3.60E-12	9.50E-07	1.79E-06	3.60E-12	8.15E-07
HCO ₃ ⁻	mol kgw ⁻¹	2.77E-03	9.68E-04	1.32E-03	2.68E-03	9.65E-04	7.55E-04
K ⁺	mol kgw ⁻¹	5.37E-05	8.80E-04	9.04E-04	1.79E-05	8.87E-04	8.80E-04
Mg ²⁺	mol kgw ⁻¹	3.42E-04	1.18E-03	1.03E-03	4.12E-06	1.19E-03	9.78E-04
NO ₃ ⁻	mol kgw ⁻¹	0.00E+00	3.18E-03	3.16E-03	0.00E+00	3.18E-03	3.16E-03
Na ⁺	mol kgw ⁻¹	8.65E-04	1.01E-02	1.03E-02	3.81E-03	1.02E-02	1.02E-02
SO ₄ ²⁻	mol kgw ⁻¹	2.19E-04	3.59E-03	3.57E-03	1.09E-04	3.48E-03	3.46E-03
SiO ₂ (aq)	mol kgw ⁻¹	5.20E-04	9.67E-05	9.50E-05	4.18E-04	9.67E-05	9.60E-05
H ⁺	mmol kgw ⁻¹	-4.84E-02	-9.92E-03	2.16E-02	-5.02E-01	-9.98E-03	-2.91E-03
Dissolved solids	mg L ⁻¹	298.9	1005	1021	319.5	1012	986
Charge imbalance error		-0.06%	0.14%	-0.16%	-0.16%	-0.18%	0.15%
Water type		Ca-HCO3	Na-SO4	Na-SO4	Na-HCO3	Na-SO4	Na-SO4
CO ₂ (g)	log fugacity	-2.99	-3.52	-3.01	-4.25	-3.52	-3.51
O ₂ (g)	log fugacity	-34.30	-0.68	-65.98	-29.50	-0.67	-67.98
Goethite	log Q/K	5.69	0.00	0.00	5.49	0.00	0.00
Kaolinite	log Q/K	5.03	-0.10	-0.10	2.22	-0.10	-0.09
Calcite	log Q/K	0.53	-1.27	-0.97	0.12	-1.27	-0.98
Quartz	log Q/K	0.71	-0.03	-0.03	0.49	-0.03	-0.03





Obr. 26 Sloupcové diagramy výchozího složení jednotlivých typů vod, které byly použity pro geochemické modelování



Obr. 27 Piperův a Durovův diagram pro výchozí složení jednotlivých typů vod, které byly použity pro geochemické modelování

Další zpracování geochemických modelů bylo provedeno tak, aby je bylo možné použít pro transportní modelování bez komplikací vyvolaných srážením jednotlivých fází v průběhu transportu a iontovýměnných reakcí. Principiálně se jedná o následující kroky: zajištění nábojové vyrovnanosti modelu, kontrolu oxidačně-redukčního potenciálu (je ovlivněn zejména nastavením odhadované koncentrace rozpuštěného železa) a kontrolu přesycení modelů vůči zvoleným fázím.

4.8.1 Nastavení nábojové vyrovnanosti

Nábojová nevyrovnanost se u výchozích modelů (Tab. 17) pohybovala řádově v setinách až desetinách %. S výjimkou modelu SGW2 převažují v kationové části sodné iony, které se chovají jako konzervativní a malá změna jejich koncentrace nemá na celkové parametry vody zaznamatelný vliv. Proto byla u všech modelů jako složka pro vyrovnání nábojové vyrovnanosti zvolena koncentrace sodných ionů. Výsledek je uveden v Tab. 18.

Tab. 18 Fyzikálně-chemické parametry a chemické složení pro modelové vody po korekci nábojové vyrovnanosti. Úprava koncentrace sodných ionů syntetických vod SGW2, SGW3 a za rovnováhy s bentonitem BaM pro oxické a anoxické podmínky je vyznačena červeně. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi

Parameter	Unit	SGW2	B-SGW2-OX	B-SGW2-ANOX	SGW3	B-SGW3-OX	B-SGW3-ANOX
pH		8.2	8.24	7.87	9.4	8.24	8.13
Eh	mV	236.6	731.6	-212.4	236.6	731.7	-257.3
Temperature	°C	25	25	25	25	25	25
Al ³⁺ *	mol kgw ⁻¹	3.710E-06	6.340E-08	2.760E-08	3.710E-06	6.320E-08	4.960E-08
Ca ²⁺	mol kgw ⁻¹	8.640E-04	5.120E-05	1.760E-04	3.240E-05	5.110E-05	1.640E-04
Cl ⁻	mol kgw ⁻¹	9.310E-05	2.070E-03	2.060E-03	5.280E-04	2.500E-03	2.490E-03
Fe ²⁺ *	mol kgw ⁻¹	1.790E-06	3.600E-12	9.500E-07	1.790E-06	3.600E-12	8.150E-07
HCO ₃ ⁻	mol kgw ⁻¹	2.770E-03	9.680E-04	1.320E-03	2.680E-03	9.650E-04	7.550E-04
K ⁺	mol kgw ⁻¹	5.370E-05	8.800E-04	9.040E-04	1.790E-05	8.870E-04	8.800E-04
Mg ²⁺	mol kgw ⁻¹	3.420E-04	1.180E-03	1.030E-03	4.120E-06	1.190E-03	9.780E-04
NO ₃ ⁻	mol kgw ⁻¹	0.000E+00	3.180E-03	3.160E-03	0.000E+00	3.180E-03	3.160E-03
Na ⁺	mol kgw ⁻¹	8.691E-04	1.007E-02	1.034E-02	3.822E-03	1.025E-02	1.016E-02
SO ₄ ²⁻	mol kgw ⁻¹	2.190E-04	3.590E-03	3.570E-03	1.090E-04	3.480E-03	3.460E-03
SiO ₂ (aq)	mol kgw ⁻¹	5.200E-04	9.670E-05	9.500E-05	4.180E-04	9.670E-05	9.600E-05
Calculated							
H ⁺	mmol kgw ⁻¹	-0.04842	-0.009919	0.02159	-0.5019	-0.00998	-0.002909
Dissolved solids	mg L ⁻¹	298.9	1005	1021	319.5	1012	986
Charge imbalance error		0.00%	0.02%	0.00%	0.00%	0.02%	-0.01%
Water type		Ca-HCO3	Na-SO4	Na-SO4	Na-HCO3	Na-SO4	Na-SO4
CO ₂ (g)	log fugacity	-2.99	-3.52	-3.01	-4.25	-3.52	-3.51
O ₂ (g)	log fugacity	-34.30	-0.68	-65.98	-29.50	-0.67	-67.98
Goethite	log Q/K	5.69	0.00	0.00	5.49	0.00	0.00

Kaolinite	log Q/K	5.03	-0.10	-0.10	2.22	-0.10	-0.09
Calcite	log Q/K	0.53	-1.27	-0.97	0.12	-1.27	-0.98
Quartz	log Q/K	0.71	-0.03	-0.03	0.49	-0.03	-0.03

* – hodnoty odhadnuty na základě porovnání s reálnými vodami

U tří modelů zůstala nábojová nevyrovnanost v rozsahu 0,01–0,02 %. To je způsobeno tím, že jsou koncentrace sodných iontů relativně vysoké a změny jejich koncentrace na čtvrtém platném místě neumožňují dosáhnout absolutní nuly (na více než čtyři platná místa nemá smysl počítat). Při následných úpravách modelů bylo vždy použito nastavení nábojové vyrovnanosti na koncentraci sodných iontů.

4.8.2 Nastavení oxidačně-redukčního potenciálu

Oxidačně-redukční (redox) potenciál byl u výchozích vod SGW2 a SGW3 nastaven na výchozí hodnotu záporného dekadického logaritmu aktivity elektronů $p_e = 4$, což odpovídá potenciálu 236,6 mV ve škále standardní vodíkové elektrody (SHE).

Tab. 19 Fyzikálně-chemické parametry a chemické složení pro modelové vody po nastavení rovnováhy s atmosférou a pro anoxické prostředí bez kyslíku. Červeně jsou vyznačeny nové hodnoty redox potenciálu. Modře je vyznačeno přesycení vůči zvoleným minerálům (fázím), které je upraveno dále (viz následující podkapitola). Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi

Parameter	Unit	SGW2	B-SGW2-OX	B-SGW2-ANOX	SGW3	B-SGW3-OX	B-SGW3-ANOX
pH		8.2	8.24	7.87	9.4	8.24	8.13
Eh	mV	236.6	731.6	-198.5	236.6	731.6	-222.4
Temperature	°C	25	25	25	25	25	25
Al ³⁺ *	mol kgw ⁻¹	3.710E-06	6.340E-08	2.760E-08	3.710E-06	6.320E-08	4.960E-08
Ca ²⁺	mol kgw ⁻¹	8.640E-04	5.120E-05	1.760E-04	3.240E-05	5.110E-05	1.640E-04
Cl ⁻	mol kgw ⁻¹	9.310E-05	2.070E-03	2.060E-03	5.280E-04	2.500E-03	2.490E-03
Fe ²⁺ *	mol kgw ⁻¹	1.790E-06	3.600E-12	9.500E-07	1.790E-06	3.600E-12	8.150E-07
HCO ₃ ⁻	mol kgw ⁻¹	2.770E-03	9.680E-04	1.320E-03	2.680E-03	9.650E-04	7.550E-04
K ⁺	mol kgw ⁻¹	5.370E-05	8.800E-04	9.040E-04	1.790E-05	8.870E-04	8.800E-04
Mg ²⁺	mol kgw ⁻¹	3.420E-04	1.180E-03	1.030E-03	4.120E-06	1.190E-03	9.780E-04
NO ₃ ⁻	mol kgw ⁻¹	0.000E+00	3.180E-03	3.160E-03	0.000E+00	3.180E-03	3.160E-03
Na ⁺	mol kgw ⁻¹	8.691E-04	1.007E-02	1.034E-02	3.822E-03	1.025E-02	1.016E-02
SO ₄ ²⁻	mol kgw ⁻¹	2.190E-04	3.590E-03	3.570E-03	1.090E-04	3.480E-03	3.460E-03
SiO ₂ (aq)	mol kgw ⁻¹	5.200E-04	9.670E-05	9.500E-05	4.180E-04	9.670E-05	9.600E-05
Calculated							
H ⁺	mmol kgw ⁻¹	-0.04842	-0.009915	0.02158	-0.5019	-0.009987	-0.002953
Dissolved solids	mg L ⁻¹	299	1004	1022	319.8	1013	985.1
Charge imbalance error		-1.94E-06	0.02%	0.00%	0.00%	0.02%	-0.01%
Water type		Ca-HCO3	Na-SO4	Na-SO4	Na-HCO3	Na-SO4	Na-SO4

CO ₂ (g)	log fugacity	-2.99	-3.52	-3.01	-4.25	-3.52	-3.51
O ₂ (g)	log fugacity	-34.30	-0.68	-65.05	-29.50	-0.68	-65.62
Goethite	log Q/K	5.69	0.00	0.24	5.49	0.00	0.59
Kaolinite	log Q/K	5.03	-0.10	-0.10	2.22	-0.10	-0.09
Calcite	log Q/K	0.53	-1.27	-0.97	0.12	-1.27	-0.98
Quartz	log Q/K	0.71	-0.03	-0.03	0.49	-0.03	-0.03

* – hodnoty odhadnutý na základě porovnání s reálnými vodami

O_x – fugacita plynného kyslíku O₂(g) nastavena na 0,21

Anox – koncentrace rozpuštěného kyslíku nastavena na 10⁻⁸⁰ mol kgw⁻¹

Oxické prostředí bylo modelováno tak, že místo konkrétní hodnoty oxidačně-redukčního potenciálu byla uvažována rovnováha s atmosférickým kyslíkem a nastaven parciální tlak kyslíku na 0,21 atm.

Anoxické prostředí bylo simulováno tak, že byla koncentrace rozpuštěného kyslíku nastavena na extrémně nízkou hodnotu 1×10⁻⁸⁰ mg·kgw⁻¹ a oxidačně-redukční potenciál je výsledkem „vnitřních“ interakcí vodného prostředí (nastavení hodnoty o pět či více řádů odlišně na hodnotě oxidačně-redukčního potenciálu nic nezmění). Výsledky jsou uvedeny v Tab. 19.

4.8.3 Nastavení nasycení vůči zvoleným fázím

Koncentrace jednotlivých složek podzemních vod je výsledkem interakce podzemních vod s horninovým prostředím, je tedy výsledkem interakce vod s jednotlivými minerály, které tvoří horninu. Přes poměrně dlouhé doby zdržení podzemních vod hlubokého oběhu v horninovém prostředí nemusí za daných podmínek odpovídat koncentrace rozpuštěných složek, které jsou v kontaktu s minerály hornin, rozpustnosti příslušných minerálů. Příčin tohoto stavu je celá řada. Mezi nejvýznamnější často patří nízká rychlost interakce, vznik meziproduktů, velký rozdíl mezi rychlostí rozpouštění minerálů a rychlostí tvorby druhotných minerálů atd.

Přes uvedené skutečnosti je velmi užitečné využít pro geochemické modelování rovnovážný model. Ten ukazuje, k jakému stavu podzemní vody (k jakým fyzikálně-chemickým parametrům a chemickému složení) interakce v reálném horninovém prostředí směřují.

Jako základní minerály pro další přípravu geochemických modelů podzemních vod byly vybrány goethit, kaolinit, kalcit a křemen. Nasycení podzemních vod vůči goethitu často kontroluje v podzemních vodách koncentrace rozpuštěného železa, nasycení vůči kaolinitu často určuje koncentrace rozpuštěného hliníku a SiO₂(aq) (ve výchozích modelech byly koncentrace rozpuštěného železa a hliníku odhadnuty), nasycení vůči kalcitu v povrchových a podzemních vodách často kontroluje koncentrace rozpuštěného vápníku a uhličitanových látek a nasycení vůči křemeni může spolu s kaolinitem kontrolovat koncentrace rozpuštěného SiO₂(aq). Jak je patrné z Tab. 19 (modrý text), jsou některé modelové vody vůči goethitu, kaolinitu, kalcitu a křemeni přesyceny (některé až o několik řádů). Proto byly u přesycených modelových podzemních vod (po úpravě nábojové vyrovnanosti a redox potenciálu) koncentrace odpovídajících složek upraveny tak, aby byly vody vůči daným minerálům právě nasycené. Úprava byla provedena jen pro složky, které způsobovaly

přesycení dané vody vůči některým minerálům. Při úpravách bylo zachováno původní pH a redox potenciál, které byly odvozeny z terénních měření či odvozeny pro oxické a anoxické prostředí. Výsledky úprav jsou uvedeny v Tab. 20.

Tab. 20 Fyzikálně-chemické parametry a chemické složení pro modelové vody po úpravě koncentrací složek u modelových vod, které byly vůči zvoleným minerálům přesycené. Hodnoty byly nastaveny tak, aby byly vody vůči těmto minerálům právě nasycené. U modelových vod, které byly vůči zvoleným minerálům nenasycené, zůstaly koncentrace bez úpravy. Koncentrace sodných iontů byly upravovány kvůli zajištění nábojové vyrovnanosti. Červeně jsou vyznačeny upravené koncentrace. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi

Sample ID	Units	SGW2	B-SGW2-OX	B-SGW2-ANOX	SGW3	B-SGW3-OX	B-SGW3-ANOX
pH		8.2	8.24	7.87	9.4	8.24	8.13
Eh	mV	236.6	731.6	-198.5	236.6	731.6	-222.4
Temperature	°C	25	25	25	25	25	25
Al ³⁺	mol kgw ⁻¹	5.680E-08	6.340E-08	2.760E-08	8.945E-07	6.320E-08	4.960E-08
Ca ²⁺	mol kgw ⁻¹	3.840E-04	5.120E-05	1.760E-04	2.460E-05	5.110E-05	1.640E-04
Cl ⁻	mol kgw ⁻¹	9.310E-05	2.070E-03	2.060E-03	5.280E-04	2.500E-03	2.490E-03
Fe ²⁺	mol kgw ⁻¹	3.600E-12	3.600E-12	5.450E-07	5.740E-12	3.600E-12	2.080E-07
HCO ₃ ⁻	mol kgw ⁻¹	1.690E-03	9.680E-04	1.320E-03	2.670E-03	9.650E-04	7.550E-04
K ⁺	mol kgw ⁻¹	5.370E-05	8.800E-04	9.040E-04	1.790E-05	8.870E-04	8.800E-04
Mg ²⁺	mol kgw ⁻¹	3.420E-04	1.180E-03	1.030E-03	4.120E-06	1.190E-03	9.780E-04
NO ₃ ⁻	mol kgw ⁻¹	0.000E+00	3.180E-03	3.160E-03	0.000E+00	3.180E-03	3.160E-03
Na ⁺	mol kgw ⁻¹	7.220E-04	1.007E-02	1.034E-02	3.747E-03	1.025E-02	1.016E-02
SO ₄ ²⁻	mol kgw ⁻¹	2.190E-04	3.590E-03	3.570E-03	1.090E-04	3.480E-03	3.460E-03
SiO ₂ (aq)	mol kgw ⁻¹	1.020E-04	9.670E-05	9.500E-05	1.345E-04	9.670E-05	9.600E-05
Calculated							
H ⁺	mmol kgw ⁻¹	-0.006812	-0.009915	0.02162	-0.4098	-0.009987	-0.00289
Dissolved solids	mg L ⁻¹	183.5	1004	1022	298.2	1013	985
Charge imbalance error		-9.59E-06	0.02%	0.00%	-0.01%	0.02%	-0.01%
Water type		Ca-HCO3	Na-SO4	Na-SO4	Na-HCO3	Na-SO4	Na-SO4
CO ₂ (g)	log fugacity	-3.20	-3.52	-3.01	-4.25	-3.52	-3.51
O ₂ (g)	log fugacity	-34.30	-0.68	-65.05	-29.50	-0.68	-65.62
Goethite	log Q/K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Kaolinite	log Q/K	0.00	-0.10	-0.10	0.00	-0.10	-0.09
Calcite	log Q/K	0.00	-1.27	-0.97	0.00	-1.27	-0.98
Quartz	log Q/K	0.00	-0.03	-0.03	0.00	-0.03	-0.03

Zvoleným postupem byly připraveny fyzikálně chemické parametry a chemické složení vod pro modelování interakce jednotlivých typů vod při transportu.

4.8.4 Mísení vod

Připravené geochemické modely podzemních vod byly následně kontrolovány mísením v různých vzájemných poměrech. Při vzájemném mísení a interakci modelových vod docházelo za určitých okolností k jejich přesycení vůči některým ze zvolených fází. Proto byly proti úvodním modelovým koncentracím ještě sníženy koncentrace odpovídajících složek tak, aby při libovolném poměru mísení modelových vod k přesycení nedocházelo. Tento krok byl proveden zejména z důvodu přípravy výpočtu pro model reakčního transportu, kde mohou ostré koncentrační přechody, případně významné rozpouštění / srážení narušit stabilitu výpočtu. Efektivnější je tedy provést více rychlých výpočtů mísení vod v geochemickém programu a případně drobně poupravit složení výchozích podzemních vod, než hledat chybu v mnohem složitějším modelu reakčního transportu s časově náročným výpočtem.

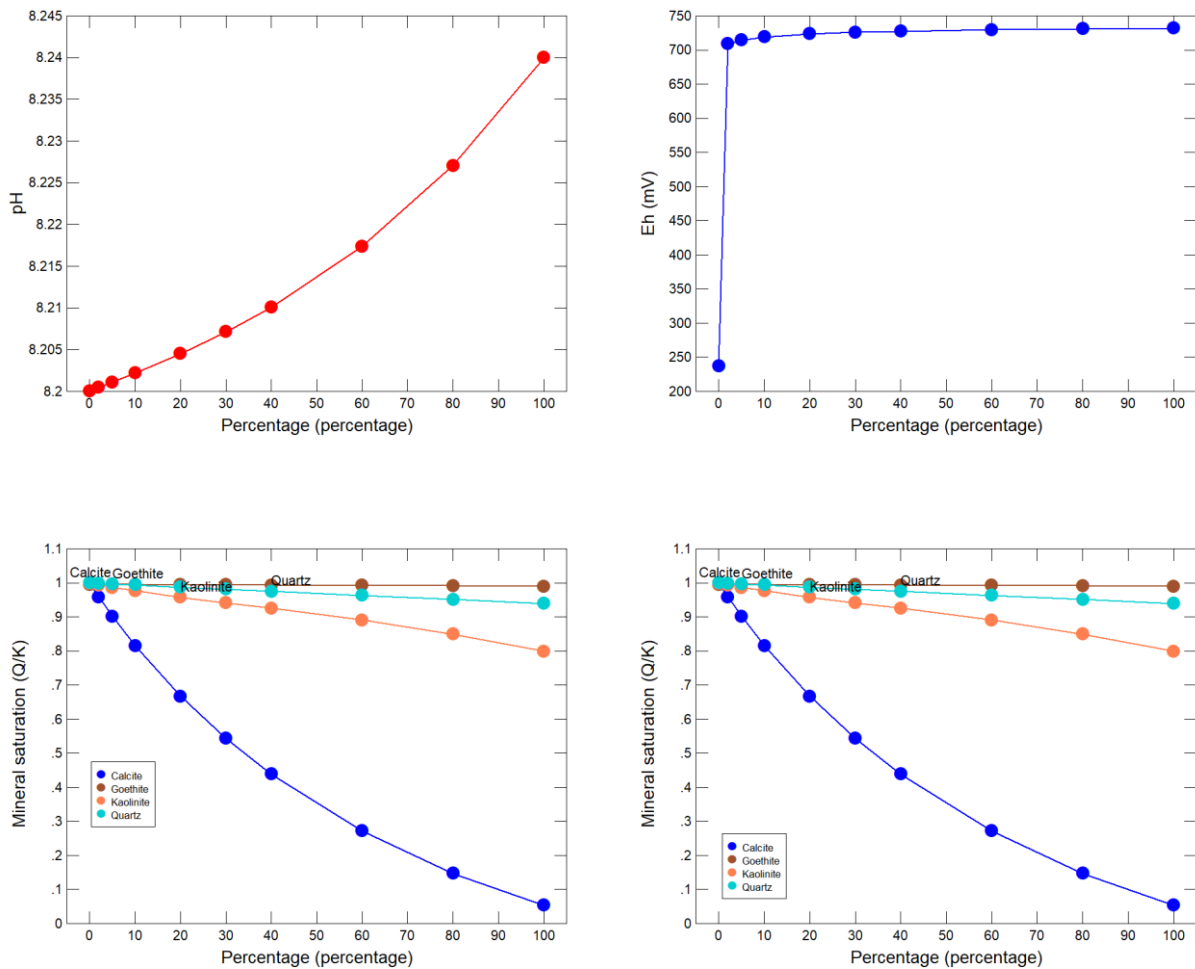
4.8.4.1 Mísení vod SGW2 a B-SGW2-OX

Výsledky mísení vod SGW2 a B-SGW2-ANOX a kontroly nasycení vůči zvoleným minerálním fázím jsou uvedeny v Tab. 21. Smíšené vody zůstávají nasycené vůči goethitu po celou dobu mísení, pro další zvolené minerální fáze zůstávají nenasycené. Vývoj hlavních parametrů pH, redox potenciálu, celkové koncentrace rozpuštěných látek a stupeň nasycení je uveden na Obr. 28. Vývoj vzájemného poměru hlavních kationů a anionů v průběhu mísení modelových vod SGW2 a B-SGW2-OX je zobrazen v Piperově a Durovově diagramu na Obr. 29.

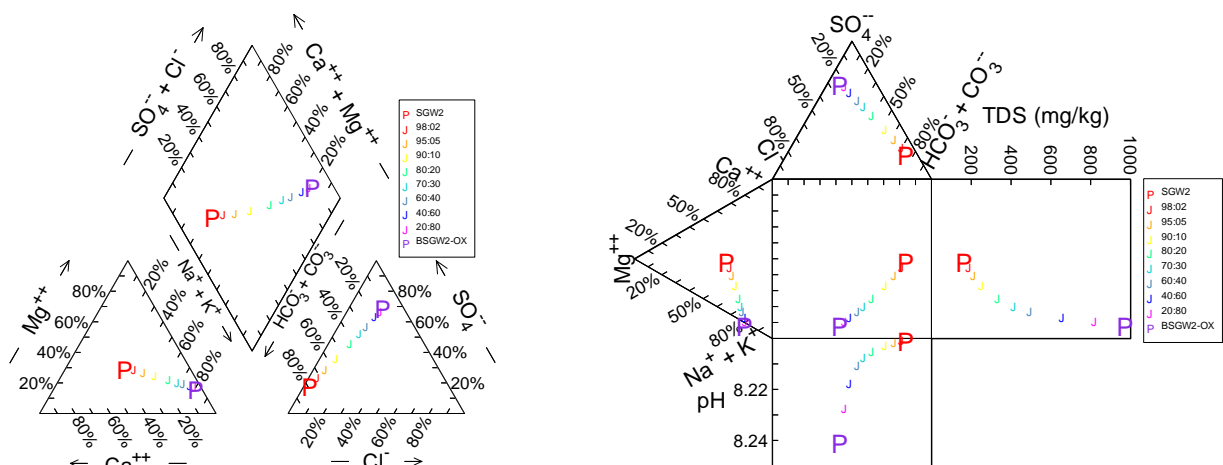
Tab. 21 Fyzikálně-chemické parametry a chemické složení výsledných vod při mísení vod SGW2 a B-SGW2-OX v různých poměrech. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi

Parameter	Unit	SGW2	98:02	95:05	90:10	80:20	70:30	60:40	40:60	20:80	B-SGW2-OX
pH		8.2	8.2	8.201	8.202	8.205	8.207	8.21	8.217	8.227	8.24
Eh	mV	236.6	708.8	714.6	719	723.3	725.8	727.5	729.6	730.9	731.6
Temperature	°C	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Al ³⁺	mol kgw ⁻¹	5.68E-08	5.69E-08	5.71E-08	5.75E-08	5.81E-08	5.88E-08	5.94E-08	6.08E-08	6.21E-08	6.34E-08
Ca ²⁺	mol kgw ⁻¹	3.84E-04	3.77E-04	3.67E-04	3.51E-04	3.17E-04	2.84E-04	2.51E-04	1.84E-04	1.18E-04	5.12E-05
Cl ⁻	mol kgw ⁻¹	9.31E-05	1.33E-04	1.92E-04	2.91E-04	4.89E-04	6.86E-04	8.84E-04	1.28E-03	1.68E-03	2.07E-03
Fe ²⁺	mol kgw ⁻¹	3.60E-12	3.60E-12	3.60E-12	3.60E-12	3.60E-12	3.60E-12	3.60E-12	3.60E-12	3.60E-12	3.60E-12
HCO ₃ ⁻	mol kgw ⁻¹	1.69E-03	1.68E-03	1.65E-03	1.62E-03	1.55E-03	1.47E-03	1.40E-03	1.26E-03	1.11E-03	9.68E-04
K ⁺	mol kgw ⁻¹	5.37E-05	7.02E-05	9.50E-05	1.36E-04	2.19E-04	3.02E-04	3.84E-04	5.50E-04	7.15E-04	8.80E-04
Mg ²⁺	mol kgw ⁻¹	3.42E-04	3.59E-04	3.84E-04	4.26E-04	5.10E-04	5.94E-04	6.77E-04	8.45E-04	1.01E-03	1.18E-03
NO ₃ ⁻	mol kgw ⁻¹	0.00E+00	6.36E-05	1.59E-04	3.18E-04	6.36E-04	9.54E-04	1.27E-03	1.91E-03	2.54E-03	3.18E-03
Na ⁺	mol kgw ⁻¹	7.22E-04	9.09E-04	1.19E-03	1.66E-03	2.59E-03	3.53E-03	4.46E-03	6.33E-03	8.20E-03	1.01E-02
SO ₄ ²⁻	mol kgw ⁻¹	2.19E-04	2.86E-04	3.88E-04	5.56E-04	8.93E-04	1.23E-03	1.57E-03	2.24E-03	2.92E-03	3.59E-03
SiO ₂ (aq)	mol kgw ⁻¹	1.02E-04	1.02E-04	1.02E-04	1.02E-04	1.01E-04	1.00E-04	9.99E-05	9.88E-05	9.78E-05	9.67E-05
Calculated											
H ⁺	mmol kgw ⁻¹	-0.00681	-0.00687	-0.00697	-0.00712	-0.00743	-0.00774	-0.00805	-0.00868	-0.00929	-0.00992
Dissolved solids	mg L ⁻¹	183.5	200	224.6	265.6	347.7	429.7	511.7	675.8	839.9	1004
Charge imbalance error		0.00%	-0.01%	0.01%	0.00%	0.00%	0.01%	0.01%	0.02%	0.01%	0.02%
Water type		Ca-HCO3	Na-HCO3	Na-HCO3	Na-HCO3	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4
CO ₂ (g)	log fugacity	-3.20	-3.20	-3.21	-3.23	-3.25	-3.28	-3.31	-3.37	-3.44	-3.52
O ₂ (g)	log fugacity	-34.30	-2.37	-1.98	-1.68	-1.37	-1.20	-1.07	-0.90	-0.77	-0.68

Goethite	log Q/K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Kaolinite	log Q/K	0.00	0.00	-0.01	-0.01	-0.02	-0.03	-0.03	-0.05	-0.07	-0.10
Calcite	log Q/K	0.00	-0.02	-0.04	-0.09	-0.18	-0.27	-0.36	-0.57	-0.83	-1.27
Quartz	log Q/K	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.01	-0.01	-0.02	-0.02	-0.03



Obr. 28 Vývoj pH, redox potenciálu, celkové koncentrace rozpuštěných látek a stupeň nasycení Q/K v průběhu míšení vod SGW2 a B-SGW2-OX



Obr. 29 Vývoj složení vod v průběhu míšení vod SGW2 a B-SGW2-OX v Piperově a Durovově diagramu za oxických podmínek pro jejich různé poměry

4.8.4.2 Mísení vod SGW2 a B-SGW2-ANOX

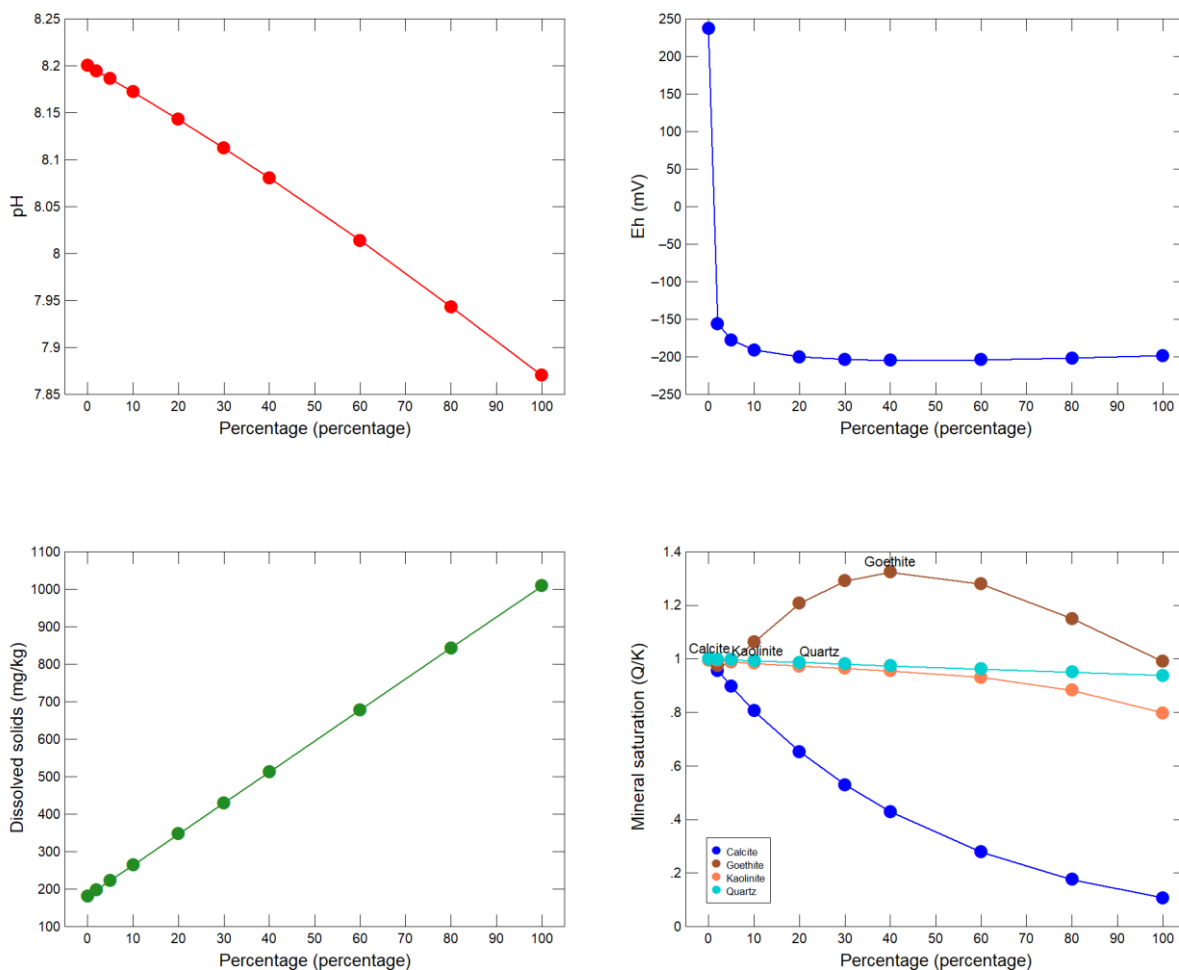
Výsledky mísení vod SGW2 a B-SGW2-ANOX a kontroly nasycení vůči zvoleným minerálním fázím jsou uvedeny v Tab. 22.

Vývoj hlavních parametrů pH, redox potenciálu, celkové koncentrace rozpuštěných látek a stupeň nasycení je uveden na Obr. 30. Vývoj vzájemného poměru hlavních kationů a anionů v průběhu mísení modelových vod SGW2 a B-SGW2-ANOX je zobrazen v Piperově a Durovově diagramu na Obr. 31. V určitém rozsahu poměrů obou vod se výsledná voda stává přesycená vůči goethitu.

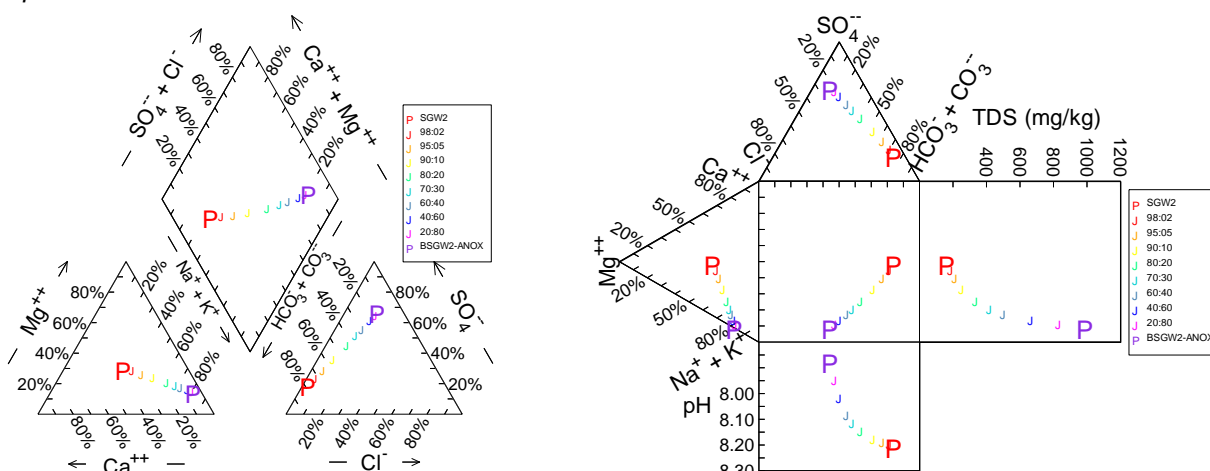
Tab. 22 Fyzikálně-chemické parametry a chemické složení výsledných vod při mísení vod SGW2 a B-SGW2-ANOX v různých poměrech. Přesycení vůči goethitu při určitých poměrech mísení je vyznačeno červeně. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi

Parameter	Unit	SGW2	98:02	95:05	90:10	80:20	70:30	60:40	40:60	20:80	B-SGW2-ANOX
pH		8.2	8.195	8.186	8.172	8.143	8.112	8.08	8.014	7.943	7.87
Eh	mV	236.6	-156	-177.7	-191.1	-200.4	-203.6	-204.8	-204.2	-201.9	-198.5
Temperature	°C	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Al ³⁺	mol kgw ⁻¹	5.68E-08	5.62E-08	5.53E-08	5.39E-08	5.10E-08	4.80E-08	4.51E-08	3.93E-08	3.34E-08	2.76E-08
Ca ²⁺	mol kgw ⁻¹	3.84E-04	3.80E-04	3.74E-04	3.63E-04	3.42E-04	3.22E-04	3.01E-04	2.59E-04	2.18E-04	1.76E-04
Cl ⁻	mol kgw ⁻¹	9.31E-05	1.33E-04	1.92E-04	2.90E-04	4.87E-04	6.83E-04	8.80E-04	1.27E-03	1.67E-03	2.06E-03
Fe ²⁺	mol kgw ⁻¹	3.60E-12	1.09E-08	2.73E-08	5.45E-08	1.09E-07	1.64E-07	2.18E-07	3.27E-07	4.36E-07	5.45E-07
HCO ₃ ⁻	mol kgw ⁻¹	1.69E-03	1.68E-03	1.67E-03	1.65E-03	1.62E-03	1.58E-03	1.54E-03	1.47E-03	1.39E-03	1.32E-03
K ⁺	mol kgw ⁻¹	5.37E-05	7.07E-05	9.62E-05	1.39E-04	2.24E-04	3.09E-04	3.94E-04	5.64E-04	7.34E-04	9.04E-04
Mg ²⁺	mol kgw ⁻¹	3.42E-04	3.56E-04	3.76E-04	4.11E-04	4.80E-04	5.49E-04	6.17E-04	7.55E-04	8.92E-04	1.03E-03
NO ₃ ⁻	mol kgw ⁻¹	0.00E+00	6.32E-05	1.58E-04	3.16E-04	6.32E-04	9.48E-04	1.26E-03	1.90E-03	2.53E-03	3.16E-03
Na ⁺	mol kgw ⁻¹	7.22E-04	9.14E-04	1.20E-03	1.68E-03	2.65E-03	3.61E-03	4.57E-03	6.49E-03	8.42E-03	1.03E-02
SO ₄ ²⁻	mol kgw ⁻¹	2.19E-04	2.86E-04	3.87E-04	5.54E-04	8.89E-04	1.23E-03	1.56E-03	2.23E-03	2.90E-03	3.57E-03
SiO ₂ (aq)	mol kgw ⁻¹	1.02E-04	1.02E-04	1.02E-04	1.01E-04	1.01E-04	9.99E-05	9.92E-05	9.78E-05	9.64E-05	9.50E-05
Calculated											
H ⁺	mmol kgw ⁻¹	-0.006812	-0.006244	-0.00539	-0.003968	-0.001125	0.001722	4.56E-03	0.01025	0.01593	0.02162
Dissolved solids	mg L ⁻¹	183.5	200.3	225.5	267.4	351.2	435.1	518.8	686.4	854.1	1022
Charge imbalance error		0.00%	-0.01%	-0.01%	0.00%	-0.01%	-0.01%	-0.01%	0.00%	-0.01%	0.00%
Water type		Ca-HCO3	Na-HCO3	Na-HCO3	Na-HCO3	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4
CO ₂ (g)	log fugacity	-3.20	-3.20	-3.19	-3.19	-3.17	-3.16	-3.14	-3.10	-3.06	-3.01
O ₂ (g)	log fugacity	-34.30	-60.88	-62.37	-63.34	-64.08	-64.42	-64.63	-64.86	-64.98	-65.05

Goethite	log Q/K	0.00	-0.01	-0.01	0.03	0.08	0.11	0.12	0.11	0.06	0.00
Kaolinite	log Q/K	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.01	-0.02	-0.02	-0.03	-0.05	-0.10
Calcite	log Q/K	0.00	-0.02	-0.05	-0.09	-0.19	-0.28	-0.37	-0.56	-0.75	-0.97
Quartz	log Q/K	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.01	-0.01	-0.02	-0.02	-0.03



Obr. 30 Vývoj pH, redox potenciálu, celkové koncentrace rozpuštěných látek a stupeň nasycení Q/K v průběhu míšení vod SGW2 a B-SGW2-ANOX



Obr. 31 Vývoj složení vod v průběhu míšení vod SGW2 a B-SGW2-ANOX v Piperově a Durovově diagramu za anoxických podmínek pro jejich různé poměry.

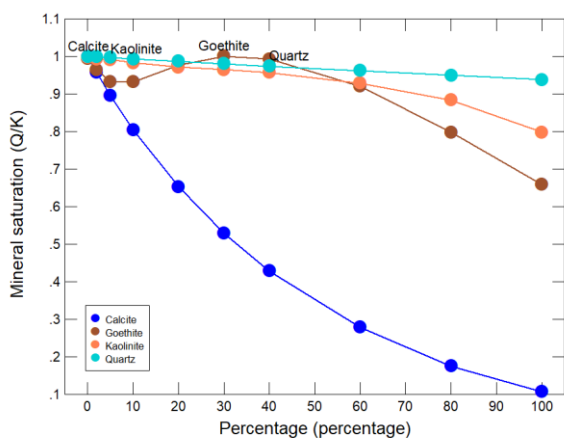
4.8.4.3 Úprava přesycení při mísení SGW2 a B-SGW2-ANOX

Vzhledem k tomu, že při mísení vod SGW2 a B-SGW2-ANOX docházelo v určitém rozsahu k přesycení vod vůči goethitu, byla provedena úprava koncentrace složky Fe^{2+} u vody B-SGW2-ANOX tak, aby se složení vody maximálně přiblížilo nasycení vůči goethitu, ale aby nedošlo k přesycení. Upravená hodnota koncentrace složky Fe^{2+} a dosažený stupeň nasycení jsou uvedeny v Tab. 23 a na Obr. 32.

Tab. 23 Fyzikálně-chemické parametry a chemické složení výsledných vod při mísení vod SGW2 a B-SGW2-OX v různých poměrech po úpravě přesycení vůči goethitu. Upravená hodnota koncentrace Fe^{2+} pro modelovou vodu B-SGW2-ANOX a výsledný stupeň nasycení jsou vyznačeny červeně. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi

Parameter	Unit	SGW2	98:02	95:05	90:10	80:20	70:30	60:40	40:60	20:80	B-SGW2-ANOX
pH		8.2	8.195	8.186	8.172	8.143	8.112	8.08	8.014	7.943	7.87
Eh	mV	236.6	-145.9	-168.7	-184	-195.4	-199.7	-201.6	-202.3	-200.8	-198.5
Temperature	°C	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Al ³⁺	mol kgw ⁻¹	5.68E-08	5.62E-08	5.53E-08	5.39E-08	5.10E-08	4.80E-08	4.51E-08	3.93E-08	3.34E-08	2.76E-08
Ca ²⁺	mol kgw ⁻¹	3.84E-04	3.80E-04	3.74E-04	3.63E-04	3.42E-04	3.22E-04	3.01E-04	2.59E-04	2.18E-04	1.76E-04
Cl ⁻	mol kgw ⁻¹	9.31E-05	1.33E-04	1.92E-04	2.90E-04	4.87E-04	6.83E-04	8.80E-04	1.27E-03	1.67E-03	2.06E-03
Fe ²⁺	mol kgw ⁻¹	3.60E-12	7.27E-09	1.82E-08	3.63E-08	7.26E-08	1.09E-07	1.45E-07	2.18E-07	2.90E-07	3.63E-07
HCO ₃ ⁻	mol kgw ⁻¹	1.69E-03	1.68E-03	1.67E-03	1.65E-03	1.62E-03	1.58E-03	1.54E-03	1.47E-03	1.39E-03	1.32E-03
K ⁺	mol kgw ⁻¹	5.37E-05	7.07E-05	9.62E-05	1.39E-04	2.24E-04	3.09E-04	3.94E-04	5.64E-04	7.34E-04	9.04E-04
Mg ²⁺	mol kgw ⁻¹	3.42E-04	3.56E-04	3.76E-04	4.11E-04	4.80E-04	5.49E-04	6.17E-04	7.55E-04	8.92E-04	1.03E-03
NO ₃ ⁻	mol kgw ⁻¹	0.00E+00	6.32E-05	1.58E-04	3.16E-04	6.32E-04	9.48E-04	1.26E-03	1.90E-03	2.53E-03	3.16E-03
Na ⁺	mol kgw ⁻¹	7.22E-04	9.14E-04	1.20E-03	1.68E-03	2.65E-03	3.61E-03	4.57E-03	6.49E-03	8.42E-03	1.03E-02
SO ₄ ²⁻	mol kgw ⁻¹	2.19E-04	2.86E-04	3.87E-04	5.54E-04	8.89E-04	1.23E-03	1.56E-03	2.23E-03	2.90E-03	3.57E-03
SiO ₂ (aq)	mol kgw ⁻¹	1.02E-04	1.02E-04	1.02E-04	1.01E-04	1.01E-04	9.99E-05	9.92E-05	9.78E-05	9.64E-05	9.50E-05
Calculated											
H ⁺	mmol kgw ⁻¹	-0.006809	-0.006291	-0.005358	-0.003949	-0.001137	0.001751	4.62E-03	0.01023	0.01598	0.02163
Dissolved solids	mg L ⁻¹	183.5	200.3	225.5	267.4	351.2	435.1	518.8	686.4	854.1	1022
Charge imbalance error		0.00%	-0.01%	-0.01%	0.00%	-0.01%	-0.01%	-0.01%	0.00%	-0.01%	-0.01%
Water type		Ca-HCO3	Na-HCO3	Na-HCO3	Na-HCO3	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4
CO ₂ (g)	log fugacity	-3.20	-3.20	-3.19	-3.19	-3.17	-3.16	-3.14	-3.10	-3.06	-3.01

O ₂ (g)	log fugacity	-34.31	-60.19	-61.77	-62.86	-63.75	-64.16	-64.42	-64.73	-64.91	-65.05
Goethite	log Q/K	0.00	-0.02	-0.03	-0.03	-0.01	0.00	0.00	-0.04	-0.10	-0.18
Kaolinite	log Q/K	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.01	-0.02	-0.02	-0.03	-0.05	-0.10
Calcite	log Q/K	0.00	-0.02	-0.05	-0.09	-0.19	-0.28	-0.37	-0.56	-0.76	-0.97
Quartz	log Q/K	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.01	-0.01	-0.02	-0.02	-0.03



Obr. 32 Vývoj stupně nasycení Q/K v průběhu míšení vod SGW2 a B-SGW2-ANOX po úpravě výchozí koncentrace Fe^{2+} vody B-SGW2-ANOX

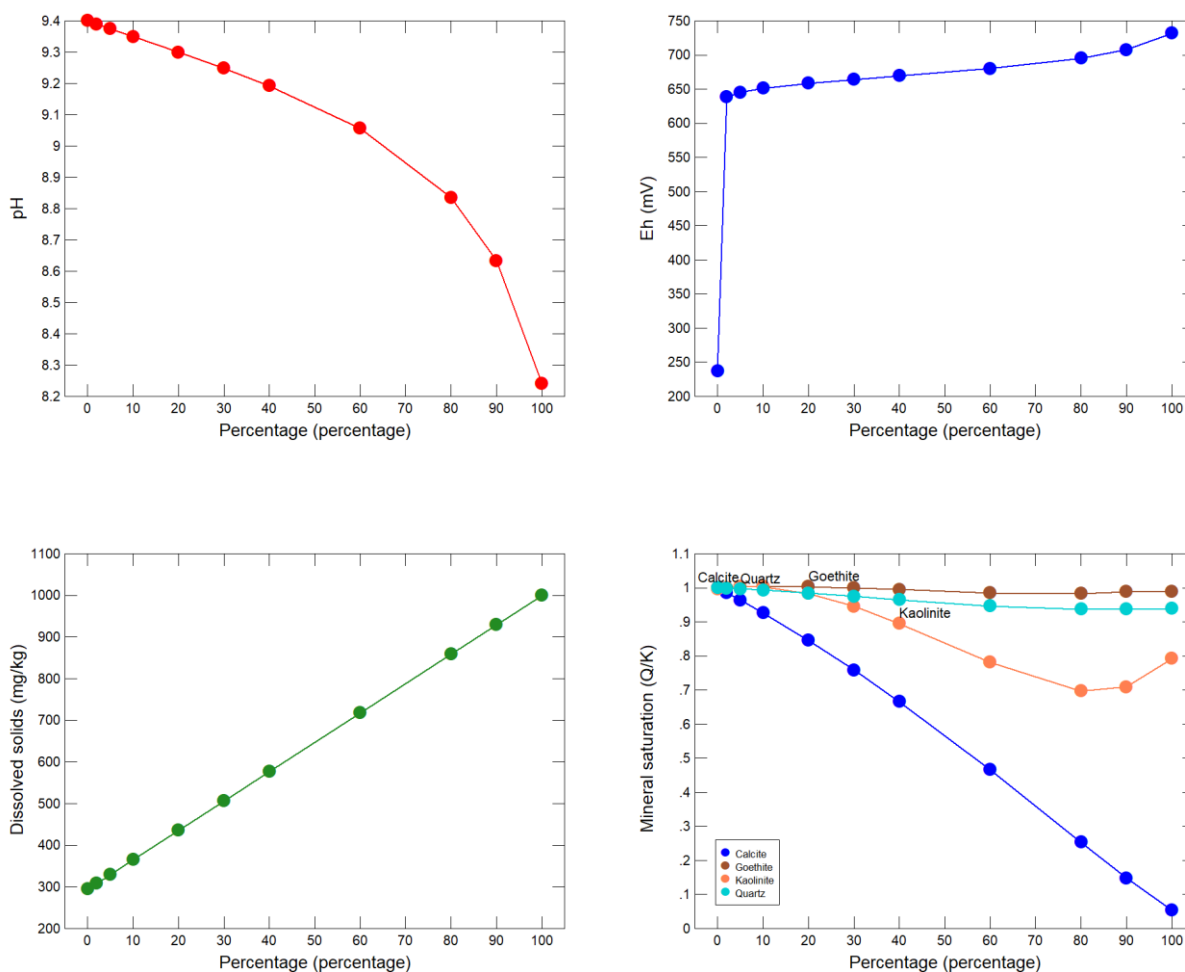
4.8.4.4 Mísení vod SGW3 a B-SGW3-OX

Výsledky mísení vod SGW3 a B-SGW3-OX a kontroly nasycení vůči zvoleným minerálním fázím jsou uvedeny v Tab. 24. Vývoj hlavních parametrů pH, redox potenciálu, celkové koncentrace rozpuštěných látek a stupeň nasycení je uveden na Obr. 33. Vývoj vzájemného poměru hlavních kationů a anionů v průběhu mísení modelových vod SGW3 a B-SGW3-OX je zobrazen v Piperově a Durovově diagramu na Obr. 34. V určitém rozsahu poměrů obou vod se výsledná voda stává přesycená vůči goethitu a kaolinitu.

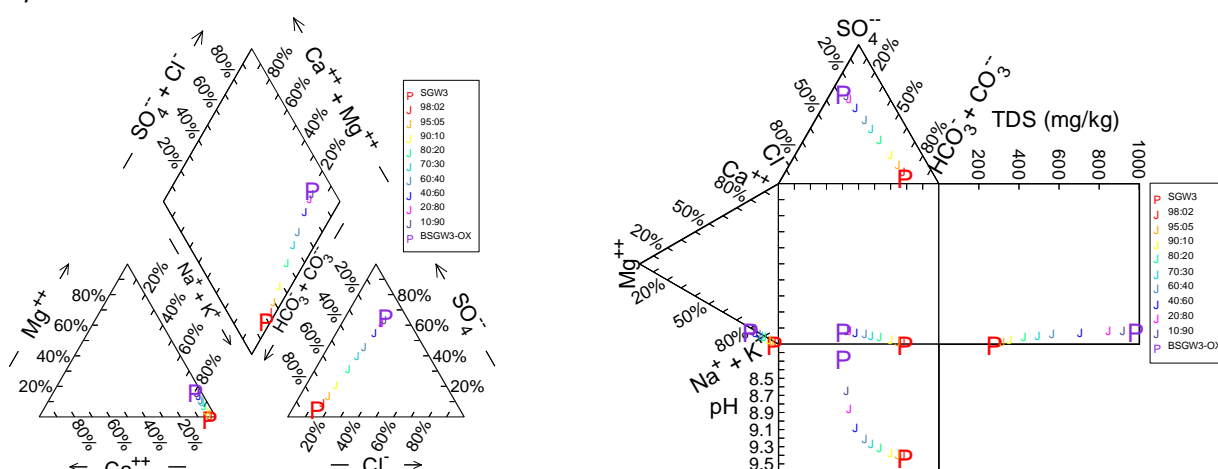
Tab. 24 Fyzikálně-chemické parametry a chemické složení výsledných vod při mísení vod SGW3 a B-SGW3-OX v různých poměrech. Přesycení vůči goethitu a kaolinitu při určitých poměrech mísení jsou vyznačeno červeně. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi

Parameter	Unit	SGW3	98:02	95:05	90:10	80:20	70:30	60:40	40:60	20:80	10:90	B-SGW3-OX
pH		9.4	9.39	9.374	9.349	9.299	9.248	9.193	9.056	8.835	8.633	8.24
Eh	mV	236.6	638.5	645.2	651.2	658.6	664.2	669.4	680	695	707.7	731.6
Temperature	°C	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Al ³⁺	mol kgw ⁻¹	8.95E-07	8.78E-07	8.53E-07	8.11E-07	7.28E-07	6.45E-07	5.62E-07	3.96E-07	2.29E-07	1.46E-07	6.32E-08
Ca ²⁺	mol kgw ⁻¹	2.46E-05	2.51E-05	2.59E-05	2.73E-05	2.99E-05	3.26E-05	3.52E-05	4.05E-05	4.58E-05	4.85E-05	5.11E-05
Cl ⁻	mol kgw ⁻¹	5.28E-04	5.68E-04	6.27E-04	7.25E-04	9.23E-04	1.12E-03	1.32E-03	1.71E-03	2.11E-03	2.30E-03	2.50E-03
Fe ²⁺	mol kgw ⁻¹	5.74E-12	5.70E-12	5.63E-12	5.53E-12	5.31E-12	5.10E-12	4.88E-12	4.46E-12	4.03E-12	3.81E-12	3.60E-12
HCO ₃ ⁻	mol kgw ⁻¹	2.67E-03	2.64E-03	2.59E-03	2.50E-03	2.33E-03	2.16E-03	1.99E-03	1.65E-03	1.31E-03	1.14E-03	9.65E-04
K ⁺	mol kgw ⁻¹	1.79E-05	3.53E-05	6.14E-05	1.05E-04	1.92E-04	2.79E-04	3.66E-04	5.39E-04	7.13E-04	8.00E-04	8.87E-04
Mg ²⁺	mol kgw ⁻¹	4.12E-06	2.79E-05	6.34E-05	1.23E-04	2.41E-04	3.60E-04	4.79E-04	7.16E-04	9.53E-04	1.07E-03	1.19E-03
NO ₃ ⁻	mol kgw ⁻¹	0.00E+00	6.36E-05	1.59E-04	3.18E-04	6.36E-04	9.54E-04	1.27E-03	1.91E-03	2.54E-03	2.86E-03	3.18E-03
Na ⁺	mol kgw ⁻¹	3.75E-03	3.88E-03	4.07E-03	4.40E-03	5.05E-03	5.70E-03	6.35E-03	7.65E-03	8.95E-03	9.60E-03	1.03E-02
SO ₄ ²⁻	mol kgw ⁻¹	1.09E-04	1.76E-04	2.78E-04	4.46E-04	7.83E-04	1.12E-03	1.46E-03	2.13E-03	2.81E-03	3.14E-03	3.48E-03
SiO ₂ (aq)	mol kgw ⁻¹	1.35E-04	1.34E-04	1.33E-04	1.31E-04	1.27E-04	1.23E-04	1.19E-04	1.12E-04	1.04E-04	1.01E-04	9.67E-05
Calculated												
H ⁺	mmol kgw ⁻¹	-0.4098	-0.4018	-0.3898	-0.3697	-0.3298	-0.2898	-0.2499	-0.1699	-0.09	-0.0499	-0.01
Dissolved solids	mg L ⁻¹	298.2	312.5	334	369.7	441.3	512.8	584.3	727.4	870.4	941.9	1013
Charge imbalance error		-0.01%	-0.01%	-0.01%	0.01%	0.00%	0.00%	0.01%	0.01%	0.02%	0.01%	0.02%
Water type		Na-HCO3	Na-HCO3	Na-HCO3	Na-HCO3	Na-HCO3	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4
CO ₂ (g)	log fugacity	-4.25	-4.25	-4.24	-4.23	-4.22	-4.20	-4.18	-4.12	-3.99	-3.84	-3.52
O ₂ (g)	log fugacity	-29.50	-2.37	-1.98	-1.68	-1.37	-1.20	-1.07	-0.90	-0.77	-0.72	-0.68

Goethite	log Q/K	0.000	0.000	0.001	0.002	0.001	0.000	-0.002	-0.006	-0.007	-0.005	-0.005
Kaolinite	log Q/K	-0.002	0.000	0.001	0.001	-0.008	-0.024	-0.048	-0.107	-0.156	-0.149	-0.101
Calcite	log Q/K	0.000	-0.006	-0.016	-0.034	-0.073	-0.120	-0.176	-0.331	-0.596	-0.830	-1.270
Quartz	log Q/K	0.000	-0.001	-0.002	-0.003	-0.007	-0.011	-0.016	-0.024	-0.028	-0.028	-0.028



Obr. 33 Vývoj pH, redox potenciálu, celkové koncentrace rozpuštěných látek a stupeň nasycení Q/K v průběhu míšení vod SGW3 a B-SGW3-OX



Obr. 34 Vývoj složení vod v průběhu míšení vod SGW3 a B-SGW3-OX v Piperově a Durovově diagramu za oxických podmínek pro jejich různé poměry

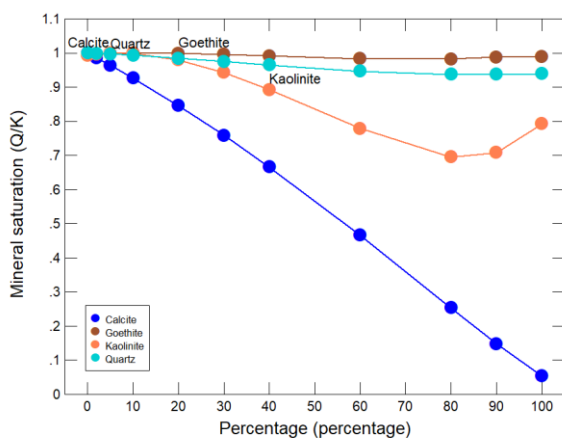
4.8.4.5 Úprava přesycení při mísení vod SGW3 a B-SGW3-OX

Vzhledem k tomu, že při mísení vod SGW3 a B-SGW3-OX docházelo v určitém rozsahu mísení k přesycení vod vůči goethitu a kaolinitu, byla provedena úprava koncentrace složek Al^{3+} a Fe^{2+} u modelové vody SGW3 tak, aby se složení mísených vody maximálně přiblížilo nasycení vůči goethitu a kaolinitu, ale aby nedošlo k jejich přesycení. Upravené hodnoty koncentrací složek Al^{3+} a Fe^{2+} a dosažené stupně nasycení jsou uvedeny v Tab. 23 a na Obr. 32.

Tab. 25 Fyzikálně-chemické parametry a chemické složení výsledných vod při mísení vod SGW3 a B-SGW3-OX v různých poměrech po úpravě přesycení vůči goethitu a kaolinitu. Upravené hodnoty koncentrace Al^{3+} a Fe^{2+} pro modelovou vodu SGW3 a výsledné stupně nasycení vůči goethitu a kaolinitu jsou vyznačeny červeně. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi

Parameter	Unit	SGW3	98:02	95:05	90:10	80:20	70:30	60:40	40:60	20:80	10:90	B-SGW3-OX
pH		9.4	9.39	9.374	9.349	9.299	9.248	9.193	9.056	8.835	8.633	8.24
Eh	mV	236.6	638.5	645.2	651.2	658.6	664.2	669.4	680	695	707.7	731.6
Temperature	°C	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Al^{3+}	mol kgw ⁻¹	8.93E-07	8.76E-07	8.52E-07	8.10E-07	7.27E-07	6.44E-07	5.61E-07	3.95E-07	2.29E-07	1.46E-07	6.32E-08
Ca^{2+}	mol kgw ⁻¹	2.46E-05	2.51E-05	2.59E-05	2.73E-05	2.99E-05	3.26E-05	3.52E-05	4.05E-05	4.58E-05	4.85E-05	5.11E-05
Cl^-	mol kgw ⁻¹	5.28E-04	5.68E-04	6.27E-04	7.25E-04	9.23E-04	1.12E-03	1.32E-03	1.71E-03	2.11E-03	2.30E-03	2.50E-03
Fe^{2+}	mol kgw ⁻¹	5.71E-12	5.67E-12	5.61E-12	5.50E-12	5.29E-12	5.08E-12	4.87E-12	4.44E-12	4.02E-12	3.81E-12	3.60E-12
HCO_3^-	mol kgw ⁻¹	2.67E-03	2.64E-03	2.59E-03	2.50E-03	2.33E-03	2.16E-03	1.99E-03	1.65E-03	1.31E-03	1.14E-03	9.65E-04
K^+	mol kgw ⁻¹	1.79E-05	3.53E-05	6.14E-05	1.05E-04	1.92E-04	2.79E-04	3.66E-04	5.39E-04	7.13E-04	8.00E-04	8.87E-04
Mg^{2+}	mol kgw ⁻¹	4.12E-06	2.79E-05	6.34E-05	1.23E-04	2.41E-04	3.60E-04	4.79E-04	7.16E-04	9.53E-04	1.07E-03	1.19E-03
NO_3^-	mol kgw ⁻¹		6.36E-05	1.59E-04	3.18E-04	6.36E-04	9.54E-04	1.27E-03	1.91E-03	2.54E-03	2.86E-03	3.18E-03
Na^+	mol kgw ⁻¹	3.75E-03	3.88E-03	4.07E-03	4.40E-03	5.05E-03	5.70E-03	6.35E-03	7.65E-03	8.95E-03	9.60E-03	1.03E-02
SO_4^{2-}	mol kgw ⁻¹	1.09E-04	1.76E-04	2.78E-04	4.46E-04	7.83E-04	1.12E-03	1.46E-03	2.13E-03	2.81E-03	3.14E-03	3.48E-03
$SiO_2(aq)$	mol kgw ⁻¹	1.35E-04	1.34E-04	1.33E-04	1.31E-04	1.27E-04	1.23E-04	1.19E-04	1.12E-04	1.04E-04	1.01E-04	9.67E-05
Calculated												
H^+	mmol kgw ⁻¹	-0.4098	-0.4018	-0.3898	-0.3697	-0.3298	-0.2898	-0.2499	-0.1699	-0.09	-0.0499	-0.01
Dissolved solids	mg L ⁻¹	298.2	312.5	334	369.7	441.3	512.8	584.3	727.4	870.4	941.9	1013
Charge imbalance error		-0.01%	-0.01%	-0.01%	0.01%	0.00%	0.00%	0.01%	0.01%	0.02%	0.01%	0.02%
Water type		Na-HCO3	Na-HCO3	Na-HCO3	Na-HCO3	Na-HCO3	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4

CO ₂ (g)	log fugacity	-4.25	-4.25	-4.24	-4.23	-4.22	-4.20	-4.18	-4.12	-3.99	-3.84	-3.52
O ₂ (g)	log fugacity	-29.50	-2.37	-1.98	-1.68	-1.37	-1.20	-1.07	-0.90	-0.77	-0.72	-0.68
Goethite	log Q/K	-0.002	-0.002	-0.001	-0.001	-0.001	-0.002	-0.004	-0.008	-0.008	-0.005	-0.005
Kaolinite	log Q/K	-0.003	-0.002	0.000	0.000	-0.009	-0.026	-0.049	-0.109	-0.158	-0.150	-0.101
Calcite	log Q/K	0.000	-0.006	-0.016	-0.034	-0.073	-0.120	-0.176	-0.331	-0.596	-0.830	-1.270
Quartz	log Q/K	0.000	-0.001	-0.002	-0.003	-0.007	-0.011	-0.016	-0.024	-0.028	-0.028	-0.028



Obr. 35 Vývoj stupně nasycení Q/K v průběhu míšení vod SGW3 a B-SGW3-OX po úpravě výchozí koncentrace Al^{3+} a Fe^{2+} vody SGW3

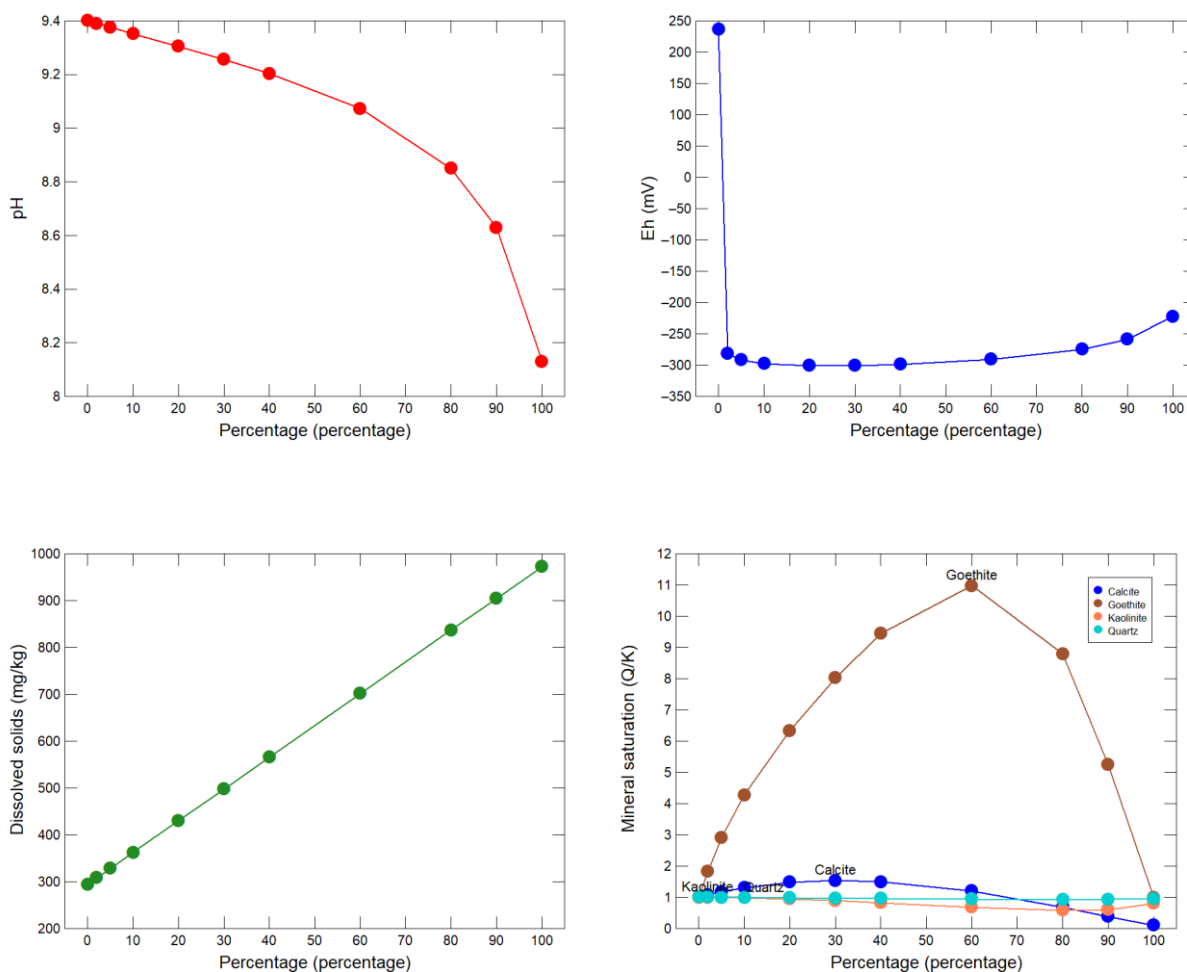
4.8.4.6 Mísení vod SGW3 a B-SGW3-ANOX

Výsledky mísení vod SGW3 a B-SGW3-ANOX a kontroly nasycení vůči zvoleným minerálním fázím jsou uvedeny v Tab. 26. Vývoj hlavních parametrů pH, redox potenciálu, celkové koncentrace rozpuštěných látek a stupeň nasycení je uveden na Obr. 36. Vývoj vzájemného poměru hlavních kationů a anionů v průběhu mísení modelových vod SGW3 a B-SGW3-ANOX je zobrazen v Piperově a Durovově diagramu na Obr. 37. V určitém rozsahu poměrů obou vod se výsledná voda stává přesycená vůči goethitu a kalcitu.

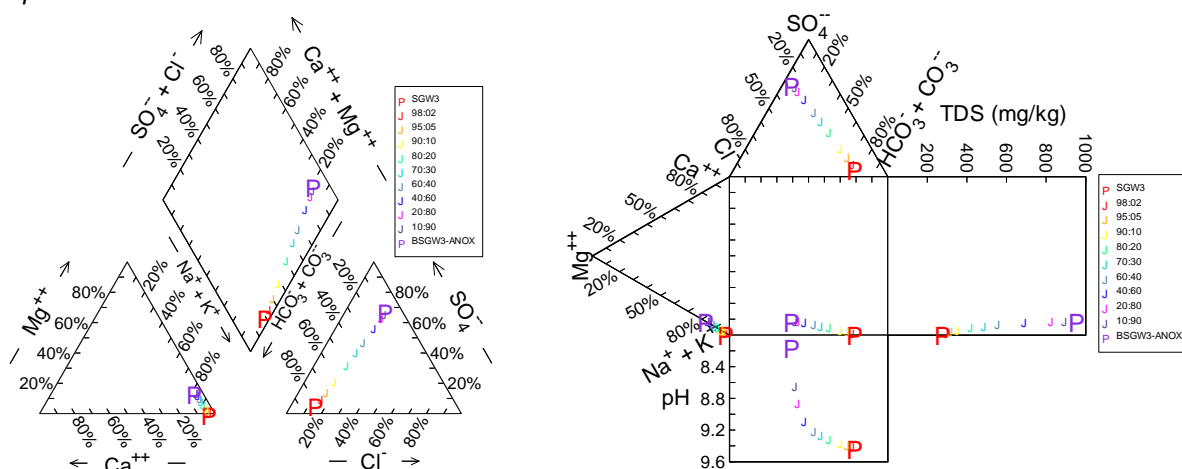
Tab. 26 Fyzikálně-chemické parametry a chemické složení výsledných vod při mísení vod SGW3 a B-SGW3-ANOX v různých poměrech. Přesycení vůči goethitu a kalcitu při určitých poměrech mísení je vyznačeno červeně. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi

Parameter	Unit	SGW3	98:02	95:05	90:10	80:20	70:30	60:40	40:60	20:80	10:90	B-SGW3-ANOX
pH		9.4	9.39	9.376	9.352	9.304	9.256	9.203	9.072	8.85	8.63	8.13
Eh	mV	236.6	-281.9	-292.1	-297.8	-301	-300.6	-298.5	-290.7	-275	-258.7	-222.4
Temperature	°C	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Al ³⁺	mol kgw ⁻¹	8.95E-07	8.78E-07	8.52E-07	8.10E-07	7.26E-07	6.41E-07	5.57E-07	3.88E-07	2.19E-07	1.34E-07	4.96E-08
Ca ²⁺	mol kgw ⁻¹	2.46E-05	2.74E-05	3.16E-05	3.85E-05	5.25E-05	6.64E-05	8.04E-05	1.08E-04	1.36E-04	1.50E-04	1.64E-04
Cl ⁻	mol kgw ⁻¹	5.28E-04	5.67E-04	6.26E-04	7.24E-04	9.21E-04	1.12E-03	1.31E-03	1.71E-03	2.10E-03	2.29E-03	2.49E-03
Fe ²⁺	mol kgw ⁻¹	5.74E-12	4.17E-09	1.04E-08	2.08E-08	4.16E-08	6.24E-08	8.32E-08	1.25E-07	1.66E-07	1.87E-07	2.08E-07
HCO ₃ ⁻	mol kgw ⁻¹	2.67E-03	2.63E-03	2.57E-03	2.48E-03	2.29E-03	2.10E-03	1.90E-03	1.52E-03	1.14E-03	9.47E-04	7.55E-04
K ⁺	mol kgw ⁻¹	1.79E-05	3.52E-05	6.10E-05	1.04E-04	1.90E-04	2.77E-04	3.63E-04	5.35E-04	7.08E-04	7.94E-04	8.80E-04
Mg ²⁺	mol kgw ⁻¹	4.12E-06	2.36E-05	5.28E-05	1.02E-04	1.99E-04	2.96E-04	3.94E-04	5.89E-04	7.83E-04	8.81E-04	9.78E-04
NO ₃ ⁻	mol kgw ⁻¹	0.00E+00	6.32E-05	1.58E-04	3.16E-04	6.32E-04	9.48E-04	1.26E-03	1.90E-03	2.53E-03	2.84E-03	3.16E-03
Na ⁺	mol kgw ⁻¹	3.75E-03	3.88E-03	4.07E-03	4.39E-03	5.03E-03	5.67E-03	6.31E-03	7.60E-03	8.88E-03	9.52E-03	1.02E-02
SO ₄ ²⁻	mol kgw ⁻¹	1.09E-04	1.76E-04	2.77E-04	4.44E-04	7.79E-04	1.12E-03	1.45E-03	2.12E-03	2.79E-03	3.13E-03	3.46E-03
SiO ₂ (aq)	mol kgw ⁻¹	1.35E-04	1.34E-04	1.33E-04	1.31E-04	1.27E-04	1.23E-04	1.19E-04	1.11E-04	1.04E-04	9.99E-05	9.60E-05
Calculated												
H ⁺	mmol kgw ⁻¹	-0.4098	-0.4016	-0.3895	-0.369	-0.3283	-0.2876	-0.247	-0.1656	-0.0842	-0.0436	-0.0029
Dissolved solids	mg L ⁻¹	298.2	311.9	332.5	366.9	435.6	504.3	573.1	710.4	847.9	916.5	985
Charge imbalance error		-0.01%	-0.02%	0.00%	0.00%	-0.01%	-0.02%	-0.01%	-0.01%	-0.01%	-0.01%	-0.01%
Water type		Na-HCO3	Na-HCO3	Na-HCO3	Na-HCO3	Na-HCO3	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4
CO ₂ (g)	log fugacity	-4.25	-4.25	-4.25	-4.24	-4.23	-4.22	-4.21	-4.17	-4.07	-3.92	-3.51

O ₂ (g)	log fugacity	-29.50	-64.61	-65.35	-65.83	-66.24	-66.41	-66.48	-66.47	-66.30	-66.08	-65.62
Goethite	log Q/K	0.000	0.260	0.464	0.631	0.802	0.904	0.975	1.040	0.944	0.720	-0.005
Kaolinite	log Q/K	-0.002	-0.002	-0.003	-0.007	-0.023	-0.050	-0.083	-0.165	-0.236	-0.222	-0.095
Calcite	log Q/K	0.000	0.031	0.069	0.116	0.170	0.186	0.175	0.079	-0.165	-0.419	-0.976
Quartz	log Q/K	0.000	-0.001	-0.002	-0.004	-0.008	-0.014	-0.019	-0.028	-0.032	-0.031	-0.028



Obr. 36 Vývoj pH, redox potenciálu, celkové koncentrace rozpuštěných látek a stupeň nasycení Q/K v průběhu míšení vod SGW3 a B-SGW3-ANOX



Obr. 37 Vývoj složení vod v průběhu míšení vod SGW3 a B-SGW3-ANOX v Piperově a Durovově diagramu za anoxických podmínek pro jejich různé poměry

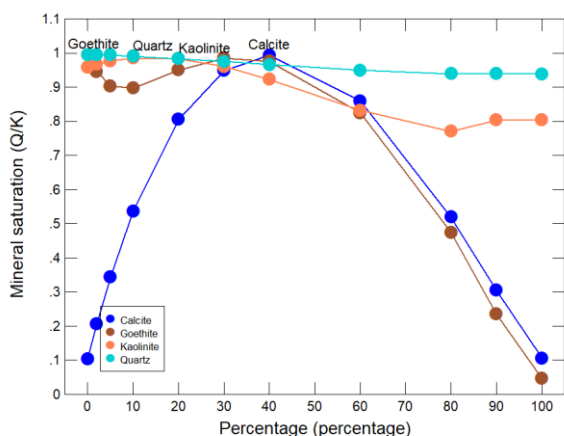
4.8.4.7 Úprava přesycení při mísení vod SGW3 a B-SGW3-ANOX

Vzhledem k tomu, že při mísení vod SGW3 a B-SGW3-ANOX docházelo v určitém rozsahu mísení k přesycení vod vůči goethitu a kalcitu, byla provedena úprava koncentrace složek Fe^{2+} , Ca^{2+} a HCO_3^- u modelové vody SGW3 tak, aby se složení mísených vody maximálně přiblížilo nasycení vůči goethitu a kalcitu, ale aby nedošlo k jejich přesycení. Zároveň však musela být kvůli zajištění nábojové vyrovnanosti upravena i koncentrace Na^+ (na rozdíl od velmi nízkých koncentrací Al^{3+} a Fe^{2+} tvoří Ca^{2+} a HCO_3^- hlavní složky vod a jejich změna se projeví na nábojové vyrovnanosti). Úpravou koncentrace hydrogenuhličitanů došlo i k mírnému přesycení vody SGW3 vůči kaolinitu a křemenu, proto musely být jemně upraveny i koncentrace Al^{3+} a $\text{SiO}_2(\text{aq})$. Upravené hodnoty koncentrací složek a dosažené stupně nasycení jsou uvedeny v Tab. 27 a na Obr. 38.

Tab. 27 Fyzikálně-chemické parametry a chemické složení výsledných vod při mísení vod SGW3 a B-SGW3-ANOX v různých poměrech po úpravě přesycení vůči goethitu a kalcitu. Upravené hodnoty koncentrace pro modelovou vodu SGW3 a B-SGW3-ANOX a výsledné stupně nasycení vůči goethitu a kalcitu jsou vyznačeny červeně (úpravou koncentrace HCO_3^- došlo i k přesycení vůči kaolinitu, proto musely být upraveny i koncentrace Al^{3+} . Úprava koncentrace Na^+ byla nutná kvůli zachování nábojové vyrovnanosti. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi

Parameter	Unit	SGW3	98:02	95:05	90:10	80:20	70:30	60:40	40:60	20:80	10:90	B-SGW3-ANOX
pH		9.4	9.388	9.372	9.344	9.29	9.234	9.174	9.027	8.786	8.563	8.13
Eh	mV	236.6	-225.4	-248.4	-263.4	-273.9	-277.3	-278.1	-274.8	-262.9	-249.6	-222.4
Temperature	°C	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Al^{3+}	mol kgw ⁻¹	8.75E-07	8.59E-07	8.34E-07	7.92E-07	7.10E-07	6.27E-07	5.45E-07	3.80E-07	2.15E-07	1.32E-07	4.96E-08
Ca^{2+}	mol kgw ⁻¹	3.00E-06	6.22E-06	1.11E-05	1.91E-05	3.52E-05	5.13E-05	6.74E-05	9.96E-05	1.32E-04	1.48E-04	1.64E-04
Cl^-	mol kgw ⁻¹	5.28E-04	5.67E-04	6.26E-04	7.24E-04	9.21E-04	1.12E-03	1.31E-03	1.71E-03	2.10E-03	2.29E-03	2.49E-03
Fe^{2+}	mol kgw ⁻¹	5.70E-12	2.00E-10	4.91E-10	9.75E-10	1.95E-09	2.92E-09	3.88E-09	5.82E-09	7.76E-09	8.73E-09	9.70E-09
HCO_3^-	mol kgw ⁻¹	2.05E-03	2.02E-03	1.99E-03	1.92E-03	1.79E-03	1.66E-03	1.53E-03	1.27E-03	1.01E-03	8.85E-04	7.55E-04
K^+	mol kgw ⁻¹	1.79E-05	3.52E-05	6.10E-05	1.04E-04	1.90E-04	2.77E-04	3.63E-04	5.35E-04	7.08E-04	7.94E-04	8.80E-04
Mg^{2+}	mol kgw ⁻¹	4.12E-06	2.36E-05	5.28E-05	1.02E-04	1.99E-04	2.96E-04	3.94E-04	5.89E-04	7.83E-04	8.81E-04	9.78E-04
NO_3^-	mol kgw ⁻¹	0.00E+00	6.32E-05	1.58E-04	3.16E-04	6.32E-04	9.48E-04	1.26E-03	1.90E-03	2.53E-03	2.84E-03	3.16E-03
Na^+	mol kgw ⁻¹	3.08E-03	3.22E-03	3.44E-03	3.79E-03	4.50E-03	5.21E-03	5.91E-03	7.33E-03	8.75E-03	9.45E-03	1.02E-02
SO_4^{2-}	mol kgw ⁻¹	1.09E-04	1.76E-04	2.77E-04	4.44E-04	7.79E-04	1.12E-03	1.45E-03	2.12E-03	2.79E-03	3.13E-03	3.46E-03
$\text{SiO}_2(\text{aq})$	mol kgw ⁻¹	1.33E-04	1.32E-04	1.31E-04	1.29E-04	1.26E-04	1.22E-04	1.18E-04	1.11E-04	1.03E-04	9.97E-05	9.60E-05
Calculated												
H^+	mmol kgw ⁻¹	-0.3201	-0.3137	-0.3042	-0.2882	-0.2566	-0.2248	-0.1932	-0.1297	-0.0663	-0.03458	-0.00287
Dissolved solids	mg L ⁻¹	243.5	258.3	280.5	317.6	391.8	466	540.2	688.5	836.9	911	985
Charge imbalance error		0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	-0.01%	-0.02%	-0.02%	-0.01%	-0.01%	-0.02%	-0.01%
Water type		Na-HCO3	Na-HCO3	Na-HCO3	Na-HCO3	Na-HCO3	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4

CO ₂ (g)	log fugacity	-4.36	-4.36	-4.35	-4.34	-4.32	-4.29	-4.27	-4.20	-4.05	-3.88	-3.51
O ₂ (g)	log fugacity	-29.50	-60.79	-62.41	-63.54	-64.47	-64.92	-65.22	-65.58	-65.74	-65.73	-65.62
Goethite	log Q/K	0.00	-0.02	-0.04	-0.05	-0.02	-0.01	-0.01	-0.08	-0.32	-0.63	-1.34
Kaolinite	log Q/K	-0.02	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.02	-0.03	-0.08	-0.11	-0.10	-0.09
Calcite	log Q/K	-0.99	-0.69	-0.46	-0.27	-0.09	-0.02	0.00	-0.07	-0.28	-0.52	-0.98
Quartz	log Q/K	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.01	-0.02	-0.02	-0.03	-0.03	-0.03



Obr. 38 Vývoj stupně nasycení Q/K v průběhu mísení vod SGW3 a B-SGW3-ANOX po úpravě výchozích koncentrací vod SGW3 a B-SGW3-ANOX.

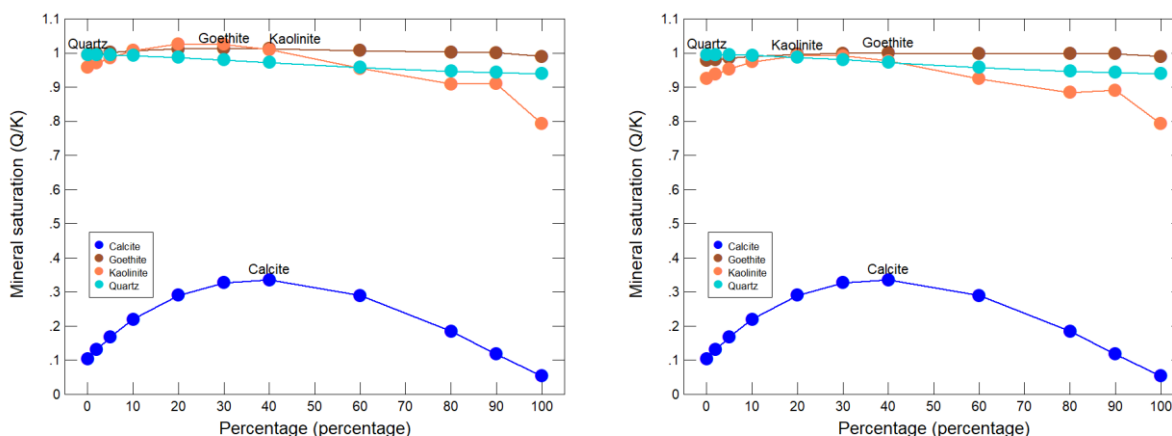
4.8.4.8 Nové složení pro mísení SGW3 s B-SGW3-OX se složením SGW3 pro B-SGW3-ANOX

Při mísení vod SGW2 s B-SGW2-OX a B-SGW2-ANOX docházelo k mírné korekci složení vod SGW2-OX a SGW2-ANOX, výchozí složení SGW2 zůstávalo stejné. Při mísení vod SGW3 a B-SGW3-ANOX muselo dojít k úpravě složení výchozí vody SGW3. Protože je nutné mít výchozí složení vody SGW3 pro oxické i anoxické podmínky stejné, bylo znovu prověřeno mísení upraveného složení SGW3 s B-SGW3-OX. Ukázalo se, že nové složení SGW3 vede při mísení s modelovou vodou SGW3-OX k velmi mírnému přesycení v určitém rozsahu mísených vod vůči kaolinitu a goethitu. Proto bylo nové složení modelové vody SGW3 ještě mírně upraveno mírným snížením koncentrace složek Al^{3+} a Fe^{2+} . Nové složení a výsledky mísení s modelovou vodou B-SGW3-OX je uvedeno v Tab. 28 a změna v nasycení na Obr. 39.

Tab. 28 Fyzikálně-chemické parametry a chemické složení výsledných vod při mísení vod SGW3 a B-SGW3-OX s využitím koncentrací upravených pro mísení vod SGW3 a B-SGW3-ANOX. Upravené hodnoty koncentrace pro modelovou vodu SGW3 jsou vyznačeny červeně. Přímý výstup z geochemického programu, tabulka pouze v anglické verzi

Parameter	Unit	SGW3	98:02	95:05	90:10	80:20	70:30	60:40	40:60	20:80	10:90	B-SGW3-OX
pH		9.4	9.388	9.37	9.341	9.283	9.224	9.162	9.01	8.775	8.576	8.24
Eh	mV	236.6	638.6	645.5	651.7	659.5	665.6	671.2	682.8	698.5	711	731.6
Temperature	°C	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Al ³⁺	mol kgw ⁻¹	8.60E-07	8.44E-07	8.20E-07	7.80E-07	7.01E-07	6.21E-07	5.41E-07	3.82E-07	2.23E-07	1.43E-07	6.32E-08
Ca ²⁺	mol kgw ⁻¹	3.00E-06	3.96E-06	5.41E-06	7.81E-06	1.26E-05	1.74E-05	2.22E-05	3.19E-05	4.15E-05	4.63E-05	5.11E-05
Cl ⁻	mol kgw ⁻¹	5.28E-04	5.68E-04	6.27E-04	7.25E-04	9.23E-04	0.00112	0.001317	0.001711	0.002106	0.002303	0.0025
Fe ²⁺	mol kgw ⁻¹	5.60E-12	5.56E-12	5.50E-12	5.40E-12	5.20E-12	5.00E-12	4.80E-12	4.40E-12	4.00E-12	3.80E-12	3.60E-12
HCO ₃ ⁻	mol kgw ⁻¹	0.00205	0.002028	0.001996	0.001941	0.001833	0.001724	0.001616	0.001399	0.001182	0.001073	9.65E-04
K ⁺	mol kgw ⁻¹	1.79E-05	3.53E-05	6.14E-05	1.05E-04	1.92E-04	2.79E-04	3.66E-04	5.39E-04	7.13E-04	8.00E-04	8.87E-04
Mg ²⁺	mol kgw ⁻¹	4.12E-06	2.79E-05	6.34E-05	1.23E-04	2.41E-04	3.60E-04	4.79E-04	7.16E-04	9.53E-04	0.001071	0.00119
NO ₃ ⁻	mol kgw ⁻¹	0	6.36E-05	1.59E-04	3.18E-04	6.36E-04	9.54E-04	0.001272	0.001908	0.002544	0.002862	0.00318
Na ⁺	mol kgw ⁻¹	0.00308	0.003224	0.003441	0.003802	0.004524	0.005247	0.005969	0.007413	0.008857	0.009578	0.0103
SO ₄ ²⁻	mol kgw ⁻¹	1.09E-04	1.76E-04	2.78E-04	4.46E-04	7.83E-04	0.001121	0.001458	0.002132	0.002806	0.003143	0.00348
SiO ₂ (aq)	mol kgw ⁻¹	1.33E-04	1.32E-04	1.31E-04	1.29E-04	1.26E-04	1.22E-04	1.19E-04	1.11E-04	1.04E-04	1.00E-04	9.67E-05
Calculated												
H ⁺	mmol kgw ⁻¹	-0.32	-0.3138	-0.3046	-0.2889	-0.2579	-0.2269	-0.196	-0.134	-0.07201	-0.04095	-0.009994
Dissolved solids	mg L ⁻¹	243.4	258.8	282	320.5	397.6	474.8	551.9	706.1	860.4	937.4	1014
Charge imbalance error		-0.02%	0.00%	0.01%	0.05%	0.09%	0.13%	0.15%	0.18%	0.20%	0.20%	0.21%
Water type		Na-HCO3	Na-HCO3	Na-HCO3	Na-HCO3	Na-HCO3	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4	Na-SO4
CO ₂ (g)	log fugacity	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O ₂ (g)	log fugacity	0.00	0.00	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	0.13	0.17	0.19	0.21
Goethite	log Q/K	-0.010	-0.009	-0.007	-0.005	-0.002	-0.001	0.000	-0.001	-0.001	-0.001	-0.005

Kaolinite	log Q/K	-0.034	-0.028	-0.021	-0.012	-0.003	-0.004	-0.010	-0.034	-0.053	-0.050	-0.101
Calcite	log Q/K	-0.986	-0.883	-0.774	-0.658	-0.537	-0.486	-0.475	-0.539	-0.734	-0.928	-1.270
Quartz	log Q/K	-0.002	-0.002	-0.002	-0.003	-0.006	-0.009	-0.012	-0.019	-0.024	-0.026	-0.028



Obr. 39 Nové složení modelové vody SGW3, odvozené z mísení vod SGW3 a B-SGW3-ANOX vede při mísení s modelovou vodou B-SGW3-OX k mírnému přesycení mísených vod vůči goethitu a kaolinitu (vlevo). Po mírném snížení koncentrací Al^{3+} a Fe^{2+} u modelové vody SGW3 je dosaženo právě nasycení vůči těmto minerálům

5 Výstup modelu reakčního transportu

Cílem modelového řešení bylo posoudit hydrogeochemické interakce, které mohou ovlivňovat vlastnosti bentonitového těsnění superkontejneru. Simulovány byly procesy studené fáze, za podmínek plné saturace prostředí podzemní vodou. Simulace vycházely z koncepčního modelu, ve kterém část úložiště, hypotetický blok horninového prostředí s jedním superkontejnerem, protíná puklina s proudící podzemní vodou. Pro účely tohoto koncepčního modelu je okolní horninové prostředí považováno za nepropustné a nereaktivní. Jediný prostor s proudící podzemní vodou v modelované doméně je puklina protínající část úložiště. V rámci provedených numerických simulací byly studovány transportní procesy (advekce a difúze) a hydrogeochemické interakce (rozpuštění a srážení vytipovaných minerálních fází, výměna kationtů v iontovýmenném komplexu smektitu), probíhající v bentonitovém těsnění superkontejneru.

Modelování reakčního transportu je komplexní úloha, která v sobě integruje simulaci celé řady procesů. V jednorozměrném vyjádření popisuje model reaktivního transportu jedné složky níže uvedená základní parciální diferenciální rovnice (5.1 a 5.2):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial q}{\partial t} \quad (5.1)$$

$$\text{kde } D = (D_e + \alpha_L v) \quad (5.2)$$

V rovnicích (5.1) a (5.2) je C koncentrace složky ve vodě [mol l^{-1}], t je čas [s], x je vzdálenost [m], v je rychlost proudění vody v pórech [m s^{-1}], D_e je efektivní difúzní koeficient [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$], α_L je koeficient podélné hydrodynamické disperzivity [m] a q je koncentrace složky v pevné fázi, vyjádřená v koncentraci přepočtené na 1 l vody v pórech [mol l^{-1}].

Člen $\frac{\partial C}{\partial t}$ na levé straně rovnice vyjadřuje změnu koncentrace složky v jednotkovém objemu simulovaného systému za čas. Člen $-v \frac{\partial C}{\partial x}$ vyjadřuje advektivní transport složky, člen $(D_e + \alpha_L v) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ hydrodynamikou disperzi a difúzní transport a poslední člen $\frac{\partial q}{\partial t}$ změny koncentrace složky vlivem probíhajících reakcí.

Simulace zpravidla vychází z předpokladu, že rychlost proudění v a efektivní difúzní koeficient D_e jsou shodné pro všechny rozpuštěné formy složky ve všech redoxních stavech a koncentrace C tedy reprezentuje celkový obsah dané složky v roztoku. Tato základní řídicí rovnice je označována jako advektivně disperzní rovnice (dále ADR).

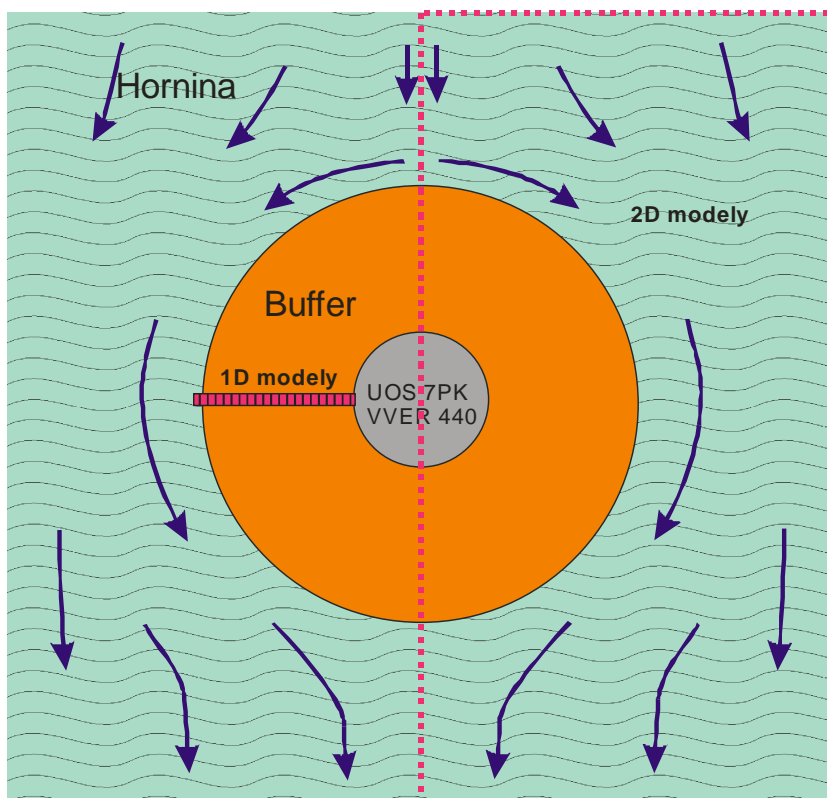
Výsledkem řešení ADR je distribuce koncentrace dané složky v prostoru a v čase. Pro řešení je využíváno obecně numerických metod, analytické řešení je známo pouze pro speciální případy v jednom a ve dvou rozměrech (1D a 2D). Všechny námi použité softwarové prostředky pro simulaci reakčního transportu využívají numerické řešení ADR metodou konečných diferencí. Z hlediska prostoru a času je spojitá distribuce koncentrace dané složky v rámci numerického řešení nahrazena nespojitým řešením, při kterém jsou vypočítávány koncentrace v diskrétních prostorových bodech a pro jednotlivé časové kroky v rámci simulovaného prostorově a časově spojitého přírodního systému.

V rámci numerického řešení reakčního transportu je využívána technika „operator splitting“, při kterém jsou nejprve pro celou simulovanou doménu počítány transportní procesy (tj. advektivní a difúzně – disperzní členy ADR) a následně změny koncentrace vlivem heterogenních hydrogeochemických reakcí (tj. speciace složky, rozpouštění a srážení, výměna kationtů, atd.). Všechny námi použité softwarové prostředky pro simulaci reakčního transportu mají implementován jako výpočetní modul pro hydrochemické interakce program PHREEQC. Toto řešení přináší zásadní výhodu možnosti použití jednotné termodynamické databáze pro všechny výpočty a zejména přímou návaznost na geochemické modely popsané v předchozích kapitolách.

5.1 Koncepce a postup modelování reakčního transportu

Vzhledem k časové náročnosti numerických simulací prostorově rozsáhlejších modelových domén bylo v rámci přípravy modelů reakčního transportu postupováno metodou postupného doplňování modelovaných jevů do jednorozměrných (1D) modelů a následně byly pro vytipovanou geometrii sestaveny dvourozměrné (2D) modely (Obr. 2 a Obr. 40).

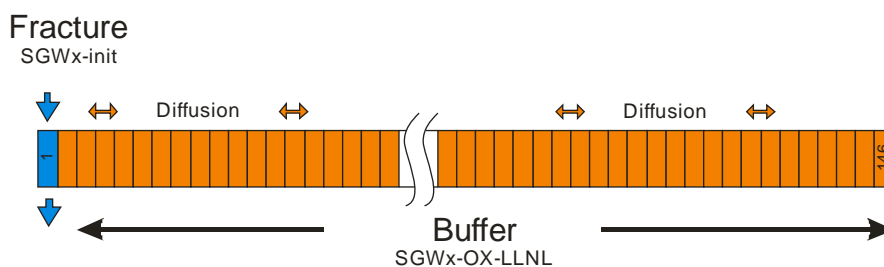
Ačkoliv zvolený postup představuje na jednu stranu extrémní zjednodušení geometrie modelované domény, na druhou stranu však umožňuje, aby se v modelu výrazněji projevil hydrogeochemické procesy, vázané na gradienty koncentrací jednotlivých reaktivních složek v simulovaném systému. Jednorozměrné i dvourozměrné modely byly orientovány v rovině hypotetické hydraulicky vodivé pukliny, protínající prostor ukládacího souboru.



Obr. 40 Modelové 1D a 2D domény v rovině pukliny protínající prostor ukládacího souboru

5.2 1D modely

V prvním kroku modelování byl sestaven 1D model reakčního transportu bentonitovým prstencem superkontejneru VVER 440. Jedná se o simulaci radiálního transportu na vzdálenost tloušťky prstence, tj. 725 mm, ke které byla přidána 5 mm na kontaktní zónu s horninou, vně superkontejneru, tj. celkem 730 mm (0,730 m). Tato vzdálenost byla pro účely modelu rozdělena do 146 modelových buněk po 5 mm (Obr. 41).



Obr. 41 Modelová 1D doména

Na počátku obsahuje buňka 1 (vzdálenost 0,000 až 0,005 m) SGW2 nebo SGW3 a ostatní buňky 2–146 (vzdálenost 0,005 až 0,730 m) pórovou vodu bentonitu. Složení použitých modelových vod shrnuje Tab. 5.

Konstantní složení vody v buňce 1 je následně udržováno po celou dobu simulace. Tato simulace odpovídá čistě teoretickému scénáři trvalého omývání povrchu pláště superkontejneru podzemní vodou, kdy veškeré složky, vyluhované z bentonitové inženýrské bariéry, jsou okamžitě transportovány pryč z úložiště. V této variantě je záměrně vytvářen

nejstrmější koncentrační gradient mezi bentonitovou inženýrskou bariérou a proudící vodou v puklině.

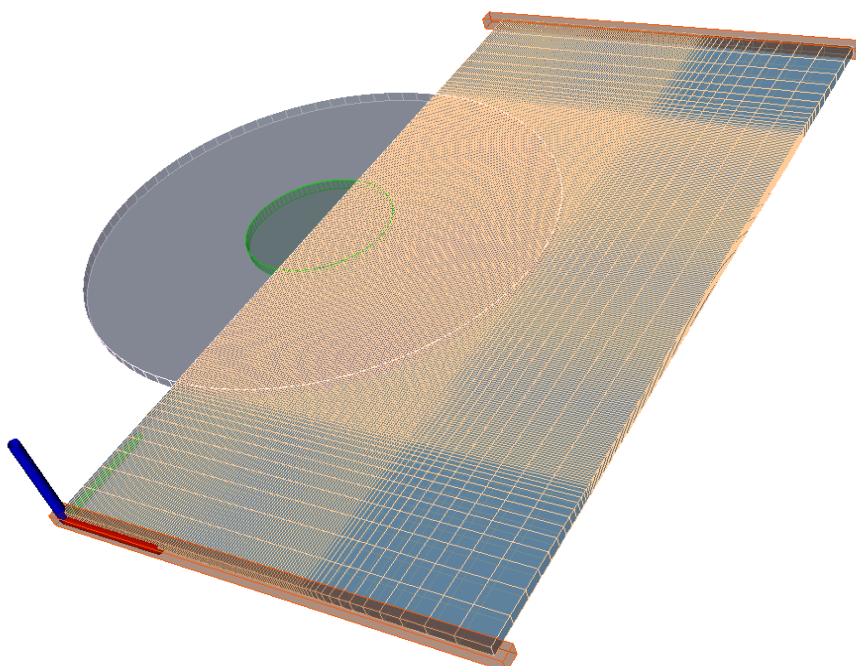
1D modely byly zpracovány ve čtyřech variantách pro kombinace obou výchozích typů podzemní vody (SGW2 a SGW3) a bentonitových vod pro oxické anoxické podmínky (Tab. 29). Jednorozměrné modely byly řešeny pro časové období 1 000 let.

Tab. 29 Varianty 1D modelů

Typ podzemní vody	Číslo varianty	Varianta modelu
SGW2	1D/1	SGW2/B-SGW2-OX
	1D/2	SGW2/B-SGW2-ANOX
SGW3	1D/3	SGW3/B-SGW3-OX
	1D/4	SGW3/B-SGW3-ANOX

5.3 2D model

V druhém kroku byl sestaven dvourozměrný model v rovině pukliny, protínající prostor superkontejneru. Šířka profilu průtočného profilu pukliny byla v modelu nastavena na 1,76 m, délka modelované domény byla 3,52 m, výška je 0,1 cm (Obr. 42).



Obr. 42 Modelová 2D doména

Modelovaná simulace odpovídá teoretickému scénáři, kdy hypotetickou puklinou, protínající horninové prostředí v prostoru uloženého superkontejneru, protéká podzemní voda, která omývá povrch bentonitového tlumicího materiálu. Na obvodu tlumicího materiálu dochází k výměně látek mezi tlumícím materiálem a proudící podzemní vodou.

2D modely byly zpracovány v celkem šesti variantách. Čtyři základní varianty modelového řešení vycházejí z kombinace obou typů syntetické podzemní vody (SGW2 a SGW3) s příslušnými pórovými vodami bentonitu za oxických a anoxických podmínek (Tab. 30).

Další dvě varianty byly zpracovány pro scénář posouzení možného vlivu kontinentálního zalednění, tj. promývání pukliny zvýšenou intenzitou podzemní vody z tajícího hypotetického permafrostu za oxických podmínek. Pro vodu z tajícího permafrostu byla uvažována poloviční mineralizace v porovnání s výchozí podzemní vodou SGW2 nebo SGW3. Vody byly označeny jako SGW2-PeW a SGW3-PeW. Složení uvádí Tab. 16.

Tab. 30 Varianty 2D modelů

Typ podzemní vody	Číslo varianty	Varianta modelu
SGW2	2D/1	SGW2/B-SGW2-OX
	2D/2	SGW2/B-SGW2-ANOX
	2D/3	SGW2/SGW2-PeW/ B-SGW2-ANOX
SGW3	2D/4	SGW3/B-SGW3-OX
	2D/5	SGW3/B-SGW3-ANOX
	2D/6	SGW3/SGW3-PeW/ B-SGW3-ANOX

5.3.1 Prostorová a časová diskretizace

Modelovaná 2D doména byla rozdělena v prostoru do výpočetní sítě (gridu), zahrnující v příčném směru (X) 120 výpočetních uzlů, v podélném směru (Y) celkem 239 výpočetních uzlů. V prostoru bentonitového tlumicího materiálu, do vzdálenosti 105 cm od osy úložného souboru byla použita homogenní diskretizace gridu s rozlišením 1 cm (Δx , Δy), dále od osy úložného souboru krok výpočetního gridu narůstá faktorem 1,2 až k okraji modelové domény. Ve směru osy Z obsahuje grid dva výpočetní uzly. Grafické zobrazení 2D domény s výpočetním gridem je na obrázku Obr. 42.

Schéma časové diskretizace vychází z relativně velkého rozdílu koncentrací mezi podzemní vodou a bentonitovou pórovou vodou. V počátcích simulovaného období byl zvolen krátký časový krok 0,1 roku, postupně narůstající na 1000 let na konci simulace (Tab. 31).

Tab. 31 Časová diskretizace 2D modelů (roky)

počáteční čas (roky)	časový krok (roky)
0	0,1
50	0,2
100	1
500	10
1 000	50
10 000	100
100 000	1 000

Simulovaná doba byla ve všech variantách 2D modelů nastavena na 1 milión let.

5.3.2 Vstupní data, počáteční a okrajové podmínky

5.3.2.1 Proudění a transport

Použité transportní a hydraulické vlastnosti bentonitu jsou podrobně diskutovány v dílčí zprávě Červinka et al. (2017). Hydraulická vodivost bentonitu byla v modelu nastavena na hodnotu $3,16 \cdot 10^{-5}$ m za rok ($1,0 \times 10^{-12}$ m.s⁻¹), efektivní porozita na hodnotu 0,382 a tortuozita na 0,182.

Puklina byla aproximována jako zóna průlinového prostředí, s hydraulickou vodivostí 0,158 m za rok, ($5,0 \times 10^{-9}$ m.s⁻¹), s efektivní porozitou 0,05 a tortuozitou 1,0. Hodnota efektivní porozity 0,05 odpovídá, při výšce modelové domény 0,1 m, otevřené šířce pukliny 0,005 m. Prostorové rozložení hydraulické vodivosti v 2D modelové doméně zobrazuje Obr. 43.

Okrajové podmínky byly nastaveny jako definovaná hodnota piezometrické úrovně podzemní vody na obou kratších stranách modelové domény (Dirichletovy okrajové podmínky I. typu). Použitý hydraulický gradient 2,8 % je v souladu s výsledky regionálního modelu proudění (Uhlík et al. 2016) a odpovídá rozdílu piezometrické úrovně na okrajích modelové domény 0,1 m.

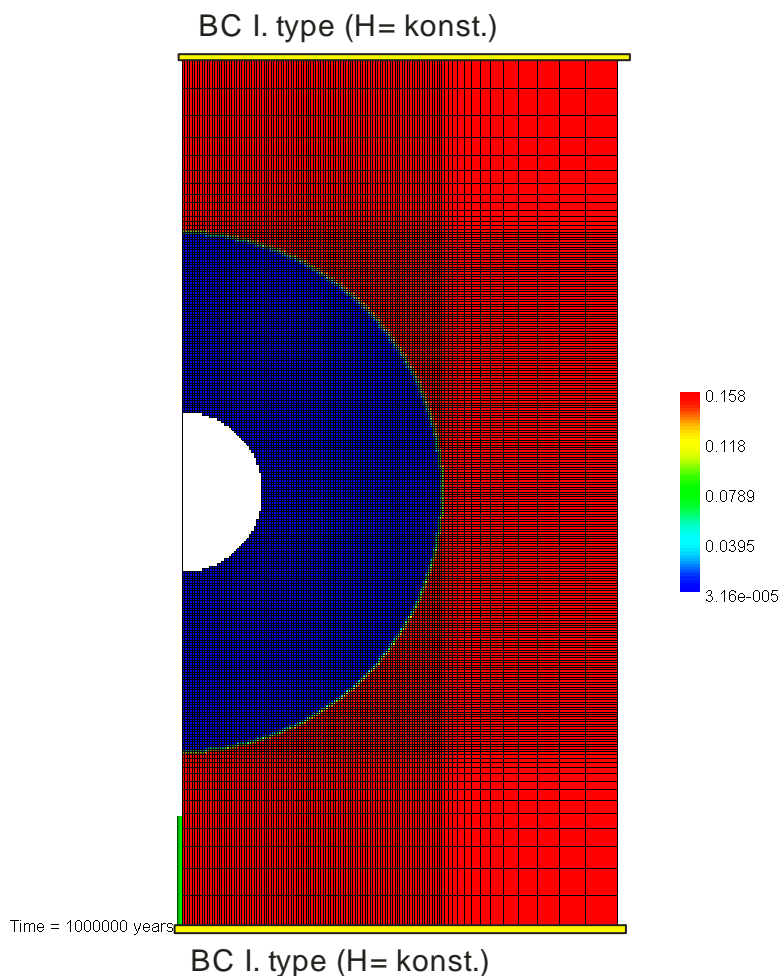
Průtok modelovou puklinou, vypočtený ze vstupních dat podle rovnice (5.3), dosahuje 0,79 l za rok.

$$Q = A \cdot k_f \cdot I \quad (5.3)$$

kde A je plocha průtočného profilu

k_f je hydraulická konduktivita

I je hydraulický gradient



Obr. 43 Modelový grid, okrajové podmínky a rozložení hydraulické vodivosti (m.rok-1)

V rámci simulace byly použity počáteční podmínky předpokládající plné nasycení modelované domény podzemní vodou. V prostoru bentonitového tlumicího materiálu se na počátku simulace nacházela pórová voda bentonitu po vyrovnání s kompaktovaným bentonitem za oxických nebo anoxických podmínek, tj. B-SGW2-OX, B-SGW2_ANOX, B-SGW3-OX, nebo B-SGW3-ANOX. V puklině se nacházela odpovídající podzemní voda, SGW2 nebo SGW3. Složení podzemní vody SGW2 nebo SGW3 bylo následně udržováno na okrajové podmínce situované na přítoku do modelované domény. Ve čtyřech základních variantách modelového řešení bylo konstantní složení přitékající vody udržováno až do konce simulovaného období. Ve dvou variantách, hodnotících potenciální vliv zalednění, byla po 50 tisících let voda SGW2 nahrazena podzemní vodou SGW2-PeW a podzemní voda SGW3 analogicky vodou SGW3-PeW a toto složení podzemní vody na přítoku do modelové domény bylo následně udržováno do konce simulovaného období. Současně se změnou podzemní vody byl zvýšen průtok modelovou puklinou na dvojnásobek zvýšením hydraulického gradientu mezi okrajovými podmínkami.

5.3.2.2 Chemické interakce

V rámci simulace reakčního transportu byly do 2D modelu zahrnuty interakce:

- speciace složek roztoku
- mísení roztoků
- rovnovážné rozpouštění a srážení minerálních fází

- výměna kationtů na iontovýměnném komplexu smektitu

Rozpouštění a srážení bylo povoleno pro složky, které byly vybrány jako minoritní, nebo akcesorické minerály bentonitu BaM (viz kapitola 4.8.3). Obsah smektitu byl v modelech pokládán za konstantní, stejně tak jako koncentrace výměnných míst na iontovýměnném komplexu na povrchu smektitu. Relevantní minerální fáze použité v modelu shrnuje následující Tab. 32. Jako primární minerální fáze (tj. fáze, přítomné v systému na počátku) byly zvoleny pouze kaolinit a sádrovec. Goethit a kalcit byly použity jako sekundární minerály, s nulovým počátečním obsahem, které se ale mohou z roztoku srážet a následně rozpouštět. Všechny reakce byly simulovány jako rovnovážné. Použité rovnovážné konstanty jsou z databáze LLNL.DAT (Příloha č. 5).

Tab. 32 Reaktivní fáze

Složka	rovnovážná konstanta	počáteční obsah
Kaolinit	log K = 6,81	$m_0 = 10 \text{ mol/l}$
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 6 \text{ H}^+ \leftrightarrow 2 \text{ Al}^{3+} + 2 \text{ SiO}_2 + 5 \text{ H}_2\text{O}$		
Sádrovec	log K = -4,48	$m_0 = 3,354 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{ H}_2\text{O}$		
Goethit	log K = 0,53	$m_0 = 0 \text{ mol/l}$
$\text{FeOOH} + 3 \text{ H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 2 \text{ H}_2\text{O}$		
Kalcit	log K = 1,85	$m_0 = 0 \text{ mol/l}$
$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$		

Výměna kationtů na povrchu smektitu vychází z analyticky ověřené kapacity CEC pro bentonit BaM. V rámci výměny kationtů byla v modelech umožněna výměna všech kationtů v geochemickém systému podzemních vod SGW2 a SGW3, tj. Ca, Mg, Na, K, Fe a Al s rovnovážnými konstantami dle databáze LLNL.dat. Koncentrace iontoměniče X v modelech $2,111 \text{ mol.l}^{-1}$ vychází z analyticky zjištěné hodnoty CEC $54,7 \text{ meq/100 g}$ pro bentonit BaM a poměru pevné a kapalné fáze ve vodou nasyceném kompaktním bentonitu $3,86 \text{ kg.l}^{-1}$. Pro označení výměnných míst na povrchu smektitu je uzančně použito označení X, výměnná místa obsazená sodíkem jsou značena NaX, vápníkem CaX_2 a dále analogicky. Výměnu kationtů na povrchu smektitu je tedy možné popsat systémem stechiometrických rovnic, viz Tab. 33. Použité rovnovážné konstanty jsou z databáze LLNL.dat (Příloha č. 5).

Tab. 33 Ioniovýměnné reakce na povrchu smektitu

Reakce	rovnovážná konstanta
$\text{Na}^+ + \text{X}^- \leftrightarrow \text{NaX}$	log K = 0.0
$\text{K}^+ + \text{X}^- \leftrightarrow \text{KX}$	log K = 0.7
$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{ X}^- \leftrightarrow \text{CaX}_2$	log K = 0.8
$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{ X}^- \leftrightarrow \text{MgX}_2$	log K = 0.6
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{ X}^- \leftrightarrow \text{FeX}_2$	log_k = 0.44
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{ X}^- \leftrightarrow \text{AlX}_3$	log_k = 0.41
$\text{AlOH}^{2+} + 2 \text{ X}^- \leftrightarrow \text{AlOHX}_2$	log_k = 0.89

5.4 Výsledky

5.4.1 1D modely

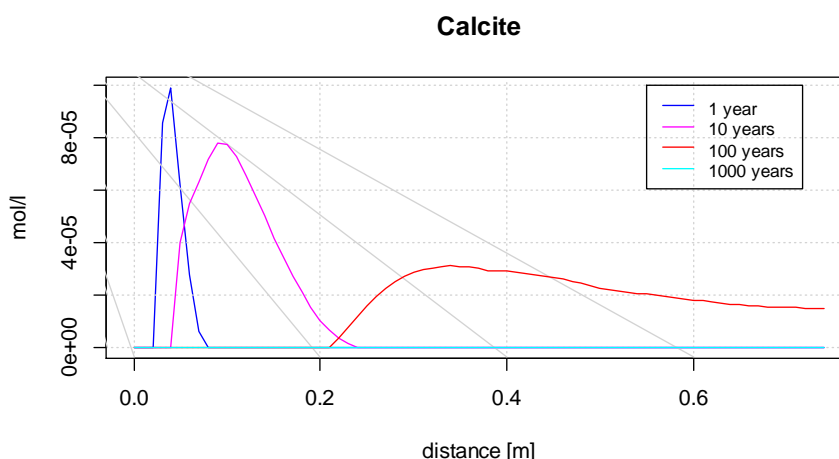
Výsledky 1D modelů byly zpracovány formou profilů koncentrací jednotlivých složek podél modelované domény pro časy 1 rok, 10, 100 a 1 000 let. Byly porovnány profily koncentrací vždy pro oxidační (OX) a anoxické (ANOX) podmínky (viz Příloha č. 1). V případě 1D modelů je jediným transportním procesem difúze složek modelové domény. Rychlost difúze všech složek je shodná, což je patrné na koncentračních gradientech složek, které se neúčastní výměny kationtů na povrchu smektitu, ani dalších interakcí (chloridy, sírany). Ve všech variantách modelu bylo povoleno rovnovážné rozpouštění a srážení primárních minerálů, přítomných na počátku simulace v systému (kaolinitu a sádrovce) a srážení a rozpouštění potenciálních sekundárních minerálů (kalcitu a goethitu) s výchozím nulovým obsahem v systému.

Z výsledků simulací je patrné, že výchozí obsah sádrovce je ve všech modelech rozpuštěn prakticky okamžitě v pórové vodě bentonitu. V průběhu simulovaného období nedochází v žádném případě ke srážení sádrovce jako sekundárního minerálu.

Ve variantách modelového řešení založených na podzemní vodě SGW2 dochází k částečnému rozpouštění kaolinitu, především v zóně bezprostředně přiléhající k puklině s proudící podzemní vodou. Rozpuštěné množství kaolinitu je v simulovaném období ve všech variantách modelového řešení velmi nízké a z hlediska jeho poměrně velkého výchozího obsahu zcela zanedbatelné. Kaolinit představuje v modelovaném systému fázi, která limituje obsah rozpuštěné kyseliny křemičité a hliníku v pórovém roztoku. Je patrné, že vlivem rozpouštění kaolinitu dochází k nárůstu hodnoty pH v pórové vodě bentonitu na cca 8,32. Naopak, varianty modelu, založené na SGW3, vykazují výchozí rovnovážnou koncentraci hliníku v pórových vodách bentonitu (B-SGW3-OX, B-SGW3-ANOX) nižší, než je koncentrace hliníku ve vodě SGW3. V těchto variantách modelu k rozpouštění kaolinitu prakticky nedochází.

V případě goethitu dochází k jeho srážení jako sekundární fáze ve všech verzích modelového řešení, a to v zóně, přiléhající k puklině s proudící podzemní vodou, a po celé simulované období. V systémech, založených na pórových vodách bentonitu za oxických podmínek, tj. B-SGW2-OX a B-SGW3-OX je gradient koncentrace vysráženého goethitu víceméně rovnoměrný, s maximem bezprostředně při kontaktu bentonitu s proudící podzemní vodou. V případě systémů vycházejících z modelové pórové vody bentonitu za anoxických podmínek (B-SGW2-ANOX a B-SGW3-ANOX) je patrná prostorová variabilita obsahu vysráženého goethitu v bentonitovém těsnícím materiálu, která může indikovat dílčí nestabilitu numerického řešení pro oxidačně-redukční potenciál, nebo pro rozpuštěné formy železa. Vliv srážení goethitu je patrný rovněž na profilech koncentrace železa.

Srážení sekundárního kalcitu nebylo v 1D modelech pozorováno, s výjimkou modelu SGW3/B-SGW3-ANOX. V tomto modelu je patrné, že dochází ke srážení kalcitu v úzké, postupně se rozšiřující zóně, postupující od pukliny směrem k ose bentonitového těsnění. Podzemní voda SGW3 je hydrochemického typu Na-HCO₃. Je zřejmé, že v tomto případě se jedná o lokální přesycení pórové vody bentonitu kalcitem, v důsledku uvolňování Ca, vyměněného z povrchu smektitu sodíkem (viz Obr. 44).



Obr. 44 Výsledky 1D modelu SGW3/B-SGW3-ANOX (kalcit)

Z hlediska složení iontoměniče (poměrného zastoupení kationtů) na povrchu smektitu, jsou patrné pouze dílčí změny v oblasti přiléhající k puklině s proudící podzemní vodou. Pro dobu simulace (1 tisíc let) dojde v 1D modelu k ovlivnění přibližně poloviny délky modelové domény. **V této souvislosti je nutné zdůraznit, že míra ovlivnění bentonitového těsnění je v případě 1D modelů výrazně nadhodnocena a dosah ovlivnění bude v reálném systému řádově menší.** S ohledem na rozdíl mezi poměrem jednotlivých kationtů pro výchozí složení povrchu iontoměniče a poměrem kationtů v podzemní vodě proudící puklinou, bude na povrchu iontoměniče probíhat přeobsazování jednotlivých výměnných míst. Počáteční stav povrchu odpovídá rovnováze s pórovými vodami bentonitu (B-SGW2 a B-SGW3), konečný stav rovnováže povrchu s podzemní vodou v puklině. Kromě toho budou výměnná místa na povrchu obsazovat rovněž ionty Fe a Al, které nebyly pro počáteční složení iontoměniče v systému zohledněny. Z praktického hlediska bude docházet k poklesu podílu Na a K a k nárůstu podílů Mg a v případě systémů vycházejících z podzemní vody SGW2 také Ca. Ke změnám složení iontoměniče bude docházet průběžně, v závislosti na rovnováze mezi okamžitým složením pórové vody a povrchem smektitu v daném čase a místě bentonitového tlumicího materiálu. Na povrchu iontoměniče je vázána o cca 3 řády vyšší koncentrace kationtů (v přepočtu na 1 litr pórové vody), než je rozpuštěna v podzemní vodě SGW2 a SGW3. Kationty, uvolněné z povrchu jsou difúzí transportovány vně tlumicího materiálu, mohou však vstupovat i do dalších reakcí (např. srážení kalcitu). Vliv reakcí na povrchu smektitu na složení pórové vody bentonitu je patrný z porovnání profilů koncentrací inertních složek (chloridy, sírany) a kationtů, které se reakcí na povrchu účastní (Na, K). V případě Ca, Fe a Al se na průběhu koncentrací může projevovat, kromě iontové výměny, i vliv srážení/rozpuštění minerálních fází (kalcitu, goethitu, kaolinitu), které mohou koncentrace dané složky v systému limitovat.

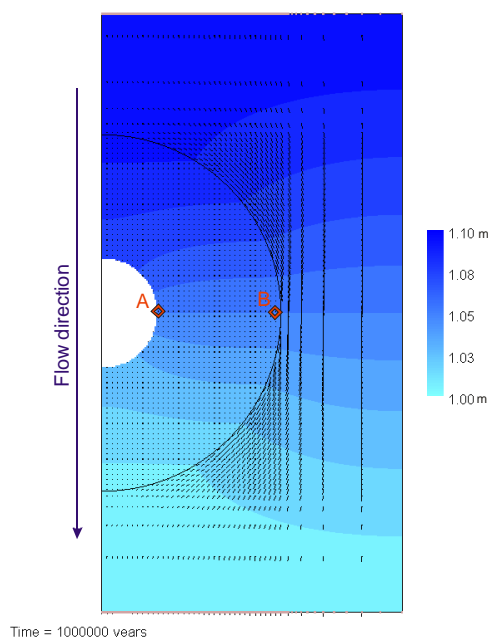
Hodnoty pH všech simulovaných systémů jsou, kromě mísení pórové vody bentonitu a vody v puklině, ovlivněny uplatněním heterogenních reakcí, které byly v modelech umožněny a do kterých vstupuje proton (vodíkový ion), tj. srážení/rozpuštěním kaolinitu, goethitu a kalcitu. Zvyšovat hodnotu pH bude rozpouštění primárního kaolinitu, nebo dříve vysrážených sekundárních fází goethitu a kalcitu. Srážení sekundárních minerálů (kalcitu a goethitu) naopak povede k poklesu pH. Ke srážení goethitu dochází ve všech variantách modelu. K rozpouštění kaolinitu dochází především na kontaktu bentonitového tlumicího materiálu s proudící podzemní vodou v puklině. Při hodnotách pH v mírně alkalické oblasti (při

hodnotách pH nad 8,3) budou změny pH rovněž částečně ovlivněny uhličitánovým systémem vody.

Na hodnoty oxidačně-redukčního potenciálu v modelovaném systému má dominantní vliv jeho výchozí hodnota, tzn., zda výchozí pórovou vodou bentonitu byla voda vyrovnaná s bentonitem za oxických, nebo anoxických podmínek. V systému se uplatňuje především redoxní pár Fe(II)/Fe(III). Z heterogenních reakcí tak má na hodnotu oxidačně-redukčního potenciálu hlavní vliv srážení a rozpouštění goethitu

5.4.2 2D modely

Výsledky 2D modelů byly zpracovány formou vizualizace koncentrací jednotlivých složek v ploše modelované domény pro všechny základní varianty modelu pro počáteční podmínky (čas 0) a dále pro časy 100, 500, 1 000, 10 000, 100 000 a 1 000 000 let. V případě vlivu simulujícího potenciální zalednění (permafrost), byly použity výstupní časy 0, 100, 1 000, 50 000, 52 000, 100 000 a 1 000 000 let. V 50 000 letech dojde v obou variantách modelu ke změně složení podzemní vody, přitékající puklinou do systému, která simuluje naředené odtávající vody permafrostu. Všechny obrazové výstupy jsou přehledně seřazeny v Příloha č. 1. Pro větší názornost výsledků byly dále zvoleny dva pozorovací body A a B v modelové doméně (viz Obr. 45).



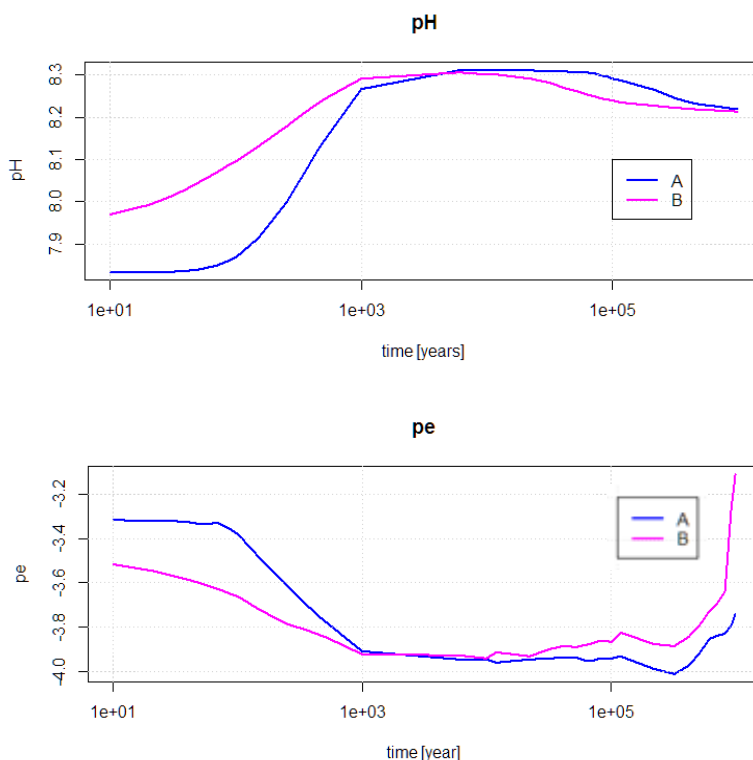
Obr. 45 Tlakové výšky v modelové doméně s naznačeným směrem toku a pozicemi pozorovacích bodů A a B

Z vyhodnocení výsledků 2D modelů je patrné, že probíhající reakce ve dvourozměrné doméně v plném rozsahu odpovídají výsledkům jednorozměrných modelů a jsou v souladu s koncepčním modelem simulovaného systému. Hlavním rozdílem je uplatnění adventivního transportu v simulované puklině a prostorově proměnlivá koncentrace jednotlivých složek v podzemní vodě v puklině. Tato variabilita je důsledkem vyluhování složek pórové vody bentonitového tlumicího materiálu. Současně dochází ke změnám v poměrném zastoupení jednotlivých kationtů na povrchu smektitu. Hydrogeochemické reakce jsou vyvolané koncentračním gradientem mezi složením podzemní vody promývající puklinu a pórovou vodou bentonitového tlumicího materiálu. Distribuce jednotlivých složek v simulované

doméně v prostoru a v čase je potom výsledkem kombinace probíhajících transportních a hydrogeochemických procesů.

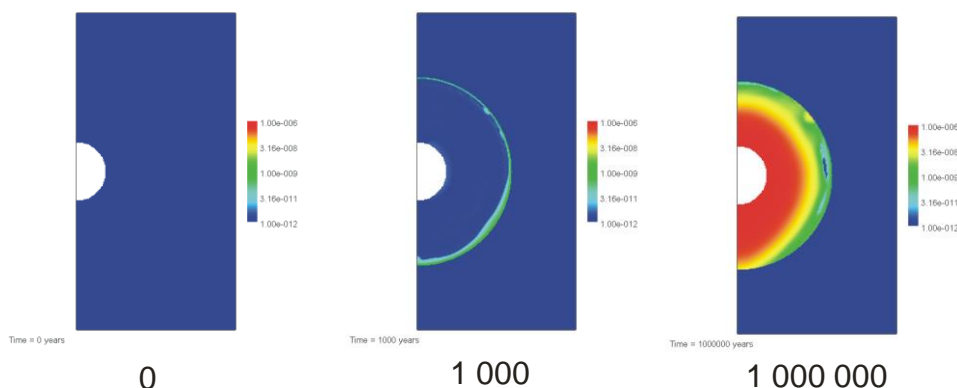
Podobně, jako v 1D modelech, je výchozí obsah sádrovce okamžitě rozpuštěn v pórové vodě bentonitového tlumicího materiálu. Sírany, stejně jako chloridy, se žádných interakcí neúčastní, představují inertní složky systému. Difúzí dochází k jejich transportu vně bentonitového tlumicího materiálu a proudící podzemní vodou jsou vyplavovány puklinou ven ze simulovaného systému. Distribuce ostatních složek je ve větší či menší míře ovlivněna probíhajícími interakcemi.

Ve variantách modelového řešení založených na syntetické podzemní vodě SGW2 dochází (zejména na obvodu bentonitového tlumicího materiálu) k částečnému rozpouštění kaolinitu. Celkové rozpuštěné množství kaolinitu je z hlediska jeho vysokého počátečního množství (10 mol.l^{-1}) zcela zanedbatelné ($< 0,1 \%$ výchozího množství), rozpouštění kaolinitu má však s vysokou pravděpodobností dopad na zvýšení hodnoty pH v pórové vodě bentonitu. Toto zvýšení je výraznější v případě systému SGW2/B-SGW2-ANOX, ve kterém dojde k nárůstu pH z hodnoty cca 7,84 na 8,31 (Obr. 46). V systému SGW3/B-SGW3-OX je nárůst pH mírnější, z cca 8,20 na 8,31. Uvolněný hliník se následně účastní výměny kationtů na povrchu smektitu.



Obr. 46 Vývoj pH a pe v pozorovacím bodě A a B pro variantu modelu SGW2/B-SGW2-ANOX

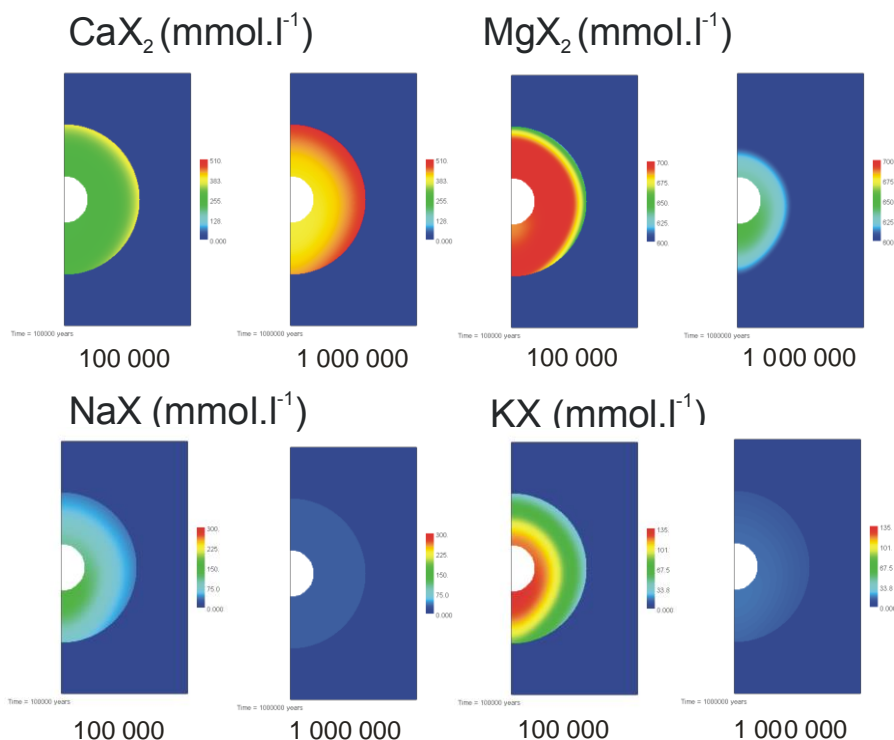
Z hlediska sekundárních minerálů dochází ve všech variantách modelů ke srážení sekundárního goethitu. Nejvyšší množství goethitu (cca $1 \times 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$) se vysráží v systému SGW2/B-SGW2-ANOX (Obr. 47).

Goethite (mmol.l^{-1})

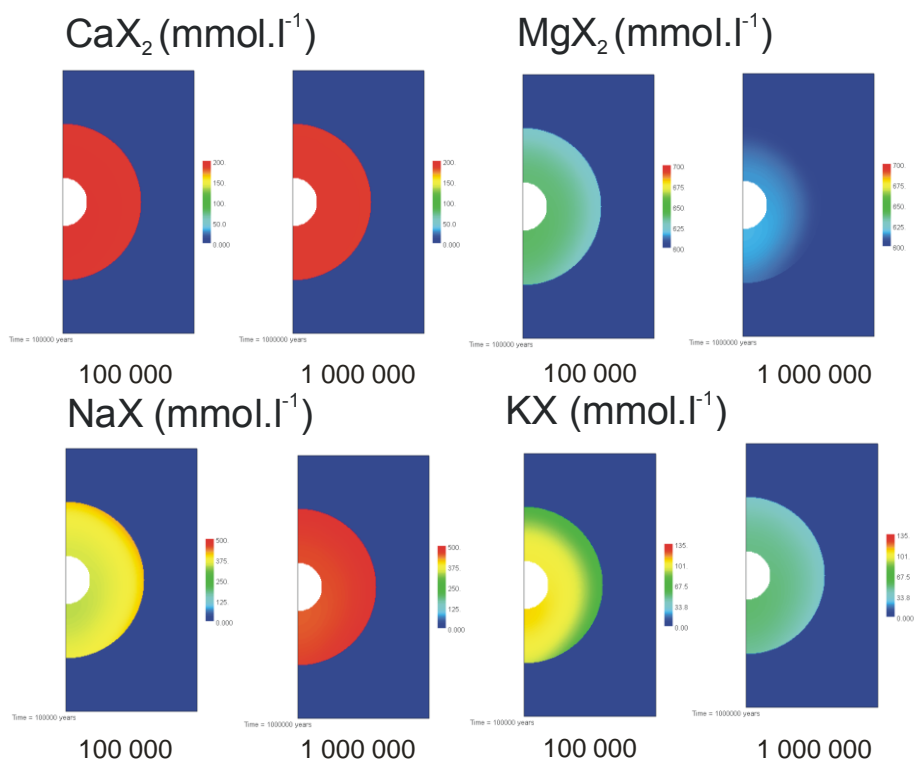
Obr. 47 Srážení goethitu v čase 0, 1 tis. a 1 mil. let pro variantu modelu SGW2/B-SGW2-ANOX

V systémech s pórovými vodami bentonitu za oxických podmínek (B-SGW2-OX, B-SGW3-OX) dochází pravděpodobně k dílčí oscilaci numerického řešení pro oxidačně-redukční potenciál a železo. Tato skutečnost je s vysokou pravděpodobností důsledkem absence složky, která by stabilizovala hodnotu oxidačně redukčního potenciálu v systému.

Na změnách poměrného zastoupení jednotlivých kationtů na iontoměničích X, který představuje povrch smektitu, se významným způsobem projevuje hydrochemický typ podzemní vody protékající puklinou. Ve výsledném poměru zastoupení jednotlivých kationtů dominuje na povrchu iontoměniče ten kationt, který převažuje v protékající podzemní vodě. V případě SGW2 se jedná o vápník, v případě SGW3 o sodík (viz Obr. 48 a Obr. 49). V procesu postupného nahrazování ostatních kationtů dochází k vytváření symetrických zón nabohacených ionty, vyměněnými z povrchu smektitu. S postupujícím časem se zóny zvýšených koncentrací posouvají směrem do středu bentonitového tlumicího materiálu a současně ve směru advekčního proudění puklinou. Vzhledem ke skutečnosti, že se výměny kationtů na povrchu smektitu účastní Ca, Al a Fe, tj. složky potenciálních sekundárních fází, lze předpokládat, že v zónách, nabohacených těmito složkami, může docházet k lokálnímu a dočasnému přesycení sekundárními minerály, které se následně budou znovu rozpouštět.



Obr. 48 Vývoj obsazení iontoměniče pro základní kationty v čase 100 tis. a 1 mil. let pro variantu modelu SGW2/B-SGW2-ANOX



Obr. 49 Vývoj obsazení iontoměniče pro základní kationty v čase 100 tis. a 1 mil. let pro variantu modelu SGW3/B-SGW3-ANOX

Z porovnání výsledků modelových variant hodnotících potenciální vliv zalednění (zvýšená intenzita oběhu podzemní vody a snížená mineralizace vody v puklině po 50 000 letech), se základními variantami modelů vyplývá, že tato uvažovaná změna v simulovaném systému nebude mít zásadní vliv z hlediska probíhajících procesů. Prakticky jedinou změnou je

zrychlení vyluhování pórových vod bentonitu. V reálném, trojrozměrném systému, lze předpokládat zvětšení zóny ovlivnění pórových vod oproti variantám bez uvažovaného vlivu zalednění.

6 Závěr a návrh dalších prací

6.1 Závěry z dílčích geochemických modelů

Dílčí geochemické modely řešily zejména:

- **Ověření rovnováhy mezi podzemní vodou a minerály horniny/pukliny** – většina minerálů, a hlavně ty důležité (kalcit, křemen, albit, K-živec), jsou ve vodách SGW2 a SGW3 přesyceny. Tento výsledek je poměrně častým jevem. Složení podzemních vod bývá vůči primárním minerálům vyvřelých a metamorfovaných hornin přesycené. Příčinou je, že u většiny silikátových a alumosilikátových minerálů je rozpouštění mnohastupňovým procesem s celou řadou meziproductů s odlišnou konstantou stability.
- **Chemické složení bentonitové pórové vody** – byly spočítány modelové pórové bentonitové vody v kombinaci bentonit BaM a podzemní voda SGW2 nebo SGW3 za oxických i anoxických podmínek.
- **Změnu chemického složení podzemní vody při přechodu z oxidačních do redukčních podmínek** – na základě reálných analýz ovlivněných (oxidací) a neovlivněných podzemních vod z lokality Kraví hora / PVP Bukov a základních oxidačně-redukčních reakcí v krystalickém prostředí bylo provedeno jejich modelování. Bylo dosaženo dobrého souladu mezi modely a reálnými podzemními vodami zájmové lokality pro vzájemné poměry hlavních kationů a anionů a potvrzen i stejný trend vývoje hodnot pH v průběhu přechodu horninového prostředí do redukčních podmínek. Ukázalo se, že výsledky jsou rovněž v dobrém souladu s vyhodnocením vývoje složení podzemních vod na uzavřených a zatopených ložiscích. Závěry je možné shrnout takto:
 - Po uzavření a zatopení hlubinného úložiště dojde v oblasti interakce horninového prostředí a podzemních vod s atmosférou v průběhu zhruba jednoho roku k dvojnásobnému až trojnásobnému zvýšení koncentrace rozpuštěných látek a některých složek podzemních vod (sírany, železo, mangan), hodnoty pH se změny jen nevýznamně
 - V průběhu prvních desítek let koncentrace výrazně poklesnou a v průběhu prvních stovek let se obnoví původní prostředí, které v oblasti hlubinného úložiště panovalo před jeho otevřením
- **Model chemického složení podzemní vody v období po permafrostu** – bylo připraveno simulované složení podzemních vod SGW2 a SGW3 naředěné odtávající čistou vodou z permafrostu s $\log p_{\text{CO}_2} = -3,2$ v poměru 1:1.
- **Model šíření korozních produktů** – zvýšené hodnoty pH a koncentrace Fe lze v modelových buňkách bentonitu blíže korodujícímu železu zaznamenat již po prvních 100 letech od započetí koroze. Po 1 000 letech je změnami těchto parametrů ovlivněn bentonit již v celé délce. V čase 100 tisíc let jsou již hodnoty parametrů napříč bariérou srovnané (pH = 8,9). E_h pórové vody velmi rychle klesá a již po 100 letech je oproti počáteční hodnotě výrazně sníženo ve všech modelových buňkách bentonitu (ustálení na -600 mV). Pro model je velmi důležité zahrnutí povrchových komplexačních reakcí.

- **Úpravu vstupních dat pro model reakčního transportu** – modelové vody vycházející z dílčích geochemických modelů musely být pro potřeby reakčně-transportního modelování částečně zjednodušeny, aby nedocházelo k výpočetním oscilacím a nestabilitě výpočetního programu. Modely byly připraveny jako rovnovážné a nasycené vůči zvoleným minerálním fázím. V rámci přípravy modelů bylo prověřeno chování vod při jejich vzájemném mísení v oxických a anoxických podmínkách a provedena jejich úprava do tvaru vhodného pro zhotovení modelů reakčního transportu.

6.2 Závěry z modelu reakčního transportu

V rámci tohoto dílčího projektu byly sestaveny zjednodušené modely reaktivního transportu zájmových složek v definované části úložiště, představující puklinu s proudící podzemní vodou, protínající ukládací vrt s uloženým superkontejnerem. Modely reaktivního transportu byly sestaveny ve zjednodušené (1D a 2D) geometrii. Použitý přístup umožnil zvýraznit, identifikovat a po kvalitativní stránce popsat procesy, které budou probíhat na rozhraní bentonitového tlumicího materiálu superkontejneru a pukliny s proudící podzemní vodou. V modelech byly zahrnuty transportní procesy (difúze a advekce) a hydrogeochemické interakce, zahrnující rozpouštění a srážení vytipované sady minerálních fází a iontovýmenné reakce na povrchu smektitu.

Z výsledků modelových simulací vyplývá, že všechny varianty modelového řešení (viz Tab. 30) je možné charakterizovat pomocí stejné skupiny procesů. V puklině bude dominantním procesem proudění podzemní vody a advektivní transport rozpuštěných složek, v prostoru bentonitového tlumicího materiálu bude docházet k difúzi, výměně kationtů na povrchu smektitu a srážení a rozpouštění sekundárních minerálních fází. V krátkých časech (řádově desetitisíce let) budou převládat transportní procesy (difúze), jako důsledek vysokého koncentračního gradientu mezi podzemní vodou v puklině a pórovou vodou bentonitového tlumicího materiálu. V delších časech (statisíce let) budou převládat změny obsazení iontoměniče na povrchu smektitu a v omezené míře rozpouštění a srážení minerálních fází. Množství rozpuštěného kaolinitu je i po 1 miliónu let menší, než 1% výchozího obsahu. I v případě, kdy jsou výchozí roztoky v rovnováze, nebo nenasycené vzhledem k modelovým minerálním fázím, v průběhu simulovaného období dochází ve všech případech v prostoru bentonitového tlumicího materiálu k přesycení roztoku vůči goethitu, ojedinele i vůči kalcitu. Přesycení pórového roztoku vůči kalcitu je důsledkem lokálního zvýšení koncentrace vápníku, ke kterému dochází při vytěšňování tohoto kationtu z povrchu smektitu. Rozdíly mezi jednotlivými variantami modelového řešení vychází primárně z různého počátečního složení pórového roztoku bentonitového tlumicího materiálu a tomu odpovídajícímu počátečnímu obsazení iontoměniče na povrchu smektitu. V reálném systému bude oproti prezentovaným výsledkům modelů dosah změn ovlivnění bentonitového tlumicího materiálu významně menší a bude soustředěn do toroidu, lemujícího kontakt pukliny s bentonitovým tlumicím materiálem.

Je nutné upozornit, že zjednodušené geometrie použité pro jednotlivé varianty 1D a 2D modelů vedou k výsledkům s nejstrmějším koncentračním gradientem mezi bentonitovou inženýrskou bariérou a okolím (puklinou), při kterých lze snáze identifikovat a popsat probíhající procesy. I přes toto zjednodušení lze konstatovat, že zpracované modely představují z kvalitativního hlediska reprezentativní popis systému na rozhraní mezi bentonitovým tlumicím materiálem a okolním prostředím s protékající podzemní vodou. Prezentované modely představují podložený a validovaný základ, který je možné využít k

sestavení simulací pro složitější geometrie (3D), případně jej modifikovat doplněním dalších složek, nebo upravit pro hydrogeochemické podmínky na ostatních lokalitách, vytipovaných pro hlubinné úložiště. Provedené práce rovněž prokázaly vhodnost využití modelů, sestavených pomocí softwarového produktu PHAST pro prostředí plně saturované podzemní vodou a za běžných teplot úložiště.

6.3 Zhodnocení výsledků vzhledem k VUP (vlastnostem, událostem a procesům) a hodnocení dlouhodobé bezpečnosti

Prokázání dlouhodobé bezpečnosti hlubinného úložiště vyžaduje podle prováděcí vyhlášky SÚJB č. 377/2016 Sb. (SÚJB, 2016) identifikaci všech vlastností, událostí a procesů (VUP), které mohou ovlivnit bezpečnost úložiště. Pro potřeby zjednodušené analýzy dopadu změn geochemických podmínek v průběhu vývoje HÚ byly vytipovány vybrané komponenty HÚ (UOS, BENTONIT) a VUP, které mohou být geochemickými změnami ovlivněny. Výsledky modelu reakčního transportu (2D) ve všech modelových variantách byly následně zhodnoceny ve vztahu k VUP. Tab. 34 a Tab. 35 shrnují toto zhodnocení a zároveň se pokoušejí časově vymezit působení těchto změn na zjednodušené časové ose (0 tis., 1 tis., 10 tis., 100 tis. a 1 mil. let). Modelové varianty se mezi sebou jen velmi málo liší (srovnej Tab. 34 a Tab. 35) a dominantní změnou je difúze specií z výrazně mineralizované bentonitové pórové vody do velmi málo mineralizované proudící podzemní vody. Tím dochází ke snižování iontové síly, která má dopad na mnoho procesů. Přestože dochází k přeobsazování iontovýmenného komplexu bentonitu v závislosti na dominantním kationtu v dané podzemní vodě, neočekává se od tohoto procesu významný dopad na vlastnosti bentonitu (např. na bobtnací tlak bentonitu).


Tab. 34 Zhodnocení výsledků modelu reakčního transportu vzhledem k VUP (vlastnostem, událostem a procesům) pro varianty modelu: SGW2/B-SGW2-OX, SGW2/B-SGW2-ANOX a SGW2/SGW2-PeW/B-SGW2-ANOX

Čas (roky)	0 tis.	1 tis.	10 tis.	100 tis.	1 mil.
Komponenta a VUP					
UOS					
<ul style="list-style-type: none"> Tvorba korozních produktů 	Postupné vymytí Cl ⁻ iontů z bentonitové pórové vody → snížení korozní agresivity prostředí				
BENTONIT					
<ul style="list-style-type: none"> Chemická eroze 		Dochází ke snižování iontové síly bentonitové pórové vody → zvyšuje se riziko chemické eroze bentonitu, nicméně koncentrace dvojmocných iontů (Ca ²⁺ a Mg ²⁺) jsou v přítékající podzemní vodě stále vysoké			

<ul style="list-style-type: none"> • Transportní procesy - radionuklidy 		
<ul style="list-style-type: none"> ○ Sorpce - radionuklidy 		Dochází ke snižování iontové síly bentonitové pórové vody → méně konkurenčních iontů a zvyšující se míra sorpce radionuklidů
<ul style="list-style-type: none"> • Chemické rovnováhy / kinetiky 		
<ul style="list-style-type: none"> ○ Rozpouštění jílových minerálů a akcesorií 	Málo významné rozpouštění kaolinitu	
<ul style="list-style-type: none"> ○ Rozpustnost radionuklidů 		Dochází ke snižování iontové síly bentonitové pórové vody → aktivní koeficienty se zvyšují a rozpustnost radionuklidů klesá
<ul style="list-style-type: none"> • Bobtnání bentonitu 		Dochází k postupnému nabohacení iontovýměnného komplexu o Ca^{2+} na úkor Na^+ a K^+ → minimální změna v bobtnacím tlaku

Tab. 35 Zhodnocení výsledků modelu reakčního transportu vzhledem k VUP (vlastnostem, událostem a procesům) pro varianty modelu: SGW3/B-SGW3-OX, SGW3/B-SGW3-ANOX a SGW3/SGW3-PeW/B-SGW2-ANOX

Čas (roky)	0 tis.	1 tis.	10 tis.	100 tis.	1 mil.
Komponenta a VUP					
UOS					
<ul style="list-style-type: none"> • Tvorba korozních produktů 	Postupné vymytí Cl^- iontů z bentonitové pórové vody, zvýšení pH na 9,4 → snížení korozní agresivity prostředí				
BENTONIT					
<ul style="list-style-type: none"> • Chemická eroze 					Dochází ke snižování iontové síly bentonitové pórové vody → zvyšuje se riziko chemické eroze bentonitu
<ul style="list-style-type: none"> • Transportní procesy - radionuklidy 					
<ul style="list-style-type: none"> ○ Sorpce - radionuklidy 					Dochází ke snižování iontové síly bentonitové pórové vody → méně konkurenčních iontů a zvyšující se míra sorpce radionuklidů
<ul style="list-style-type: none"> • Chemické rovnováhy / kinetiky 					

 SÚRAO	Geochemické výpočty a model reakčního transportu – závěrečná zpráva	Evidenční označení:	
		SÚRAO TZ 271/2018	
<ul style="list-style-type: none"> ○ Rozpouštění jílových minerálů a akcesorií 	Málo významné rozpouštění kaolinitu		
<ul style="list-style-type: none"> ○ Rozpustnost radionuklidů 	Dochází ke snižování iontové síly bentonitové pórové vody → aktivní koeficienty se zvyšují a rozpustnost radionuklidů klesá		
<ul style="list-style-type: none"> • Bobtnání bentonitu 	Dochází k postupnému nabohacení iontovýměnného komplexu o Na ⁺ na úkor Mg ²⁺ a K ⁺ → minimální změna v bobtnacím tlaku		

6.4 Návrh dalších prací

V rámci tohoto projektu byla zpracována metodika vyhodnocení a přípravy dat do dílčích geochemických úloh a do zjednodušeného modelu reakčního transportu. Tyto modely byly sestaveny, otestovány a validovány. Dalším logickým krokem je příprava a odzkoušení trojrozměrného modelu reaktivního transportu pro stejnou část úložného prostoru budoucího HÚ. V případě dostupnosti dat z ostatních kandidátních lokalit v rozsahu podobném lokalitě Kraví hora je pak možné zpracovat geochemické modely vývoje HÚ i pro ostatní lokality ve stejném měřítku. Samostatnou kapitolou je pak ověření přenositelnosti výsledků na větší měřítko blížící se celé úložné sekci HÚ.

6.4.1 Nezahrnuté geochemické procesy a nejistoty

Některé procesy a jevy nebyly do dílčích geochemických úloh či do modelu reakčního transportu zahrnuty a to z několika důvodů. Zřejmě zásadním důvodem bylo zachování konzistence a jednoduchosti celého systému tak, aby bylo možné odlišit působení jednotlivých procesů a aby bylo možné systém správně interpretovat. Dalším důvodem byla určitá nejistota v plném porozumění těchto procesů a jejich správné implementace do modelů. Jednalo se zejména o:

- **Termálně indukovaný transport** – důsledkem generování tepla z UOS bude docházet k zahřívání bentonitové IB i okolního horninového prostředí. Rovněž bude docházet k zahřívání podzemní vody, čímž vznikne podstatný teplotní gradient mezi ohřátou vodou v blízkosti HÚ a vodou v okolí. Je možné, že tento teplotní gradient bude generovat proudění ve směru od HÚ do jeho okolí, tedy ve směru poklesu teploty. Plně saturovaná bentonitová IB se dá očekávat ve stovkách až v prvních tisících letech. Návrat teploty k původnímu stavu (tj. teplotě okolí) se odhaduje na první desítky tisíc let. V plně saturovaném prostředí s teplotním gradientem se dá očekávat významný podíl termálně indukovaného transportu a změny v původním ustáleném proudění.
- **Nerovnoměrné sycení bentonitu** – v puklinovém prostředí bude docházet k nerovnoměrnému sycení bentonitu a je velmi pravděpodobné, že některé úložné prostory budou plně saturovány významně později než jiné. Do doby, než dojde k plné saturaci bentonitové IB a ustálení systému, může být geochemický vývoj (např.

složení pórových vod) nehomogenní. Vliv se dá očekávat i na proudění podzemních vod a vznik preferenčních cest.

- **Vliv teploty na rozpouštění a srážení fází** – teplota má značný vliv na rozpouštění a srážení minerálů. Rozpustnost obecně vzrůstá s teplotou, což ale například neplatí plošně pro karbonáty, kde se vzrůstající teplotou naopak dochází ke snižování rozpustnosti. Pro geochemické reakce má tedy podstatný vliv a může významně ovlivnit výsledky geochemického modelu. Některé dílčí geochemické modely mohou s vlivem teploty počítat. Nicméně model reakčního transportu bude probíhat ve „studené“ fázi, kdy teplota systému nebude ovlivňována teplem generovaným VJP. Uvažuje se teplota 25 °C, jelikož většina termodynamických dat je vztažena na tuto teplotu.
- **Nejistoty v nasycení podzemních vod vůči minerálům** – přestože jsou pro dané složení vod v přítomnosti rozpuštěného SiO₂ a hliníku obvykle termodynamicky nejstabilnějšími jednoduché silikáty a alumosilikáty, jako jsou např. plagioklasy, živce, pyroxeny atd., za povrchových a přípovrchových podmínek zemské kůry vznikají jiné fáze, které obsahují stejné hlavní složky. Jako příklad je možné uvést vznik jílových minerálů, různých modifikací SiO₂, srážení oxyhydroxidů trojmocného železa (např. goethit, ferrihydrit) místo stabilnějšího hematitu atd. Jednou z příčin je rozdílná kinetika reakcí, kdy je rychlost tvorby posledně jmenovaných minerálů o několik řádů vyšší než u původních horninotvorných alumosilikátů krystalických hornin. Další příčinou je, že složení podzemních vod odpovídá spíše stacionárnímu stavu než termodynamické rovnováze s určitými minerály. Tento stacionární stav je výsledkem rozdílů v rychlosti rozpouštění primárních minerálů a rychlosti spotřeby jednotlivých složek v nově vznikajících minerálních fázích. Vůči této stacionární koncentraci jsou pak primární minerály nenasycené a sekundární minerály přesycené, přitom z dlouhodobého hlediska je složení vody stálé a výrazně se v čase nemění.
- **Potenciální vlivy dalších procesů** – jedná se například o protonaci/deprotonaci povrchu jílových minerálů ze skupiny smektitu přítomných v bentonitu v rámci modelu reaktivního transportu.

Bylo by vhodné zvážit významnost těchto nezahrnutých procesů vzhledem k současným výsledkům dílčích geochemických modelů a modelu reakčního transportu a případně se pokusit o jejich implementaci.

7 Reference

- ANTTILA P., AUTIO J., BERGHÄLL J., BÖRGESSON L., ERIKSSON M., HAGROS A., HALVARSSON B., JOHANSSON E., KOTOLA R., PARKKINEN I., RÖNNQVIST P.E., SANDÉN T. (2008): KBS-3H Design Description 2007. POSIVA 2008-01.
- ARP (2011): Vokál A., Havlová V., Hercík M., Landa J., Lukin D., Vejsada J.: Aktualizace referenčního projektu hlubinného úložiště radioaktivních odpadů v hypotetické lokalitě. III. Etapa. Studie zadávací bezpečnostní zprávy. C. Dokumentační část. C.2 Hodnocení dlouhodobé bezpečnosti HÚ. – Zpráva ÚJV Řež, a.s. EGP 5014-F-101420, 12/2010.
- BETHKE C.M., YEAKEL S. (2018): The Geochemist's Workbench®, Release 11. GWB Essentials Guide. – Aqueous Solutions, LLC, Champaign, Illinois. 190 str.

- BLANC, P., LASSIN, A., PIANTONE, P., AZAROUAL, M., JACQUEMET, N., FABBRI, A., GAUCHER, E.C. (2012): Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. – *Appl. Geochem.*, 27, 2107–2116.
- BOND, K. A., HEATH, T. G., TWEED, C. J. (1997): HATCHES: A referenced thermodynamic database for chemical equilibrium studies. – Nirex Report NSS/R379. Databáze dostupná na: <http://www.hatches-database.com/>.
- BRADBURY, M. H., BAEYENS, B. (2002): Porewater chemistry in compacted re-saturated MX-80 bentonite: Physicochemical characterisation and geochemical modelling. – PSI report 02-10. Paul Scherrer Institut (PSI), Switzerland.
- CURTI, E. (2011): Comparison of Bentonite Pore Water calculations carried out with conventional and novel models (AN-44-11-18). – Paul Scherrer Institut (PSI). Switzerland.
- ČERVINKA, R., GONDOLLI, J. (2015): Projekt UOS č. 14E1054 – Modelování pórové vody kompaktovaného bentonitu BaM. – Revize 1. ÚJV Řež, a. s.
- ČERVINKA, R., GONDOLLI, J. (2016): Výběr reprezentativních podzemních vod a příprava jejich syntetických ekvivalentů. – Technická zpráva číslo 41/2016. SÚRAO, Praha.
- ČERVINKA, R., GONDOLLI, J., KLAJMON, M., TOMÁŠOVÁ, Z., RUKAVIČKOVÁ, L., ŘIHOŠEK, J., PACHEROVÁ, P., ZEMAN, J., VENCELIDES, Z. (2017): Chování horninového prostředí/Příprava geochemického modelu úložiště – Definice vstupních dat a příprava modelů, průběžná zpráva. – Technická zpráva číslo 125/2017. SÚRAO, 118 str.
- ČERVINKA, R., HANULÁKOVÁ, D. (2013): Laboratorní výzkum tlumících, výplňových a konstrukčních materiálů. Geochemické modelování – bentonitová pórová voda (Závěrečná zpráva řešení podetapy 4.2 projektu TIP FR-TI1/362). – ÚJV Řež, a. s., TU Liberec.
- DE COMBARIEU, G., BARBOUX P., MINET Y. (2007): Iron corrosion in Callovo-Oxfordian argillite: From experiments to thermodynamic/kinetic modelling. – *Physics and Chemistry of the Earth*, 32, 346–358.
- GAINES, G.L. AND THOMAS, H.C. (1953): Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamic of exchange adsorption. – *J. Chem. Phys.* 21, 714-718.
- GIFFAUT, E., GRIVÉ, M., BLANC, P., VIEILLARD, P., COLÀS, E., GAILHANOU, H., GABOREAU, S., MARTY, N., MADÉ, B., DURO, L. (2014): Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie. – *Applied Geochemistry*, 49, 225–236.
- GONDOLLI J., DOBREV D., KLAJMON M., ČERNOUŠEK T., KOUŘIL M. (2018): Chování UOS pro VJP a RAO/Korozní produkty. 3. Průběžná zpráva. – Technická zpráva číslo 217/2018. SÚRAO, Praha.
- GONDOLLI, J., DOBREV, D., KAŠPAR, V., KLAJMON, M., STOULIL, J. (2016): Chování UOS pro VJP a RAO/Korozní produkty. Věcný a časový harmonogram prací. Rešerše korozních a alteračních procesů na rozhraní železo-jíl. – Technická zpráva číslo 61/2016. SÚRAO, Praha.
- HAVLOVÁ V., KLAJMON M., ČERVINKA R., KOLOMÁ K., RUKAVIČKOVÁ L. (2016): Migrační procesy radionuklidů v prostředí krystalických hornin a migrační parametry hornin Českého masivu: Výpočet rozpustnosti radionuklidů v podmínkách podzemních vod Českého masivu. – Technická zpráva č. 104/2017, SÚRAO, Praha.
- HSIEH, P.A., AND WINSTON, R.B. (2002): User's Guide To Model Viewer, A Program For Three-Dimensional Visualization of Ground-water Model Results. – U.S. Geological Survey Open-File Report 02-106, 18 p.
- HUNTER, F., BATE, F., HEATH, T., HOCH, A. (2007): Geochemical investigation of iron transport into bentonite as steel corrodes. – SKB Technical Report TR-07-09. Svensk

- Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Sweden. Dostupné z: <http://www.skb.com/publication/1482103/TR-07-09.pdf>.
- Johnson J., Anderson F., Parkhurst D. L. (2000): Database thermo.com.V8.R6.230, Rev 1.11. – Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California.
- MONTES-H, G., MARTY, N., FRITZ, B., CLEMENT, A., MICHAU, N. (2005): Modelling of long-term diffusion-reaction in a bentonite barrier for radioactive waste confinement. – Applied Clay Science, 30, 181-198.
- NÝVLT D., DOBROVOLNÝ P. (2015): Klimatická stabilita území – závěrečná zpráva. – Technická zpráva č. 22/2015, SÚRAO, Praha.
- PARKHURST, D. L., APPELO, C. A. J. (1999): User's guide to PHREEQC (Version 2)—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations – U.S. Geological Survey Water - Resources Investigations Report 99-4259, 312 p.
- PARKHURST, D.L., 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., available only at z: <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/>.
- PARKHURST, D.L., KIPP K. L., CHARLTON, A S.R. (2010): PHAST Version 2 — A program for simulating ground-water flow, solute transport, and multicomponent geochemical reactions. U.S. Geological Survey Techniques and Methods 6–A35. B.m.: U.S. Geological Survey.
- PARKHURST, D.L., KIPP, K. L., ENGESGAARD P., CHARLTON, A S.R. (2004): PHAST — A program for simulating ground-water flow, solute transport, and multicomponent geochemical reactions. U.S. Geological Survey Techniques and Methods 6–A8. B.m.: U.S. Geological Survey.
- POSPÍŠKOVÁ I., FIEDLER F., KOTNOUR P., PRACHAŘ I., VOKÁL A. (2012): Aktualizace referenčního projektu hlubinného úložiště radioaktivních odpadů v hypotetické lokalitě. Závěrečná zpráva. – ÚJV Řež, a. s., 107 s.
- SAMPER J., LU CH., MONTENEGRO L. (2008): Reactive transport model of interactions of corrosion products and bentonite. – Physics and Chemistry of the Earth 33, S306-S316.
- SAVAGE, D., WATSON, C., BENBOW, S., WILSON, J. (2010): Modelling iron-bentonite interactions. – Applied Clay Science, 47, 91–98.
- SKB (2010): Design and production of the KBS-3 repository. - Svensk Kärnbränslehantering AB, SKB TR-10-12, 60 pp., Stockholm.
- SÚJB (2016): Vyhláška č. 377/2016 Sb., o požadavcích na bezpečné nakládání s radioaktivním odpadem a o vyřazování z provozu jaderného zařízení nebo pracoviště III. nebo IV. kategorie. In: Sbírka zákonů, 2016. – Částka 151, 5978–5988.
- UHLÍK, J., KRÁLOVCOVÁ, J., TRPKOŠOVÁ, D., MILICKÝ, M., BAIER, J., CHUDOBA, J., ŘÍHA, J., GRECKÁ, M., RUKAVIČKOVÁ, L. (2016): Hydrogeologické modely horninového prostředí pro hlubinné úložiště, pasport regionálního modelu – lokalita Kraví hora. – SÚRAO Technická zpráva č. 66/2016. Progeo, Rostoky.
- WERSIN P. (2003): Geochemical modelling of bentonite porewater in high-level waste repositories. – J. Contam. Hydrol. 61, 405-422.
- WERSIN P., CURTI E., APPELO C.A.J. (2004): Modelling bentonite–water interactions at high solid/liquid ratios: swelling and diffuse double layer effects. – Appl. Clay Sci. 26, 249-257.
- WERSIN, P., BIRGERSSON, M., OLSSON, S., KARNLAND, O., SNELLMAN, M. (2008): Impact of corrosion-derived iron on the bentonite buffer within the KBS-3H disposal concept. The

Olkiluoto site as case study. – SKB report R-08-34. Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Sweden.

ZEMAN J. (2016): Chování horninového prostředí / Příprava geochemického modelu úložiště. Zadávací list 4.1.5.5 (PB-2016-ZL-S0626-027-Geochemie). Zpráva o plnění etapy IV. 2016. 34 str.

ZEMAN J. (2017): Vyhodnocení geochemie vod uranového ložiska Rožná. – MS MU Brno. 34 str.

8 Přílohy

8.1 Příloha č. 1: Grafický výstup modelu reakčního transportu

8.2 Příloha č. 2: Kódy geochemických modelů ve PHREEQC

8.3 Příloha č. 3: Kódy geochemických modelů v GWB

8.4 Příloha č. 4: Kódy modelu reakčního transportu

8.5 Příloha č. 5: Databáze LLNL.dat

NAŠE BEZPEČNÁ BUDOUCNOST



SÚRAO

Správa úložišť radioaktivních odpadů

Dlážděná 6, 110 00 Praha 1

Tel.: 221 421 511, E-mail: info@surao.cz

www.surao.cz