



KRYCÍ LIST – VÝSTUPY

Název výstupu	Metodika vzorkování a laboratorního výzkumu interakce voda-hornina
Výzkumný program	Hydrogeologie, hydrochemie a termohydraulické modelování
Partner/partneři	Česká geologická služba
Termín zpracování	5/2020

Název projektu	Modernizace výzkumné infrastruktury RINGEN (RINGEN+)
Registrační číslo	CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_013/0001792
Žadatel	Univerzita Karlova – Přírodovědecká fakulta



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



Metodika vzorkování a laboratorního výzkumu interakce voda-hornina

Autoři: Jan Holeček, Jan Franěk, Jakub Trubač, Martina Vítková

Česká geologická služba

Praha, květen 2020



ČESKÁ
GEOLOGICKÁ
SLUŽBA

Obsah

1. Úvod	4
2. Laboratorní experimenty interakce voda – hornina	4
3. Laboratorní experimenty interakce voda – materiál ocelové pažnice vrtu	11
4. Modelování geochemických interakcí ve PhreeqC	16
5. Použité zdroje	19

1. Úvod

V rámci řešení Výzkumného programu č. 3 „Hydrogeologie, hydrochemie a termohydraulické modelování“ v sekci „Hydrochemie“, byla řešena metodika vzorkování a laboratorního výzkumu interakce mezi hostitelskou horninou a podzemní vodou.

V rámci souběžné aktivity „Monitorovací systém podzemních vod mělkého a středně hlubokého oběhu“ byla provedena charakterizace podzemní vody ze stávajícího výzkumného geotermálního vrtu PVGT-LT-1, říční vody z Labe, která je zamýšlená jako potenciální zdroj vody pro dotaci geotermálního tepelného výměníku. Tyto informace byly vstupem do laboratorních experimentů interakce horniny z vrtu PVGT-LT-1 s fluidy za zvýšených teplot až 200°C. Dále byly provedeny experimenty interakce horninových výluhů hostitelské horniny s materiálem ocelové pažnice vrtu.

Získané poznatky představují základ pro pokračující výzkum této tematiky a jsou aplikovatelné při budování a provozu geotermálního horninového výměníku v zájmové lokalitě v Litoměřicích.

Motivací pro tento výzkum byly 2 významné skupiny technických problémů, které se vyskytují v obdobných zařízeních. Jedná se jednak o rozpouštění horninového prostředí v hloubce díky cirkulaci okysličené a relativně málo mineralizované vody, které slouží jako nosné médium tepelné energie. Toto rozpouštění vede ke změnám v horninovém prostředí, které v dlouhodobém horizontu mohou mít negativní vliv na efektivitu přenosu tepla advekcí a dále na mechanickou stabilitu horninového prostředí výměníku. Druhým problémem je precipitace rozpuštěných látek a/nebo koroze v trubkách a dalších zařízeních, které přichází s horkou vodou z podzemí do přímého kontaktu. Tyto procesy v dlouhodobém měřítku mohou vést k výraznému až úplnému zanesení potrubí a dalších součástí a/nebo jejich proděravění kvůli nehomogenní a rychlé korozi. Všechny tyto procesy je tedy nutno od úvodních výzkumných prací experimentálně i teoreticky studovat a kvantifikovat.

2. Laboratorní experimenty interakce voda – hornina

Laboratorní experimenty mezi kapalnou fází a modelovým horninovým vzorkem měly za cíl charakterizovat interakce, ke kterým mezi těmito fázemi dochází při zvýšených teplotách a tlacích v podzemí.

Jako modelová pevná fáze byla pro experimenty vybrána hornina z průzkumného geotermálního vrtu PVGT-LT-1 z hloubky 993 m. Petrograficky se jedná o muskovit-biotitický svor s příměsí granátu, staurolitu a kyanitu s výskytem občasných pásků čistého křemene o mocnosti do 1 cm a délce do 10 cm. Makroskopicky je hornina jemnozrnná až středně zrnitá, usměrněná, se zřetelnou foliací s úklonem mezi 53 až 63°.

Z horninotvorných minerálů dominují slídy (~43 vol. %), křemen (~27 vol. %) a plagioklas (~21 vol. %), ostatní minerály jsou vedlejší až akcesorické (Tab. 1).

Tab. 1: Modální analýza horniny z vrtu PVGT-LT-1 z hloubky 993 m.

minerál	zastoupení v objemových %
muskovit	30.10%
křemen	27.31%
plagioklas	21.07%
biotit	12.84%
granát 2. generace	5.99%
staurolit	0.85%
granát 1. generace	0.76%
kyanit	0.66%
apatit	0.21%
rutil	0.20%
ilmenit	0.02%
monazit	0.01%

Pro iniciační experimenty byla jako modelová kapalná fáze použita čistá deionizovaná voda. Ta sice svým složením neodpovídá chemickému složení podzemní vody v hlubokých partiích horninového prostředí v lokalitě Litoměřice, kde se nachází NaCl solanky (podrobněji Rukavičková a kol., 2020), ale k její volbě vedly následující důvody:

- 1) Deionizovaná voda je prostá rozpuštěné mineralizace a veškerý obsah rozpuštěných látek po interakčních testech s horninou pochází z této horniny. Při rozpouštění/loužení horniny nedochází k iontovým výměnám mezi kapalnou a pevnou fází a chemické reakce jdou směrem rozpouštění.
- 2) Deionizovaná voda má nejvyšší rozpouštěcí schopnosti díky nenasycení rozpuštěnou mineralizací. Představuje tak „nejagresivnější možný případ“ interakce vody s horninou (s výjimkou vod kyselých, které však ve vrtu PVGT-LT1 nejsou popsány). Nejbližším přirozeným přírodním analogem je voda srážková.

- 3) Pro případné termodynamické počítačové simulace je deionizovaná voda snadno popsatelné fluidum o konstantním složení, zatímco přírodní podzemní vody mají v čase variabilní složení. Bylo by tudíž komplikované až nemožné zaručit pro opakované experimenty stejné složení vstupní vody.

Jednoduchý iniciální loužicí experiment byl proveden dle následujícího postupu. Ze studované horniny bylo připraveno několik horninových vzorků – kvádrů o známé velikosti. Velikost vzorku byla přibližně 6x4x4 cm (Obr. 1). Hornina byla dělena prostým řezáním na diamantové pile. Následně byl horninový vzorek vložen do teflonové nádoby autoklávu o objemu 250 ml a bylo přidáno 150 ml deionizované vody (Obr. 2). Reakční plocha horniny byla přibližně 128 cm². Zbývající drobný prostor nad kapalinou byl naplněn plynným dusíkem, který vytěsnil kyslíkatou atmosféru. Teflonová nádoba autoklávu byla uzavřena a vložena do bezpečnostního ocelového pouzdra autoklávu (Obr. 3). Následně byl autokláv umístěn v elektrické peci a byl temperován na teplotu 200° C (Obr. 4). Při tomto iniciálním nastavení došlo v průběhu experimentu k překonání meze bezpečnostní tlakové pojistky autoklávu, které je dimenzována na tlak 200 bar (20 MPa) a došlo k úniku přebytkové vodní páry. Po skončení experimentu byl stanoven objem vody zbývající v autoklávu - 132 ml a objem volného prostoru, který byl v průběhu experimentu vyplněn silně natlakovanou vodní párou - 22 ml. Zbývající objem do 250 ml celkového vnitřního objemu teflonové nádoby autoklávu tvořil horninový vzorek 6x4x4 cm. Pro další intervaly loužení bylo do teflonové nádoby autoklávu k horninovému vzorku přidáno vždy 132 ml deionizované vody, aby dosažený tlak byl těsně pod limitující bezpečnostní hranici 200 bar, a zároveň aby objem získaného výluhu byl co nejvyšší pro následné hydrochemické analýzy. Zbývající objem cca 22 ml byl pak vždy před uzavřením autoklávu vyplněn plynným dusíkem.

Teplota byla zvolena vyšší, než je očekávaná teplota na lokalitě Litoměřice v cílové hloubce plánovaného horninového výměníku, z důvodu kinetiky rozpouštěcích reakcí mezi horninotvornými minerály a vodou, aby byly rozpouštěcí reakce vůbec detekovatelné. Bylo provedeno šest po sobě následujících experimentů s postupně se prodlužující délkou loužení. Při každém postupném kroku byla odebrána kapalná fáze pro analýzu, avšak horninové tělísko bylo stále stejné. Z horninového tělíska byl opakovaně odříznut tenký plátek horniny na horninový výbrus, aby bylo možné mikroskopicky petrologickými metodami posoudit změny horninového povrchu (Obr. 5). Celkově byla hornina loužena

po dobu 23 měsíců dle následujícího schématu (Tab. 2). Na konci každého z uvedených intervalů loužení byl odebrán výluh buď na chemickou analýzu, nebo později pro následné interakční experimenty mezi výluhem a modelovým kovovým materiálem pažnice (viz dále).

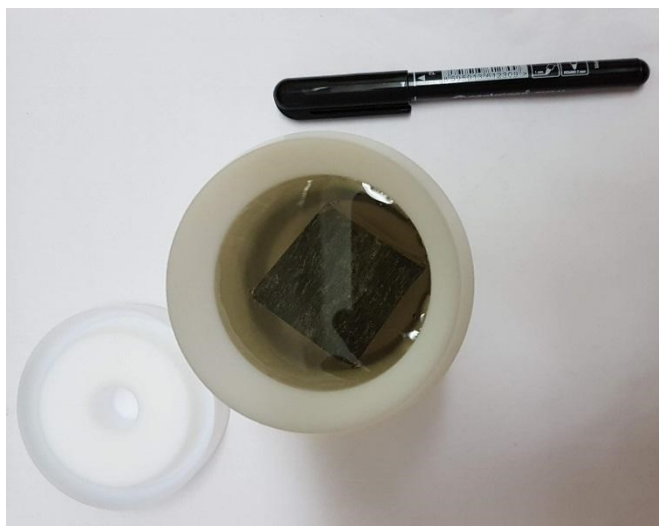
Tab. 2: Přehled intervalů, ve kterých byla modelová hornina z vrtu PVGT LT-1 loužena v přítomnosti deionizované vody.

datum od	datum do	doba v měsících	doba kumulativně
3.6.2016	4.7.2016	1	1
12.7.2016	18.10.2016	3	4
18.10.2016	5.1.2017	4	8
10.2.2017	10.5.2017	3	11
7.6.2017	7.9.2017	4	15
13.11.2017	6.6.2018	8	23

Celý tento experiment simuloval hypotetickou injektáž málo mineralizované vody do relativně suchého horkého horninového prostředí geotermálního výměníku. Pro tuto injektáž se na lokalitě Litoměřice předpokládá využití vody z řeky Labe. V tomto případě by hornina byla dlouhodobě dotována málo mineralizovanou vodou a hornina by se postupně rozpouštěla. Právě míra tohoto rozpouštění byla předmětem výzkumu.



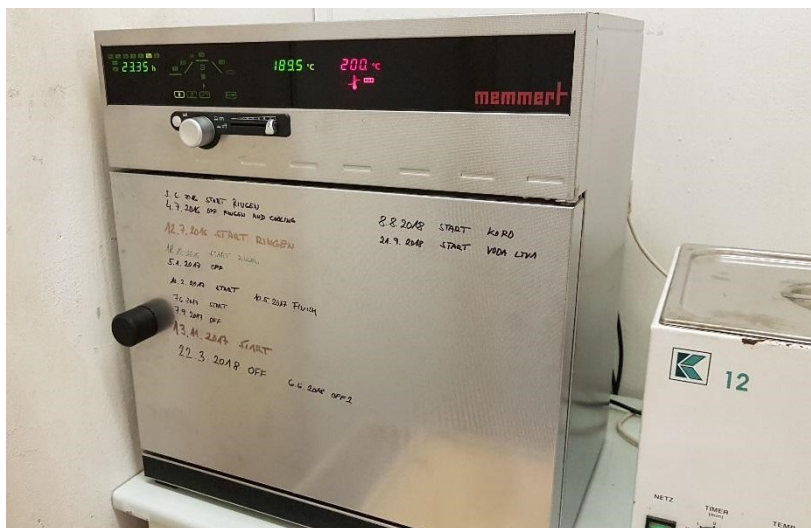
Obr. 1: Modelový horninový vzorek před zahájením loužicích experimentů.



Obr. 2: Vzorek horniny a deionizované vody připravený v teflonové nádobce pro loužicí experiment.



Obr. 3: Uzavírání teflonové nádoby do ochranného ocelového pouzdra autoklávu.



Obr. 4: Pro temperování loužicího experimentu byla použita elektrická pec. Autokláv byl udržován při teplotě 200 °C.



Obr. 5: Porovnání vlivu loužení na horninu. Zleva: referenční neloužený vzorek horniny, uprostřed vzorek po 1 měsíci loužení, vpravo vzorek po 3 měsících loužení.

Tab. 3: Výsledky chemických analýz výluhů po interakčních testech mezi horninou z vrtu PVGT-LT-1 (hloubka 993 m) a deionizovanou vodou. Horninový vzorek byl ponechán stále stejný, voda byla v naznačených intervalech měněna za novou. Analytické metody: FAAS – plamenná absorpční spektrofotometrie, PMT – fotonásobičová scintilometrie, TITR – titrační metoda, HPLC – vysokotlaká kapalinová chromatografie, ISE – iontově selektivní měření, CDM – elektrická konduktometrie. Hodnoty uvozené znakem < jsou pod mezí uvedeného detekčního limitu, NA – hodnota nebyla měřena z důvodu nedostatku vzorku pro analýzu.

Měřený prvek	Li+	NH4+	Na+	Mg2+	Al	K+	Ca2+	Mn2+	Fe	Zn2+
Metoda měření	FAAS	PMT	FAAS	FAAS	FAAS	FAAS	FAAS	FAAS	FAAS	FAAS
Koncentrace prvku	ug/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	ug/l	mg/l	ug/l
Délka interakce (měsíce)										
1	41.50	1.45	25.25	0.06	4.01	4.05	1.48	< 5.0	0.12	291.00
3	43.20	0.45	15.99	< 0.01	3.08	2.95	1.00	< 5.0	< 0.05	25.00
4	49.20	1.17	16.60	0.03	2.60	0.98	2.59	13.00	0.06	54.40

3	43.50	< 0.02	14.39	0.06	2.23	2.94	1.67	5.00	< 0.05	48.00
4	51.30	< 0.02	20.73	0.06	1.96	4.78	1.78	< 5.0	< 0.05	15.00
8	49.90	NA	19.47	0.05	2.13	4.25	2.10	< 5.0	0.08	13.00

Měřený prvek	(HCO ₃) ⁻	(NO ₃) ⁻	F ⁻	SiO ₂	(SO ₄) ₂ ⁻	Cl ⁻	pH	Konduktivita
Metoda měření	TITR	HPLC	ISE	FAAS	HPLC	HPLC	ISE	CDM
Koncentrace prvku Délka interakce (měsíce)	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l		uS/cm
1	24.41	< 0.10	0.86	202.00	3.67	2.88	6.55	197.00
3	70.20	0.25	0.51	289.30	1.86	0.33	7.68	85.60
4	61.00	0.17	0.41	239.50	2.01	4.27	8.16	93.70
3	67.10	0.41	0.48	260.50	3.00	0.39	8.21	68.50
4	73.20	0.33	0.24	238.40	2.37	0.90	7.43	122.90
8	NA	1.27	NA	243.10	5.88	1.03	NA	NA

Z výsledku chemických analýz uvedených v Tab. 3 lze odvodit chování sledovaných chemických prvků i vlivu času na interakci mezi vodou a horninou.

Zcela největší podíl v rozpuštěné mineralizaci měl křemík, který se vyskytoval v poměrně vysoké koncentraci mezi cca 200 – 290 mg/l. Při interakci trvající 1 měsíc byla koncentrace rozpuštěného křemíku 200 mg/l a po 3 až 4 měsících 240 – 290 mg/l. To ukazuje, že v nenasycené vodě je rozpouštění křemíku poměrně rychlé a s rostoucí koncentrací v roztoku a stupněm nasycení rychlost rozpouštění postupně klesá a koncentrace stoupá až k limitě nasycení křemíkem. Z výsledků se zdá, že limit rozpustnosti křemíku byl dosažen již po 3 až 4 měsících, protože obsahy křemíku se významně neliší při délce interakce 4 a 8 měsíců. Druhým nejhojnějším aniontem ve výluzech byly hydrogenuhličitan s maximální koncentrací okolo 70 mg/l. Rychlost rozpouštění hydrogenuhličitanů je ve srovnání s rychlostí rozpouštění křemíku pomalejší. Při interakci o délce 1 měsíc byla koncentrace méně než poloviční (24,4 mg/l) ve srovnání s 3 až 4 měsíčními interakcemi. Zda bylo dosaženo limitu rozpustnosti hydrogenuhličitanů, není zcela jasné, protože se nepodařilo z důvodu nedostatku vzorku tento ion analyzovat po 8 měsících. U prvků, které jsou v hornině hojné, je koncentrace ve výluhu řízena rozpustností a stupněm nasycení. U minoritních prvků s nízkou koncentrací v hornině je koncentrace ve výluhu řízena dostupností prvku v hornině na jejím povrchu. Mechanismus vyuhlování limitovaného dostupností prvku v hornině lze vysledovat například u fluoru a nejzřetelněji u zinku. Další mechanismus rozpouštění/srážení lze vysledovat na příkladu

hliníku. V průběhu času koncentrace Al^{3+} iontů postupně ve výluhu setrvale klesala ze 4 až ke 2 mg/l. Drobné zvýšení koncentrace mezi předposledním 4 měsíčním a posledním 8 měsíčním loužením naznačuje, že nebylo dosaženo rovnováhy v roztoku a při delší interakci by se koncentrace rozpuštěného hliníku zvyšovala. Snížení v průběhu času není způsobené nedostatkem hliníku v hornině, ale pravděpodobně srážením hliníkových iontů s křemíkem do formy amorfních alumosilikátů. Tato hypotéza potřebuje další experimentální ověření. Kationty alkalických kovů a kovů alkalických zemin se rozpouští rychle a rovnováhy nasycení dosahují již po jednom měsíci interakce. Zajímavý je zdroj NH_4^+ a NO_3^- iontů. Při uzavírání autoklávu byl okraj reakční nádoby naplněn plynným dusíkem, který měl za cíl vytěsnit vzdušnou atmosféru a fungovat jako inertní atmosféra. Ukazuje se, že tento plynný dusík byl za zvýšené teploty a tlaku nejprve transformován na amonný iont, který se s postupem času za přítomnosti kyslíkových iontů přeměnil na dusičnanový iont.

Oproti původním předpokladům lze konstatovat, že kinetika interakce mezi horninou a nenasycenou vodou je poměrně rychlá a již po jednom měsíci většina chemických reakcí dosáhne rovnováhy odpovídající prostředí. Při dalších interakčních experimentech lze tedy zkrátit časový krok interakčních testů na 1 měsíc nebo i méně.

Vzhledem k velkému množství rozpuštěného křemíku lze při ochlazování roztoku očekávat srážení amorfni formy křemene, amorfni křemičitanů, případně alumosilikátů. Tyto hypotézy je nutné ověřit dalšími experimentálními pracemi a geochemickým modelováním.

3. Laboratorní experimenty interakce voda – materiál ocelové pažnice vrtu

Často řešenou problematikou při provozu geotermální instalace je interakce teplotnosného média – podzemní vody s technickým zařízením geotermálního vrtu – pažnicemi vrtu, primárním tepelným výměníkem na zemském povrchu a dalšími součástmi. Geotermální fluida jsou horká a obsahují velké množství rozpuštěné mineralizace, což je příčinou buď jejich korozivních vlastností, nebo naopak tvorby novotvořených usazenin v potrubí. Obě situace mohou vést v extrémním případě až k havárii zařízení.

Z tohoto důvodu byla při laboratorním výzkumu věnována pozornost i interakci mezi modelovým geotermálním fluidem a modelovou kovovou pažnicí geotermálního vrtu.

Při experimentech bylo jako modelové geotermální fluidum použito výluhu z předcházejících interakčních experimentů voda-hornina. Pro korozivní experiment byl připraven výluh nový pomocí interakce deionizovaná voda a hornina, obdobně jak je popsáno výše v textu. Délka interakce voda-hornina byla zvolena 1 měsíc.

Jako modelový kovový materiál pažnice byla zvolena ocel N80 (36 Mn2V). Jedná se o uhlíkatou ocel s následujícím obsahem neželezných prvků: C 0,34-0,38 hm. %, Si 0,2-0,35 hm. %, Mn 1,45-1,7 hm. %, P 0,02 hm. %, S 0,015 hm. %, Cr 0,15 hm. %, V 0,11-0,15 hm. % Z válcové pažnicové trubky o průměru 20 cm byly vyříznuty zkušební vzorky kvádrového tvaru a rozměru přibližně 4,5 x 3 x 0,8 cm. Povrch zkušebních tělísek byl následně zarovnán a vyleštěn do „vysokého lesku“, aby na povrchu nebyla predispoziční místa koroze v podobě drobných prohlubenin, škrábanců apod.

Před korozním experimentem bylo zkušební tělísko změřeno a přesně zváženo, aby bylo možné kvantifikovat změny po interakčním testu (Obr. 6).

Zkušební vzorek byl vložen do teflonové nádoby autoklávu o obsahu 250 ml. Následně bylo přidáno 150 ml výluhu z modelové horniny (viz předchozí experimenty). Vrstva mezi hladinou kapaliny a okrajem nádoby byla vyplněna plynným dusíkem, aby se vytěsnil atmosférický kyslík. Teflonová nádoba byla uzavřena a utěsněna do ochranného tlakově odolného ocelového pouzdra autoklávu. Nádoba autoklávu byla temperována v elektrické peci při teplotě 200 °C po dobu 2 měsíců.

Po této době byla pec vypnuta a ponechána k vychladnutí. Po otevření autoklávu byla zdokumentována koroze vzorku (Obr. 7, Obr. 8) a korozní produkty byly z povrchu vzorku odstraněny pomocí chemického způsobu dle normy ČSN ISO 8407 - Koroze kovů a slitin - Odstraňování korozních zplodin ze vzorků podrobených korozním zkouškám, díky čemuž bylo následně možno normovanou formou kvantifikovat míru koroze oceli z pažnice.

Pro odstranění koroze byl použit následující postup dle zmíněné normy, tabulka A1, označení postupu C. 3.1 (Tab. 4) (Obr. 9, Obr. 10).

Tab. 4: Postup na základě normy ČSN ISO 8407, tabulka A1, použitá metoda C.3.1 pro odstranění korozivních produktů po interakčním testu s kovovým vzorkem.

Postup	Materiál	Chemikálie	Celková doba	Teplota	Poznámky
--------	----------	------------	--------------	---------	----------

C. 3.1	Železo a ocel	500 ml kyseliny chlorovodíkové (HCl, hustota = 1,19 g/ml) 3,5 g hexamethylen tetraminu doplnit destilovanou vodou na 1 000 ml	10 min	20-25 °C	Za určitých okolností muže být zapotřebí vyšší počet intervalů moření nebo delší doby.
-----------	------------------	--	-----------	-------------	---



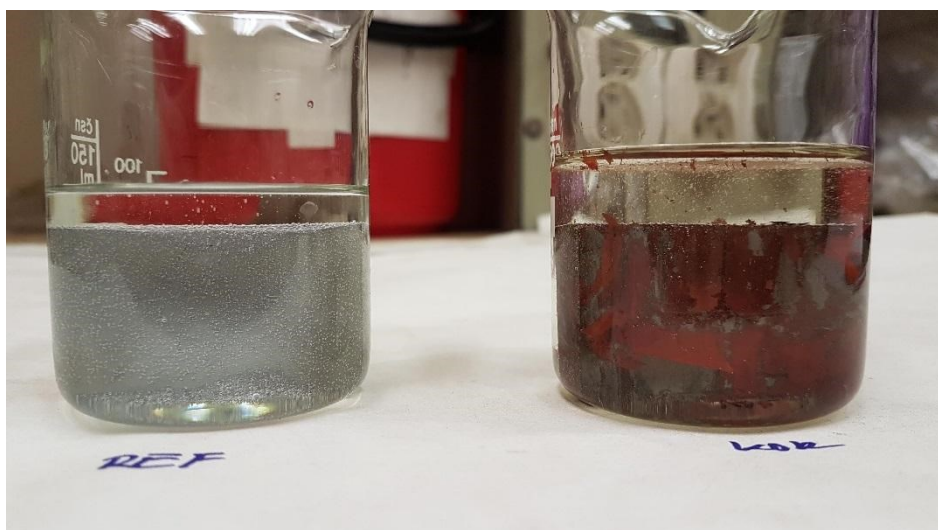
Obr. 6: Připravený zkušební vzorek leštěné oceli N80 pro korozivní interakční testy.



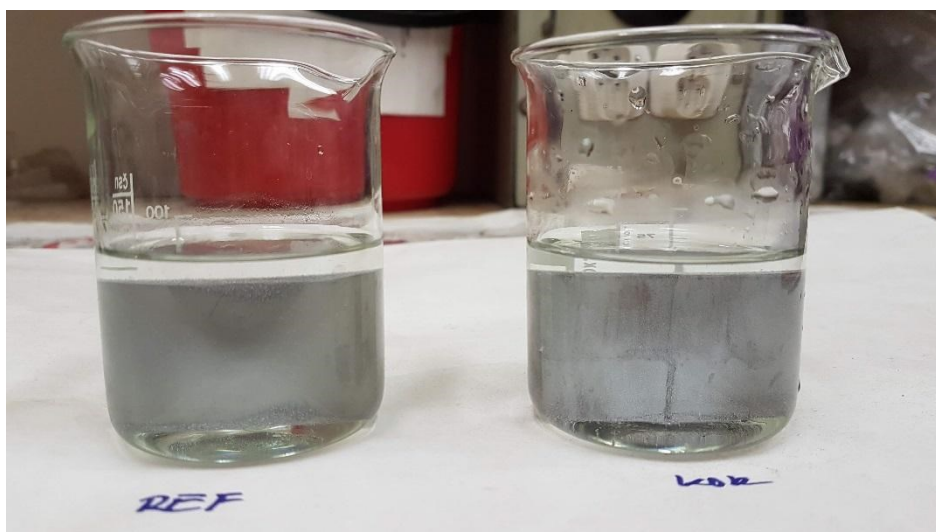
Obr. 7: Teflonová reakční nádoba autoklávu po otevření. Dole vlevo korodovaný vzorek oceli, vpravo dole referenční vzorek oceli. Nahoře je zřetelné oranžové zabarvení kapaliny oxihydroxidy železa.



Obr. 8: Detail korodovaného vzorku oceli a referenčního vzorku bez koroze. Výška vzorku je 4,5 cm.



Obr. 9: Proces odstranění korozivních produktů. Vlevo referenční vzorek, vpravo korodovaný vzorek.



Obr. 10: Dočištění korodovaného vzorku v opakovaném druhé moření v čistící lázni. Vlevo referenční nekorodovaný vzorek, vpravo korodovaný vzorek.

Tab. 5: Porovnání úbytku hmotnosti po odstranění korozivních produktů po interakčním testu.

vzorek	hm. před korozí (g)	hm. s korozí (g)	po očištění (g)	úbytek hm. (g)
referenční vzorek	97.5431		97.5208	0.0223
korodovaný vzorek	92.8892	92.9121	92.8110	0.0782

Výsledky interakčního testu mezi kovovým modelovým vzorkem a výluhem z horniny ukazují, že během interakce za zvýšené teploty dochází k rozpouštění a korozi kovového materiálu.

Po 2 měsících se do roztoku rozpustilo zhruba 0,05 g modelového vzorku kovu, což vzhledem k hmotnosti vzorku představuje zhruba 0,06 hm. %. Toto číslo ale představuje hmotnost korozivních produktů po jejich odstranění z povrchu kovového vzorku. Při zvážení vysušeného vzorku po skončení interakčního testu mělo modelové tělísko dokonce hmotnost větší (o 0,02 g) než před vložením do autoklávu. Toto bylo způsobeno navázáním části rozpuštěné mineralizace a vody do novotvořených korozivních produktů, které se nacházeli na povrchu tělíska. Dle RTG mineralogické analýzy jsou novotvořené sraženiny tvořeny převážně hematitem (Fe_2O_3) a goethitem ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). V menší míře byl identifikován též novotvořený kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$).

Tyto novotvořené minerály na povrchu oceli působí jako ochranný film a v případě, že by nebyly průběžně dále rozpouštěny a odnášeny, zpomalovaly by proces koroze. Při hodnocení výsledků je nutné mít na paměti, že experiment probíhal v režimu statického vsádkového reakčního testu, kdy celý systém byl geochemicky uzavřený s konstantním objemem kapalné fáze. V takovém systému se po určitém čase ustanoví geochemická rovnováha a chemické děje ustanou. V reálném prostředí horninového výměníku je rovnováha vytrvale narušována přínosem a odnosem fluid, které pak mohou působit korozi.

4. Modelování geochemických interakcí ve PhreeqC

Provoz hlubinného GTE výměníku je obvykle projektován minimálně na první desítky let, aby bylo dosaženo dostatečné ekonomické rentability. Laboratorní experimenty však mohou probíhat řádově pouze měsíce, maximálně první roky. Hlavně z důvodu těchto časových limitů byly řešitelským týmem, v návaznosti na výše popsané dlouhodobé laboratorní experimenty s loužením reprezentativního vzorku svoru z vrtu PVGT-LT1 za teploty 200°C a tlaku téměř 200 bar, učiněny úvodní pokusy o termodynamickou simulaci

těchto loužicích procesů. Finálním budoucím cílem tohoto modelování je odladění metodických postupů pro časově závislou počítačovou simulaci interakce voda – hornina za teplotně - tlakových podmínek hlubinného výměníku GTE, aby bylo možno predikovat vývoj těchto významných procesů v časovém měřítku vyšších desítek let.

Tento směr výzkumu však naráží na dva zásadní limitující faktory:

- 1) Teploty okolo 100 - 200°C při tlacích řádově desítek MPa jsou příliš vysoké pro termodynamické modely vyvíjené primárně pro simulace přípovrchových půdních a zvětrávacích procesů, a zároveň příliš nízké pro zaběhnuté postupy simulace metamorfních procesů v zemské kůře. Pro daný teplotní a tlakový rozsah tedy nejsou často laboratorně stanoveny termodynamické veličiny pro jednotlivé zúčastněné fáze a hodnoty vstupující do výpočtů jsou pak relativně nedůvěryhodnými extrapolacemi. Jelikož se jedná o specifický problém, který není v ČR dosud nikde řešen, nejsou na domácí půdě ani odborníci, kteří by měli s podobnými simulacemi dostatečné zkušenosti.
- 2) Jedná se o zcela otevřený hydrotermální systém s velkým počtem fází, pro který nelze počítat ekvilibrované fázové asociace klasickým způsobem jako v případě výpočetně mnohem jednodušších systémů uzavřených.

Z dostupných softwarových nástrojů byl po konzultacích s odborníky na termodynamické modelování fázových rovnováh z řad ČGS, PŘF UK a ČZU v Praze zvolen PhreeqC. Modelování v tomto SW ve spolupráci se členy řešitelského týmu RINGEN prováděla doc. Mgr. Martina Vítková, Ph.D. z Katedry geoenvironmentálních věd ČZU v Praze. Z dostupných termodynamických databází byly do modelu vloženy hodnoty pro následující minerály: albit, anortit, chlorit, K-živec, K-slída, SiO₂(alfa), pyrit, sfalerit. Tato asociace byla vybrána jako kompromis mezi reálným petrografickým složením horniny, dostupnými termodynamickými konstantami a empirickými předpoklady rozpustnosti jednotlivých zúčastněných fází za daných P-T podmínek. Vstupní parametry a výsledky jedné řady simulací jsou uvedeny v Příloze 1 této zprávy. Výsledné hodnoty saturačních indexů jsou v tomto případě pouze ilustrativní, aby byl model věrohodný vyžadoval by řádově větší objem prací specialisty, který by se soustředil primárně na téma středně teplotních alterací hydrotermálních otevřených systémů po delší dobu. Tyto iniciální výsledky jsou zde uvedeny hlavně jako metodický úvod pro případné budoucí práce v tomto odvětví modelování.

Z těchto výsledků lze zmínit následující postřehy:

1. Ohledně zdroje křemíku ve výluhu není dosud zřejmé, jestli pochází dominantně z jednoho z přítomných minerálů, nebo jestli k rozpouštění křemene a silikátů dochází zhruba v podobné míře. Chlority v modelu často vykazují silnou tendenci k rozpouštění, zatímco muskovit naopak silnou ke srážení, přičemž křemen a živce mají saturační index jen kousek pod 0. To však neznámá, že by křemík ve výluhu mohl být víc z rozkladu chloritů, než křemene nebo živců. Toto je dost obtížné posoudit jenom z čísel saturačních indexů. Nelze ani říct, že čím zápornější, tím „rozpuštěnější“. Hlavním nedostatkem současného iniciálního modelu je „kinetika“ (respektive absence kinetiky). Program PhreeqC pracuje v ideálních podmínkách geochemické rovnováhy, nebere v potaz, že např. křemen se může rozpouštět výrazně pomaleji než chlority, a tedy možnost že by chlority např. mohly být hlavním „zdrojem“ křemíku v roztoku. Pro další fázi výzkumu spojeného s termodynamickým modelováním loužicích procesů by bylo potřeba dohledat kinetiku rozpouštění těch fází, které jsou významněji obsaženy v horninovém prostředí, a dát tyto údaje do mozaiky s výsledkem z PhreeqC. Obecně hodnota saturačního indexu mírně pod 0 znamená, že to jsou právě ty hlavní fáze, které proces loužení celý ovlivňují (main „solubility-controlling phases“), a jakmile se lehce změní podmínky (pH, T apod.), mohou se vysrážet, pak zase rozpustit atd.
2. Z archivních zpráv i nově provedených výzkumů je zřejmé, že svory z vrtu PVGT-LT1 obsahují v menším a zároveň variabilním množství sulfidy Fe a Zn, které jsou z celkové minerální asociace svorů ve vodném prostředí zřejmě nejméně stabilní a svým rozkladem uvolňují sírany. pH všech vstupních vodných roztoků je však poměrně vysoké (neutrální až alkalické), nikoli kyselé. Aby bylo možné sledovat chování sulfidů v hornině (pyrit a sfalerit), které jsou v krystalinických horninách ve vrtu přítomné, bylo nutno do počátečního výpočtu zadat síru jako „S“, tj. výpočet se síranovou i sulfidickou sírou. Výsledné saturační indexy (SI) pro modelové roztoky byly okolo hodnot -100 pro pyrit a -58 pro sfalerit. Výrazně záporná hodnota teoreticky znamená, že jsou za daných podmínek tyto fáze absolutně rozpuštěné. Zároveň ale: a) tyto hodnoty jsou daleko od rovnováhy saturačního indexu (SI) = 0, úplně mimo interval SI (-1; 1), běžně akceptovaný jako klíčové rozmezí pro hlavní minerální fáze, které se účastní reakce a ovlivňují složení roztoku svým srážením/rozpuštěním (těmito fázím se obecně říká „solubility-controlling phases“), b) data k chemizmu

vstupních vod obsahují informaci pouze o síranech (ne o celkové či sulfidické síře), takže při použití „S“ (celkové síry) je výsledek zkreslený. Pro finální výpočet bylo proto vzhledem k výše uvedeným aspektům zadáno nikoli „S“, ale „S(6)“, tedy explicitně sírany. V tomto případě sulfidy ve výsledku vůbec nefigurují, protože roztok neobsahuje žádnou sulfidickou síru (respektive data neobsahují sulfidickou síru).

5. Použité zdroje

Rukavičková L., Řihošek R., Holeček J., Burda J. (2020): Monitorovací systém podzemních vod mělkého a středně hlubokého oběhu, výstup projektu RINGEN+