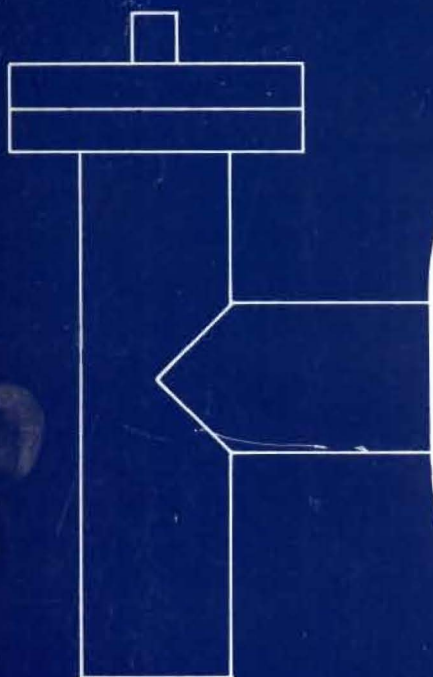




UPPLEYST EFNI Í HEITU VATNI

- efnavarmafræðileg túlkun á hegðun þeirra
- jarðhitaleit
- nýtingarvandamál



$\Delta F = \Delta H - T\Delta S$

$\frac{1}{2}I$ A_{H_2S}

SiO_2 $h_0 = h_1 + X_1 L_1$ ΣH F^-

" A_{CO_2}

X_2 316.0 ppm

A_{CO_2} $(H^+) = \frac{x}{142-x} \cdot KH_4SiO_4$ Na^+ $Na^+ = 142$ HS^- H^+

19800 676.5

$Cl^- = 19800$ ppm H_4SiO_4 SO_4^{--}

$H_2CO_3 = HCO_3^- + H^+$ $KCaCO_3$ $Cl^- = 18.5$

eftir
Stefán Arnórsson

UPPLEYST EFNI Í HEITU VATNI

- EFNAVARMAFRÆÐILEG TÚLKUN Á HEGÐUN ÞEIRRA
- JARÐHITALEIT
- NÝTINGARVANDAMÁL

EFNISYFIRLIT:

	bls.
Formáli	1
0. <u>Inngangur</u>	3
0.1 Jafnvægi og efnajöfnur	3
0.2 Sambands styrks og virkni	7
0.3 Útreikningur á jafnvægisstuðlum	10
0.4 Innræn suða	14
1. <u>Kísilhiti</u>	17
1.1 Forsendur	17
1.2 Útreikningur á kísilhita á lághitasvæðum	23
1.3 Útreikningur á kísilhita á háhitasvæðum og í gufuborholum	26
1.4 Áhrif blöndunar á kísilhita	30
2. <u>Sýrustig í heitu vatni</u>	34
2.1 Almennt	34
2.2 Áhrif hita á sýrustig	36
2.3 Útreikningur á sýrustigi, þegar heitt vatn blandast köldu	39
2.4 Útreikningur á sýrustigi í djúpvatni á háhitasvæðum út frá samsetningu borholuvatns, gufu og gass.	43
2.5 Útreikningur á sýrustigi í vatni við mismunandi þrýsting mettaðrar vatnsgufu	47
3. <u>Útreikningur á samsetningu djúpvatns í gufuborholum</u>	52
3.1 Söfnun sýna og útreikningur á varmainnihaldi	52
3.2 Innihald órokgjarnra efna	60
3.3 Innihald rokgjarnra efna	61
3.4 Dreifing rokgjarnra efna milli vatns og gufu við mismunandi þrýsting	63

	bls.
4. <u>Hegðun nokkurra jóna í lausn,</u> <u>sem mynda sölt við útfellingu</u>	66
5. <u>Skeljun</u>	71
5.1 Kísill	71
5.2 Kalsít	79
6. Nokkrir punktar, er varða vinnslu- eiginleika borhola á háhitasvæðum	84
Þakkarorð	91
Tilvitnanir	92
Vidauki	

SKRÁ YFIR MYNDIR:

<u>Mynd</u>	<u>Heiti</u>
0.1	Efnavarmafræðileg túlkun á ástandi og breytingum í berggrunni jarðhitakerfa.
1.1	Uppleysanleiki kvars á hitabilinu 25-300°C eftir 3-fasa ferlinum: kvars-vatn-gufa.
1.2	Uppleysanleiki kalsedóns á hitabilinu 25-160°C eftir 3-fasa ferlinum kalsedón-vatn-gufa.
1.3	Uppleysanleiki ópals á hitabilinu 20-240°C eftir 3-fasa ferlinum: ópal-vatn-gufa.
1.4	Samanburður á uppleysanleika kvars við mismunandi hita og þrýsting (1) mettaðrar vatnsgufu (2) 1000 atm.
1.5	Gildi á kleyfnistuðli kísilsýru ($K_{H_4SiO_4}$) sem fall af hita.
1.6	Uppleysanleiki kvars á ferlinum kvars-vatn-gufa og kísilinnihald í vatni, sem var í jafnvægi við kvars og hefur soðið innrænt í 100°C.
2.1	Kleyfnistuðull kolsýru ($K_{H_2CO_3}$) á hitabilinu 25-300°C.
2.2	Samband suðumarks vatns og þrýstings (dýpis) á hitabilinu 100-325°C.
2.3	Gildi á A_{H_2S} og A_{CO_2} á hitabilinu 100-300°C.
2.4	Kleyfnistuðull brennisteinsvetnis (K_{H_2S}) á hitabilinu 25-300°C.
2.5	Kleyfnistuðull bísúlfíðs (K_{HS^-}) á hitabilinu 25-300°C.
2.6	Kleyfnistuðull bíkarbónats ($K_{HCO_3^-}$) á hitabilinu 25-300°C.

MyndHeiti

- 3.1 Þversnið af skilju, notuð við söfnun vatns, gufu og gass, úr gufuborholum.
- 3.2 Samband varmainnihalds og kísilinnihalds í vatni, sem hefur soðið innrænt í 100°C.
- 4.1 Uppleysanleiki kalsíts (CaCO_3) á hitabilinu 25-300°C.
- 4.2 Uppleysanleiki anhydrits (CaSO_4) á hitabilinu 25-300°C.
- 4.3 Uppleysanleiki flúoríts (CaF_2) á hitabilinu 25-300°C.
- 5.1 Uppleysanleiki kvars og ópals á hitabilinu 25-300°C og útfellingar kísils.
- 6.1 Samband þrýstings og dýpis vatnssúlu með hitastigulinn 60°C/km.
- 6.2 Samband vatnshita, áður en suða hefst og hita/þrýstings kísilútfellinga (Ópalmettunar).
- 6.3 Samband vatnshita, áður en suða hefst og hita/þrýstings ópalmettunar, miðað við $(\text{H}^+) 10^{0.3}$ lægra en $\text{K}_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$.
- 6.4 Vinnsluferlar H.4 í Námafjalli og H.8 á Reykjanesi.

FORMÁLI

Undanfarin 4 ár, sem ég hefi starfað á jarðhitadeild Orkustofnunar, hefur nokkur hluti starfsins falið í sér túlkun á efnainnihaldi heits vatns, einkum í gufuborholum á háhitasvæðum. Fyrsta vandamálið við rannsóknir á efnainnihaldi vatns og gufu í borholum á háhitasvæðum er söfnun marktækra sýna. Öll undirstöðuatríði þessa vandamáls höfðu verið leyst, áður en ég hóf starf á Orkustofnun, af Sveinbirni Björnssyni.

Nokkur árangur hefur orðið af starfi mínu, sem kemur að gagni við nýtingu háhitasvæða. Fjöldi mælinga hefur sýnt, að handhægast og langódyrast er að áætla innstreymishita í borholur út frá kísilinnihaldi vatnsins. Þá liggur einnig ljóst fyrir, við hvaða aðstæður kísill og kalsít fellur út í borholur og leiðslur frá þeim, og er auðvelt að hagnýta sér þær niðurstöður vegna nýtingar einstakra hola, vegna útfellinga í varmaskiptum og leiðslum og möguleika á beinni notkun háhitavatns til húshitunar.

Með því að reikna út samsetningu djúpvatns, sem streymir inn í gufuborholur, út frá efnagreiningum sýna, teknum á yfirborði, má fylgjast með breytingum, sem verða á jarðhitakerfinu við vinnslu þess, eins og suðu í bergi og kólnun. Athuganir í Námafjalli hafa staðfest árangur af slíkum rannsóknum.

Nauðsynlegt er að afla frekari vitneskju um streymisgerð og suðu í blásandi gufuborholum. Að fenginni slíkri vitneskju, auk rannsókna á efnainnihaldi djúpvatnsins, fullyrði ég hiklaust, að þá fyrst sé unnt að hanna skynsamlega vinnsluborholu á háhitasvæði gagnvart langtíma nýtingu þess. Þessi hönnun felur m.a. í sér, á hvaða dýpi vatnsæðar skulu nýttar og hver vídd og vinnsluprýstingur holunnar megi vera.

Auk rannsókna á gufuborholum hefi ég fengizt við áætlun á hita í berggrunni út frá kísilinnihaldi í uppsprettum og grunnnum borholum, og hver áhrif blöndun kalds grunnvatns við það heita hefur á þessa áætlun.

Meðfylgjandi skýrsla er samantekt á helztu jarðefnarannsóknum mínum á heitu vatni undanfarin 4 ár, en öll túlkun byggist fyrst og fremst á efnavarmafræði. Skýrslan er hentug sem handbók fyrir alla þá, sem vilja færa sér í nyt þessa túlkun, og lesandanum til hægðaraukningar er hver kafli skýrslunnar sjálfstæður. Skýrslunni fylgja og efnavarmafræðileg gögn, sem túlkunin byggir á. Ekki ber að skoða þessa skýrslu sem lúkningu á jarðefnafræðilegum túlkunum á efnainnihaldi heits vatns. Margt er ógert, en það, sem helzt verður lögð áherzla á í náninni framtíð, er suða í blásandi gufuborholum og eftirlit með háhitasvæðum, sem eru þegar nýtt, og öðrum, sem hefur verið borað í og verða væntanlega nýtt í framtíðinni. Í sambandi við eftirlit með einstökum háhitasvæðum hefi ég og Karl Grönvold unnið að gerð tölvuprógrams til úrvinnslu á niðurstöðum efna- greininga, sem ellegar væri nánast óframkvæmanlegt að gera, vegna þess hve þær eru umfangsmiklar og tímafrekar.

2. ágúst 1973

Stefán Arnórsson.

0. INNGANGUR

0.1 Jafnvægi og efnajöfnur

Tilgangurinn með ritun efnajafna við túlkun á styrk efna í vatnslausn og ummyndun bergs er að lýsa því, hvaða efnahvörf valda myndun einstakra ummyndunarsteintegunda eða hvaða efnahvörf ráða styrk einhvers efnis í lausn. Við þessa túlkun verður ætíð að vega og meta svörin við síðarnefndum spurningum, og réttmæti túlkunarinnar stendur og fellur með því, að þessum spurningum sé rétt svarað. Þá ber þess að gæta, þótt beiting efnavarmafræði sé í sjálfu sér magnbundin (quantitative), að túlkun með henni er aldrei betri en gildi þess mats, sem varðar jafnvægi, raunveruleg efnahvörf og heildarefnasamsetningu kerfisins. Mestar líkur eru á því, að þetta mat sé rétt, ef saman fer haldgóð þekking á efnavarmafræði og því kerfi, sem verið er að túlka. Ofanefndar spurningar eru:

- (1) Ríkir efnajafnvægi í því kerfi, sem verið er að túlka?
- (2) Lýsa þær jöfnur, sem ritaðar eru og túlkunin grundvallast á, raunverulegri breytingu, sem verður í kerfinu?
- (3) Eru einstakir efnabættir (chemical components), sem efnajafnan samanstendur af, hinir einu, sem skipta máli fyrir þær breytingar á kerfinu, sem túlkunin tekur til?

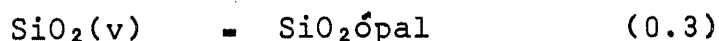
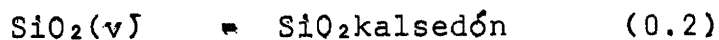
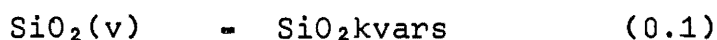
Nú skulu þessar spurningar ræddar nánar. Spurningin um efnajafnvægi er algert undirstöðuatriði fyrir túlkun á efnahvörfum í öllum kerfum, þar sem efnavarmafræði (chemical thermodynamics) er beitt. Ef jafnvægi ríkir ekki í einhverju kerfi, er tilgangslaust að ætla sér að nota efnavarmafræði til túlkunar á gögnum úr því kerfi. Ríki aftur á móti jafnvægi, veitir hin efnavarmafræðilega túlkun margvíslegar og magnbundnar (quantitative) upplýsingar um kerfið, skýrir bæði ástand þess og segir, hverjar breytingar eigi sér

stað og muni eiga sér stað. Þau gögn, sem efnavarmafræðin byggir á, eru alla jafna fengin með tilraunum og leiðir af sjálfur sér, að hin magnbundna túlkun verður aldrei betri en gögnin frá tilraununum, sem túlkunin byggir á. Kerfi, eins og jarðhiti í berggrunni, eru ákaflega flókin. Í vatninu eru uppleyst mörg frumefni, þótt yfirleitt séu ekki fleiri en 9, sem gera mestan hluta þessara uppleystu efna (Si, Na, K, Ca, Mg, C, S, Cl, F). Í berginu, sem vatnið leikur um, eru fjölmargar steintegundir, bæði upprunalegar steintegundir bergsins, sem eru að eyðast og ummyndunarsteintegundir, sem eru að myndast við það að falla út úr vatninu. Þessar ummyndunarsteintegundir eru gjarnan 10-20 í hverju jarðhitakerfi. Auðsatt er, að vonlaust er að lýsa ástandi og breytingum svo flókins kerfis með fáum efnajöfnum. Möguleikarnir á túlkun kerfisins byggjast raunverulega á því, að ástand þess og breytingar ákvarðist af mörgum tiltölulega einföldum efnahvörfum, sem hafa ekki áhrif á hvert annað, sem neinu máli skiptir. Nú er það svo, að beinar athuganir á kerfinu sjálfu hafa rennt stoðum undir það, að um sé að ræða mörg tiltölulega einföld og sjálfstæð efnahvörf í hverju kerfi, sem lýsa því að nokkru og jafnvægi kemst auðveldlega á fyrir sum þeirra, en treglegar fyrir önnur, allt eftir aðstæðum. Í sambandi við hinar "beinu athuganir" er komið að mikilvægum hlekk í lokaðri keðju efnavarmafræðilegrar túlkunar, sem skýrð er á mynd 0.1. Segja má, að keðjan samanstandi af þremur hlekkjum, en á bak við hvern þeirra liggur mikil gagnasöfnun. Fyrsti hlekkurinn er túlkun á efnahvörfum milli efna, sem eru uppleyst í vatninu. Annar hlekkurinn felur í sér túlkun á því, hvaða steintegundir hafa slíkan uppleysanleika, að hann skýri styrk efnanna, sem finnast í lausninni. Þriðji og síðasti hlekkurinn tekur til rannsókna á þeim ummyndunarsteintegundum, sem finnast í berginu. Ef þessar steintegundir eru hinar sömu og efnavarmafræðin gerði ráð fyrir til að skýra styrk efnanna í lausn, er það talið sönnun þess, að efnajafnvægi ríki

í kerfinu og grundvallarforsenda efnavarmafræði túlkunarinnar því gild.

Því fer fjarri, að unnt sé að setja fram einfaldar reglur um, hversu einstök, einföld efnahvörf í flóknu kerfi séu sjálfstæð. Þó má gera ráð fyrir því, að í söltu vatni verði hlutirnir flóknir, en tiltölulega einfaldir, þegar lítið er um uppleyst efni í vatninu, eins og algengast er fyrir háhita- sem lághitavatn hér á landi.

Nú skulu rædd örfá efnajafnvægi. Uppleystur kísill getur verið í jafnvægi við kvars, kalsedón eða ópal.



Víðtæk reynsla sýnir, að það er fyrst og fremst háð ytri aðstæðum, hvert jafnvægjanna kemst á, og skiptir hiti mestu máli. Jafnvægi við kalsedón er meta-stöðugt (meta-stable), miðað við jafnvægi við kvars og jafnvægi við ópal er meta-stöðugt gagnvart kalsedón-jafnvægi og því einnig gagnvart kvars-jafnvægi. Þá er það og þekkt, að tilvera annarra steintegunda í berginu og hár styrkur uppleystra efna hefur hverfandi áhrif á efnajafnvægin. Hér er því um að ræða góð dæmi um einföld efnahvörf, sem eru sjálfstæð í flóknum kerfum og breytast ekki, þótt heildarefnasamsetning kerfanna breytist.

Hlutfall natriúms og kalíums í vatni er háð efnahvörfum við ýmsar steintegundir. Oftast er það þó svo, að í hverju kerfi er aðeins um að ræða jafnvægi við eina steintegund og hvaða steintegund myndast er háð heildarsamsetningu bergsins og heildarsamsetningu vatnsins, sem ummyndar bergið.

Ef bergið er kalíauðugt (súrt berg), myndast gjarnan kalífeldspat eða múskóvítt; í basísku bergi aftur á móti albít og/eða montmorillonít. Efnajafnvægi milli natriúms og kalíúms í vatni og steintegunda í berginu er því gott dæmi þess, að hverju sinni gilda tiltölulega einfaldar efnajöfnur í flóknu kerfi, en hverjar þessar jöfnur eru, er komið undir heildarefnasamsetningu kerfisins.

Gagnvart spurningu 3 á bls. 3 um einstaka efnabætti (chemical components) verður aðeins stiklað á stóru, aðallega með dæmum.

Það er vel þekkt, að brennisteinn í vatni er jafnan skráður sem súlfat annars vegar og sem súlfíð hins vegar. Eru líka notaðar efnagreiningaraðferðir, sem mæla brennistein sem súlfat og sem súlfíð. En þetta felur ekki í sér, að þar með sé allur brennisteinn í vatninu mældur og ekki sé uppleystur brennisteinn í öðru formi, t.d. sem einstök óhlaðin brennisteinsmólekúl. Ef eingöngu er hugsað um mæld efni og efnasambönd við ritun efnajafna og túlkun þeirra, kemst maður aldrei á rétt spor að skilja kerfið, ef önnur efnasambönd eru til staðar, sem skipta máli. Vandamál af þessu tagi á sérstaklega við um mjög salt vatn, þegar algengar katjónir í lausn taka að mynda kompleksa og mólekúl við klóríð og jafnvel önnur efni. Á þetta líka við um sporefni í vatni, þótt styrkur uppleystra efna sé lítill. Má nefna járn, en í vatni hérlandis getur járn myndað eftirtalda kompleksa og jónir: Fe^{+2} , $\text{Fe}(\text{OH})^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe^{+3} , $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Þegar járn er mælt í vatni, eru allar algengar aðferðir þannig, að þær ákvarða heildarjárn, án tillits til á hvaða formi járníð er í lausn. Væri gert ráð fyrir því, að allt járníð væri sem Fe^{+2} og á þeim grundvelli rituð jafna, t.d. $\text{Fe}^{+2} + \text{S}^{--} = \text{FeS}$, kæmi aldrei annað en vitleysa út úr túlkuninni. Sama máli gildir einnig um mólýbden, vanadíum og germaníum, en þessi efni mynda anjóna kompleksa í basísku vatni, hliðstæðum bíkARBÓNATI og karbÓNATI. Í súrri lausn koma aftur til ýmsar katjónir.

Í því háhita- og lághitavatni, sem algengast er hér á landi og inniheldur tiltölulega lítið af uppleystum efnum, munu algengar katjónir (Na, K, Ca, Mg) vera óbundnar og vera til staðar sem einstakar, eingildar og tvígildar jónir í lausn. Sama gildir um klór og flúor. Þá mun kísilsýra vera á forminu H_4SiO_4 og kolefni sem $CO_2 \cdot H_2O$, HCO_3^- og CO_3^{--} og brennisteinn að mestu sem H_2S , HS^- og SO_4^{--} . Einnig er örlítið af brennisteininum sem S^{--} og líklega hluti sem einstök mólékúl af brennisteini. Oxunarstig heits vatns samsvarar a.m.k. því oxunarstigi, sem ákveðst af jafnvægi milli H_2S og S (brennisteinsmólékúla).

Algengast mun vera, að efnajafnvægi ríki ekki nema að takmörkuðu leyti í jarðvegi og allra efsta hluta jarðskorpunnar. Jarðhitakerfi eru þó meginundantekningin, en þar eiga sér stað margar breytingar til nálgunar jafnvægis. Segja mætti, að jarðhitakerfi sé staður eða kerfi efst í jarðskorpunni, þar sem góð nálgun er á efnajafnvægi milli steintegunda og vatnslausnar í holum og glufum bergsins.

0.2 Samband styrks og virkni

Í þessum kafla verður eingöngu fjallað um vatnslausnir. Það er jafnan svo, að þegar efni er ákvarðað í vatni, þá er mældur styrkur (concentration) þess, en við alla útreikninga á efnajafnvægjum milli efna í lausn og við steintegundir kemur virkni í stað styrks (activity). Samband styrks og virkni er sýnt í jöfnu (0.4).

$$\text{Styrkur} = \gamma \cdot \text{virkni} \quad (0.4)$$

γ er svokallaður virknistuðull (activity coefficient). Styrkur er jafnan táknaður með hornklofa, en virkni með sviga, þegar efnajöfnur eru ritaðar. Varmafræðileg túlkun á jafnvægjum í lausn og við steintegundir felur í sér

eilífa umbreytingu á mældum styrk efna í virkni. Oft er það svo, að þessi umbreyting felur í sér skekkjur, sem koma fram í túlkuninni. Er það vegna þess, að umbreytingin er byggð á hugsuðu (ideal) kerfi, en hið náttúrulega kerfi, sem verið er að túlka, nálgast það meira eða minna. Garrels og Christ (1965) fjalla allítarlega um samband styrks og virkni.

Eðli uppleysts efnis í vatni er háð styrk þessa uppleysta efnis og áhrifum annarra uppleystra efna. Eftir því sem styrkur uppleysts efnis og/eða efna eykst, verður fjarlægðin milli einstakra jóna eða mólekúla minni, svo að áhrif þeirra á milli aukast. Virknistuðull er mælikvarði á þessi áhrif. Almennt má segja, að aukinn styrkur örvi myndun mólekúla og komplexra jóna.

Í svokölluðum hugsuðum lausnum (ideal solutions) er virknistuðull = 1 við staðlaðar aðstæður. Þá er styrkur (N) jafn virkni (a), þ.e. áhrif agna af uppleystu efni hver á aðra eru engin. Virknin breytist, ef aðstæður eru ekki staðlaðar og gildir almennt fyrir hugsaða lausn, að

$$a = a^* N \quad (0.6)$$

þar sem a^* er virknistuðull fyrir hugsaða lausn.

Reynsla hefur sýnt, að virkni nálgast meira og meira að vera í réttu hlutfalli við styrk, þegar styrkurinn nálgast 0.

$$a = \gamma N \quad (0.7)$$

Jafna (0.7) er kölluð Henry's lögmál og er eins og jafna (0.6), nema hvað við kemur stuðlinum. Þegar um er að ræða efni, sem mynda jónir í lausn, þarf að taka tillit til þeirra breytinga á styrk, sem hugsanleg fjölgun agna við jónamyndunina hefur í för með sér, ef Henry's lögmáli skal fullnægt.

Ef við tökum t.d. NaCl, sem myndar Na^+ og Cl^- í lausn, verður Henry's lögmál $a = kN^2$. Stuðullinn k í jöfnu (0.7) er sá sami og γ (virknistuðull) í jöfnu (0.4).

Samanlögðum áhrifum af virkni margra tegunda jóna í lausn er lýst með hugtakinu um jónískan styrk, sem segir, að í þunnum lausnum sé virknistuðull ákveðinna jóna sá sami, ef jóna-styrkurinn er sá sami:

$$I = \frac{1}{2} \sum N_i Z_i^2 \quad (0.8)$$

þar sem I táknar jónískan styrk, N_i mólstyrk á i -jónum í lausn og Z_i hleðslu þessara jóna. Til dæmis fyrir 1 Mól lausn af MgCl_2 er

$$I = \frac{1}{2} (N_{\text{Mg}^{++}} \cdot 2^2 + N_{\text{Cl}^-} \cdot 1^2) = \frac{1}{2} (1 \cdot 4 + 2 \cdot 1) = 3$$

Í jónískum upplausnum minnka elektrostatískir kraftar gagnstætt hlaðinna jóna-virkni þeirra, jafnvel þótt lausnin sé þunn. Debye-Hückel kenningin metur þessi áhrif, eins og sýnt er í jöfnu (0.9)

$$-\log \gamma_i = \frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i B \sqrt{I}} \quad (0.9)$$

I og Z_i tákna það sama og í jöfnu (0.8); A og B eru stuðlar, og er gildi þeirra háð leysinum (hér vatn) og hita. Gildið á a er háð "effektívu" þvermáli jónarinnar. γ_i táknar virknistuðul á jón i . Gildin á A og B við mismunandi hita er að finna hjá Helgeson (1969) og gildi á a hjá Garrels and Christ (1965). a -gildið er að nokkru háð hita, eins og Helgeson fjallar um. Allmikil vinna er fólgin í útreikningi á γ , ef hiti er breytilegur á því kerfi, sem

túlka skal. Langhentugast er að notfæra sér tölvuúrvinnslu, þegar svo stendur á.

Í stað Debye-Hückel kenningarinnar má nota svokallaða meðaltals seltuaðferð til að finna virknistuðla, ef lausnir eru mjög saltar (Garrels og Christ, 1965). Aðferðin byggir á því, að γ_{K^+} sé jafnt γ_{Cl^-} fyrir allar KCl-lausnir og að KCl sé algerlega klofið, eða

$$\gamma_{\pm KCl} = \gamma_{K^+} = \gamma_{Cl^-} \quad (0.10)$$

en γ_{K^+} og γ_{Cl^-} er þekkt fyrir mismunandi I. Síðan má finna virknistuðla annarra jóna út frá líkingu (0.10), t.d. fyrir Na^+

$$\gamma_{\pm NaCl} = ((\gamma_{Na^+})(\gamma_{Cl^-}))^{\frac{1}{2}} = ((\gamma_{Na^+})(\gamma_{\pm KCl}))^{\frac{1}{2}}$$

$$\gamma_{Na^+} = \frac{\gamma_{\pm NaCl}^2}{\gamma_{\pm KCl}} \quad (0.11)$$

0.3 Útreikningar á jafnvægisstuðlum

Til eru fjölmargar mælingaraðferðir til að ákvarða jafnvægisstuðla fyrir efnahvörf, eins og fram kemur í formála hjá Sillén og Martell (1964). Auk þess má reikna jafnvægisstuðla út, ef fyrir hendi eru tilskilin efnavarmafræðileg gögn. Beinar mælingar fela t.d. í sér efnagreiningar, leiðnimælingar og kalórímetry.

Hér verður aðeins fjallað um efnavarmafræðilega útreikninga, en tilraunir látnar eiga sig.

Almennt gildir fyrir öll efnahvörf, þar sem b mól af B hvarfast við c af C og mynda d mól af D og e mól af E:

$$bB + cC = dD + eE \quad (0.11)$$

$$\text{og} \quad \frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c} = K \quad (0.12)$$

þar sem a táknar virkni hvers efnis og K jafnvægisstuðul.

Sérhvert efnakerfi, sem er ekki í jafnvægi, breytist í átt til jafnvægis og orka binzt eða leysist úr læðingi.

$$\Delta F_r^\circ = \Delta F_f^\circ \text{ myndefni} \div \Delta F_f^\circ \text{ hvarfefni} \quad (0.13)$$

þar sem ΔF_r° myndefni er standard frjáls orka myndunarefna og ΔF_f° hvarfefni standard frjáls orka hvarfefna, ΔF_r° standard frjáls orka, sem losnar við efnahvarfið (sjá Garrels og Christ, 1965, bls. 7-8). Eftirfarandi samband gildir milli ΔF_r og jafnvægisstuðla:

$$\Delta F_r = - RT \ln K \quad (0.14)$$

Í jöfnu (0.14) táknar R gas konstantinn og T hita í °K, K jafnvægisstuðul og ΔF_r eins og í jöfnu (0.13). Ef ΔF_r er þekkt sem fall af hita og þrýstingi, má reikna út K við mismunandi hita og þrýsting. Nú skulum við athuga, hvernig unnt er að reikna K við mismunandi aðstæður, ef ΔF_r er þekkt við þessar aðstæður.

Almennt gildir fyrir öll efnahvörf:

$$\Delta F_r = \Delta H_r - T\Delta S_r \quad (0.15)$$

þar sem ΔF_r táknar það sama og áður. ΔH_r er breyting á varmainnihaldi (enthalpy) við efnahvarfið og ΔS_r breyting á entropy við sama efnahvarf. T er hiti í °K. Auðsætt er, að auðvelt er að finna ΔF_r út frá líkingu (0.15), ef ΔH_r og ΔS_r væru þekkt við þær aðstæður (hita), sem um ræðir. Nú gildir

$$\left(\frac{dH}{dT}\right)_p = C_p \quad (0.16)$$

og

$$H_{T_2} - H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (0.16a)$$

Ef C_p er konstant á hitabilinu $T_2 - T_1$, fæst

$$H_{T_2} - H_{T_1} = C_p(T_2 - T_1) \quad (0.16b)$$

C_p er varmarýmd efnis við konstant þrýsting. Algengt er, að varmarýmd efna (C_p) séu skráð sem fall af hita með eftirfarandi líkingu:

$$C_p = a + 2bT - cT^{-2} \quad (0.17)$$

þar sem a , b og c eru stuðlar (Kubaschewski, 1967, Helgeson, 1969).

Með því að setja jöfnu (0.17) inn í jöfnu (0.16a) og integrera fæst:

$$H_{T_2} - H_{T_1} = \left[aT + bT^2 + \frac{c}{T} \right]_{T_1}^{T_2} \quad (0.16c)$$

Þá gildir samkvæmt öðru lögmáli varmafræðinnar:

$$dS = \frac{dq}{T} \quad (0.18)$$

þ.e. aukning á entropy (S) er jöfn varmanum, sem efnið drekkur í sig (q), deilt með hitanum (T) í °K.

Samkvæmt skýrgreiningu gildir:

$$C_p = \left(\frac{dq}{dT} \right)_p \quad (0.19)$$

og

$$dS = \frac{C_p dT}{T} \quad (0.18a)$$

Með því að integrera jöfnu (0.19) fæst:

$$S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p d \ln T \quad (0.20)$$

eða

$$S_{T_2} - S_{T_1} = 2.303 \int_{T_1}^{T_2} C_p d \log T \quad (0.20a)$$

Ef C_p er konstant á hitabilinu $T_2 - T_1$, fæst:

$$S_{T_2} - S_{T_1} = 2.303 C_p \log \frac{T_2}{T_1} \quad (0.20b)$$

Ef C_p er gefið sem fall af hita, er auðvelt að reikna ΔS_r sem fall af hita, alveg eins og fyrir ΔH_r .

Með því að setja jöfnu (0.17) inn í jöfnu (0.20a) og intergrera, fæst:

$$S_{T_2} - S_{T_1} = \left[a \ln T + 2bT + \frac{c}{2T^2} \right]_{T_1}^{T_2} \quad (0.20c)$$

Venjulega er það svo, að við efnavarmafræðilegar túlkanir á jarðhitakerfum er hiti meginbreytistærðin, og þarf ekki að hafa áhyggjur af áhrifum þrýstings á ΔF_r .

Jafnvægisstuðul K fyrir eitthvert efnahvarf má svo finna við hvaða hita sem er, með því að leysa saman jöfnur (0.14), (0.15), (0.16a) og (0.20), eða:

$$\log K(T_2) = \frac{T_2(S_{T_2} - S_{T_1})(H_{T_2} - H_{T_1})}{2.303 RT_2}$$

0.4 Innræn suða

Vatn sýður, þegar gufuþrýstingurinn við yfirborð þess er jafn heildarþrýstingi umhverfisins. Suðumarkið er háð því, hver heildarþrýstingurinn er. Það vita allir, að við einnar loftþyngdar þrýsting er suðumark vatns 100°C , en með hækkanði þrýstingi hækkar suðumarkið, eins og sýnt er á mynd 2.2. Ekki þykir ástæða til að fjalla um, hvernig þessi ferill er reiknaður, en jafnan er unnt að fá gildi fyrir þetta samband úr gufutöflum (Handbook of Physical and Chemical Constants). Oft er talað um gufuþrýsting

eða þrýsting mettaðrar gufu í gufuborholum, og er þá átt við heildarþrýsting, þar sem vatnið er við suðu.

Þegar vatn með hita yfir 100°C , streymir upp borholu, verður heildarþrýstingurinn á vatninu minni, eftir því sem vatnið kemst hærra. Eðlilega ákveðst þrýstingurinn á hverju dýpi af hæð og eðlisþunga þeirrar vatnssúlu, sem er fyrir ofan það dýpi. Við uppstreymi á vatni heitara en 100°C kemur að því, að vatnið nær suðumarki sínu, og þá tekur gufa að myndast. Nokkur varmi fer í gufumyndunina, eða sem samsvarar uppgufunarvarma vatns (L).

Þessi varmi fæst úr vatninu, og leiðir gufumyndunin því til þess, að vatnið kólnar. Í jafnvægi hafa vatn og gufa að sjálfögðu sama hita. Það mun góð nálgun að telja gufuborholu sem lokað kerfi, varmalega séð, - þ.e. enginn varmi kemur inn í holuna til að valda gufumyndun eða tapast út úr henni, sem dregur þá úr gufumyndun. Við þessar aðstæður er heildarvarmainnihald vatns og gufu í borholunni óbreytt, án tillits til suðu. Unnt er að reikna hlutfall vatns og gufu við hvaða þrýsting sem er, ef varmainnihald (enthalpy) vatnsins er þekkt við innstreymi í borholu.

Sé varmainnihald vatnsins við innstreymið h_0 , má reikna þetta hlutfall út frá líkingu (0.22):

$$h_0 = h_1 + X_1 L_1 = h_2 + X_2 L_2 \quad (0.22)$$

þar sem h_1 er varmainnihald vatns við þrýstinginn P_1 , en L_1 uppgufunarvarmi vatns við sama þrýsting. X_1 er hluti gufu í blöndunni, miðað við þunga (X er milli 0 og 1). Eins gildir fyrir h_2 , X_2 og L_2 .

Líkingu (0.22) má leiða út á eftirfarandi hátt: Heildarvarminn í djúpvatninu (h_0) skiptist milli vatns og gufu, þegar suða hefst. Í blöndunni er X_1 hluti gufu, en $(1-X_1)$ hluti vatns við þrýstinginn P_1 .

$$h_0 = G_1 X_1 + h_1(1-X_1) \quad (0.23)$$

G_1 er varmainnihald gufunnar við P_1 , en h_1 varmainnihald vatnsins við sama þrýsting. $G_1 = h_1 + L_1$, þ.e. varminn í vatni við suðu plús uppgufunarvarminn.

$$h_0 = (h_1 + L_1)X_1 + h_1(1-X_1)$$

$$h_0 = X_1 h_1 + X_1 L_1 + h_1 - X_1 h_1$$

$$h_0 = h_1 + X_1 L_1 \quad (\text{líking 0.22})$$

1. KÍSILHITI

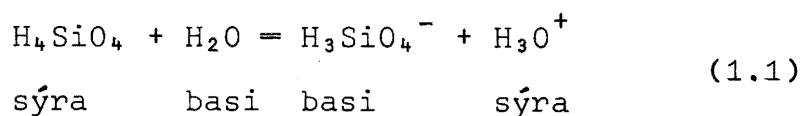
1.1 Forsendur

Styrkur kísils í djúpvatni á háhitasvæðum stjórnað af uppleysanleika kvars. Svo er einnig á lághitasvæðum, þegar hitinn er meiri en um það bil 110°C . Við lægri hita en um það bil 100°C stjórnað styrkur kísilsins í lághita- vatni af uppleysanleika kalsedóns (S. Arnórsson, 1970a). Á undanförunum tveimur áratugum hafa verið gerðar viðtækar tilraunir með uppleysanleika kvars við mismunandi hita og þrýsting í söltum og ferskum vatnslausnum, og hafa þessar niðurstöður verið birtar víða. Af þessum tilraunum er nú vitað nákvæmlega um uppleysanleika kvars á því hita- og þrýstingsbili ($100\text{-}300^{\circ}\text{C}$ og þrýstingur jafn þrýstingi mettaðrar vatnsgufu), sem er áhugavert fyrir jarðhita- rannsóknir. Aftur á móti er ekkert vitað um uppleysanleika kalsedóns, nema af tilraunum R.O. Fourniers hjá U.S. Geol. Survey. Niðurstöður hans, sem hér eru notaðar, eru byggðar á einu sýni. Niðurstöðurnar hafa enn ekki verið birtar og eru fengnar persónulega frá R.O. Fournier. Þær niðurstöður, sem notaðar eru fyrir uppleysanleika kvars eru fengnar frá Morey et al. (1962) með lagfæringum frá R.O. Fournier samkvæmt persónulegum upplýsingum. Uppleysanleiki kvars og kalsedóns eykst með hita, og er aukning ekki línuleg, heldur vex uppleysanleikinn hraðar eftir því sem hitinn er hærri (myndir 1.1 og 1.2). Tilraunir sýna, að selta hefur mjög lítil áhrif á upp- leysanleika kvars, og skipta áhrif hennar ekki máli fyrir þær seltubreytingar, sem þekktar eru í heitu vatni á Íslandi, ekki einu sinni jarðsjóinn á Reykjanesi. Uppleysanleiki kvars eykst nokkuð með þrýstingi. Við 1000 atm (5-10 km dýpi) er uppleysanleikinn á hitabilinu $200\text{-}300^{\circ}\text{C}$, t.d. 20-30% hærri en við þrýsting, sem fer eftir suðumarksferlinum (mynd 1.4). Sá þrýstingsmunur, sem um er að ræða í efstu 1000 m jarðhitasvæða er svo lítill, að hann hefur hverfandi

áhrif á uppleysanleika kvars, og er því unnt með góðri nákvæmni að nota uppleysanleika kvars á suðumarksferlinum (þ.e. þegar vatn og gufa eru í jafnvægi) við jarðhitarannsóknir.

Ekki er vitað um áhrif seltu og þrýstings á uppleysanleika kalsedóns, en það verður að teljast mjög líklegt, að áhrifin séu lítil, eins og fyrir kvars, og skipti ekki máli fyrir jarðhitarannsóknir.

Það er talið fullvíst af flestum, að uppleystur kísill, hvort heldur sem kvars, kalsedón, ópal eða önnur síliköt, hafa farið í lausn, sé á forminu: H_4SiO_4 , þ.e.a.s. að tvö vatnsmólekúl séu bundin einu "kísilsýrumólekúli". Hinn uppleysti kísill hegðar sér eins og veik sýra, þ.e. hann gefur frá sér prótónu eða vetnisjón (H^+), þegar vetnisjónastyrkur vatnsins er orðinn lítill. Vatnsmólekúlin sjálf taka við vetnisjóninni og haga sér því eins og veikur basi í þessu tilfalli. Eins og alltaf, þegar veik sýra gefur frá sér prótónu og veikur basi tekur hana til sín, myndast jafnvægi. Fyrir kísil og vatn er þetta jafnvægi þannig:



Þegar breytingin gengur frá vinstri til hægri, er það H_4SiO_4 -sýran, sem gefur frá sér prótónu, en þegar breytingin gengur frá hægri til vinstri, er H_3O^+ -sýran, sem gefur frá sér prótónu, en $H_3SiO_4^-$ basinn tekur hana til sín. Jafnvægi verður, þegar breytingin í báðar áttir er jafnhröð. Við jafnvægi er virkni allra efna fastbundin (virkni = $\gamma \cdot$ styrkur; γ = virknistuðull) samkvæmt líkingunni:

$$\frac{(\text{H}_3\text{SiO}_4^-)(\text{H}_3\text{O}^+)}{(\text{H}_4\text{SiO}_4)(\text{H}_2\text{O})} = K \quad (1.2)$$

K kallast jafnvægisstuðull, og breytist gildi hans með hita og þrýstingi. Sé um þunna upplausn að ræða, er (H_2O) konstant. Þar af leiðandi:

$$\frac{(\text{H}_3\text{SiO}_4^-)(\text{H}^+)}{(\text{H}_4\text{SiO}_4)} = K_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = K(\text{H}_2\text{O}) = 10^{-9.98} \text{ við } 20^\circ\text{C} \quad (1.3)$$

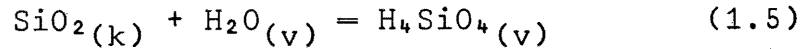
en venja er að tákna (H_3O^+) með (H^+) . pH er mælikvarði á virkni vetnisjóna í lausn samkvæmt líkingunni:

$$\text{pH} = - \log (\text{H}^+) \quad (1.4)$$

Þegar styrkur uppleystrar kísilsýru í vatni er mældur, mælist bæði $[\text{H}_4\text{SiO}_4]$ og $[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]$. Ef gildið á $K_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ er þekkt og sömuleiðis pH (því (H^+)) eftir mælingu má reikna út, hversu mikill hluti kísilsýrunnar er óklofinn, og hversu mikill hluti er klofinn. Virknistuðull (γ) mólekúla í upplausn er 1; því er $(\text{H}_4\text{SiO}_4) = [\text{H}_4\text{SiO}_4]$. Aftur á móti er virknistuðull jóna í upplausn yfirleitt < 1 , sbr. kafla 0 hér að framan, og er gildi virknistuðulsins háð I (heildarstyrk jóna í lausn) og hita. Með stækkandi I minnkar γ , en það vex aftur með hækkanði hita. Heitt vatn á Íslandi inniheldur yfirleitt svo lítið af uppleystum jónum, að γ fyrir eingildar jónir er á milli 0.9 og 1.0 og jafnan nálægt 1.0 í vatni með mjög hátt pH, en slíkt vatn inniheldur yfirleitt lítið af uppleystum jónum. Því er það samileg nálgun að reikna með því, að $(\text{H}_3\text{SiO}_4^-) = [\text{H}_3\text{SiO}_4^-]$. Þessi nálgun leiðir til þess, að útreiknað (H_4SiO_4) verður allt að 2% of hátt. Skekkjan er mest, þegar sýrustig er sem hæst og styrkur uppleystra jóna sem mestur.

Pitzer (1937) reiknaði fræðilega, á snjallan hátt, breytingar á $K_{H_4SiO_4}$ með hita, og ber niðurstöðum hans nokkuð vel saman við nýlegar tilraunir Rizhenko (1967) (mynd 1.4).

Alexander et al. (1954) sýndu, að uppleysanleiki kvars og ópals ákvaðst af jafnvæginu:



eða

$$K_{H_4SiO_4} = \frac{(H_4SiO_4(v))}{SiO_2(k)(H_2O(v))} \quad (1.6)$$

Nú er $SiO_2(k)$ (virkni SiO_2 í kristal) konstant og sömu-leiðis $H_2O(v)$ (virkni vatns í þunnri vatnslausn). Þess vegna er

$$(H_4SiO_4(v)) = K(H_2O(v))(SiO_2(k)) = K_S, (1.6A)$$

en gildið á K_S er mælikvarði á uppleysanleika kvars, ópals, kalsedóns og annarra kvarssteina, og er þetta gildi háð hita og þrýstingi, sbr. það, sem áður greinir.

Til þess að vita, hversu mikill kísill er í jafnvægi við kvarssteina, þ.e. hversu mikill kísill í lausn er óklofin sýra (H_4SiO_4), þarf að mæla pH við þekkt hitastig, auk heildarkísils í lausn með efnagreiningu. Síðan er H_4SiO_4 fundið út frá líkingu (1.3).

$$K_{H_4SiO_4} = \frac{(H_3SiO_4^-)(H^+)}{(H_4SiO_4)} \quad \text{eða} \quad (1.3)$$
$$(H_4SiO_4) = \frac{(H_3SiO_4^-)(H^+)}{K_{H_4SiO_4}}$$

en (H_3SiO_4^-) er jafnt og mældur heildarstyrkur uppleystrar kísilsýru mínus (H_4SiO_4).

Það er algengast, að sýrustig (pH) heits vatns hér á landi sé svo hátt, að nokkur hluti kísilsýrunnar í lausn er kloffinn í (H_3SiO_4^-) og (H^+). Þetta á einkum við um sum lághitasvæði. Djúpvatn á háhitasvæðum hefur aftur á móti jafnan það lágt sýrustig (pH), að hverfandi hluti kísilsýrunnar er kloffinn.

Áætlun eða útreikningur á kísilhita felur í sér athugun á því, hvaða hitastigi mælt kísilinnihald í vatni samsvari, miðað við jafnvægi við kvars eða kalsedón. Þetta byggist á því, að uppleysanleiki kvars og kalsedóns eykst með hita og öllu meira hinu, að útfelling kísils er mjög hæð við lágan hita, hvort heldur sem er í jörðinni á yfirborði eða í ílátum, sem sýni er safnað í. Tilraunir sýna, að jafnvægi við kvars næst fljótt, þegar hiti er meiri en 150°C . Við hita, jafnlágan stofuhita, geta vatnslausnir, yfirmettaðar (5-falt eða meira) af kísil, haldizt óbreyttar mánuðum og árum saman.

Ýmislegt hefur áhrif á hraða útfellingar, auk yfirmettunar. Skiptir þar mestu máli selta vatnsins og ólgustreymi, en tilraunir sýna, að hvort tveggja örvar útfellingu (Morey et al., 1962).

Ekki er unnt að svara því, hversu ör útfelling er í uppstreymi á jarðhitasvæðum, en hraði útfellingarinnar er háður hita vatnsins, heildarefnasamsetningu þess og kólnuninni, sem veldur yfirmettun. Þar sem þessar breytingar vinna allar að útfellingu kísils, er kísilhiti lágmarks-hiti, en kísilhiti er sá hiti, sem samsvarar jafnvægi við kvars eða kalsedón fyrir þann kísil, sem er uppleystur í vatni. Eins og fjallað er um í seinni liðum þessa kafla,

geta komið til utanaðkomandi breytingar á það kerfi, sem um ræðir, og í sumum tilfellum valda þessar breytingar því, að kísilhitinn er hærri en raunverulegt jafnvægi segir til um, eða þá enn lægri en sem nemur útfellingu.

Taki uppstreymi á jarðhitasvæðum af nokkur hundruð metra dýpi í mesta lagi fáar klukkustundir, sem virðist ekki ólíklegt, er talið líklegt, að kísilútfellingar séu ekki markverðar, og samsvarar þá kísilhiti hita vatnsins í berggrunni á þessu dýpi. Sé hitinn kominn yfir 200°C, má þó gera ráð fyrir, að útfellingin sé markverð. Með markverðri útfellingu er átt við, að styrkur uppleysts kísils í vatninu lækki það mikið, að markverð lakkun verður á kísilhita.

Ekki er unnt að svara því frá fræðilegu sjónarmiði, hvort uppleystur kísill sé í jafnvægi við kvars eða kalsedón. Þó sýna mælingar og efnavarmafræðiútreikningar, að kvars er stöðugast allra kvarssteina, og ætti samkvæmt því eingöngu að myndast kvars við útfellingu, ef efnakerfið, sem um ræðir, nær lágmarks kemískri orku.

Það er byggt á beinni athugun, hvort uppleystur kísill í vatni nær jafnvægi við kvars eða kalsedón. Þessar athuganir eru mælingar á hita í borholum og samanburður við kvars- og kalsedónhita. Kemur í ljós, að jafnvægi við kvars er jafnan til staðar í djúpum borholum, þegar hiti vatnsins er hærri en u.þ.b. 110°C, og einstöku sinnum við lægri hita, þegar sýrustig vatnsins er mjög hátt. Við lægri hita en u.þ.b. 100°C er uppleystur kísill annars í jafnvægi við kalsedón í djúpum borholum. Þessu til staðfestingar er athugun á ummyndun á jarðhitasvæðum, sem sýnir kvars á öllum háhitasvæðum og hinum heitari lághitasvæðum, sem borað hefur verið í, eins og Reykjavík, annars kalsedón.

1.2 Útreikningur á kísilhita á lághitasvæðum

Þegar reikna á út kísilhita fyrir eitthvert vatn á lághitasvæði, er bezt að greina öll aðalefni í vatninu (pH, SiO₂, Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, CO₂, SO₄⁻⁻, Cl⁻, F⁻, uppl. efni), auk þess sem nauðsynlegt er að mæla hitann. Þau efni, sem beinlínis varða útreikning, eru þó pH og SiO₂, og skal gera ráð fyrir jafnvægi við kalsedón, ef óklofin kísilsýra (H₄SiO₄), reiknuð sem SiO₂, er < 90 ppm. Sé óklofin kísilsýra hins vegar > 90 ppm, skal gera ráð fyrir jafnvægi við kvars.

Rétt er að leggja áherzlu á það hér, að útreiknaður kísilhiti er lágmarkshiti, svo fremi sem engar breytingar hafi átt sér stað, aðrar en útfellingar kísils við kólnun vatnsins í uppstreymi. Hins vegar geta breytingar á sýrustigi vegna suðu eða þrýstingsfalls og blöndun við annað vatn leitt til þess, að útreiknaður kísilhiti er of hár eða of lágur, miðað við það, að einungis verði útfellingar.

Til þess að átta sig á því, hvort blöndun, suða eða aðrar breytingar hafi átt sér stað, á meðan heita vatnið streymdi til yfirborðs, þarf að athuga styrk ýmissa efna í vatninu, sem geta veitt vitneskju umslíkar breytingar. Þær breytingar, sem varða suðu, eru teknar til meðferðar í lið 1.3 í þessum kafla, en áhrifum blöndunar eru gerð sérstök skil í lið 1.4.

Mæling á kísilhita felur í sér eftirfarandi:

- (1) Mæling á pH á staðnum eða á vatni, sem tekið er á gastúbu og mælt við fyrstu hentugleika (1-2 sólarhringar). Nauðsynlegt er að vera viss um, að fullkomnu hitajafnvægi sé náð milli vatns og lausnar í pH-elektroðu, þegar mæling er gerð á staðnum. Þá þarf að skrá upp á 1°C við hvaða hita pH-gildið var mælt. Sé pH nálægt 10, þarf að gæta sérstakrar varúðar í því,

að pH-mælirinn sé rétt núllstilltur, miðað við þekkta pH-lausn. Skekkja pH-mælingar er jafnan meiri, hvað tekur til nákvæmni (accuracy) heldur en samkvæmni (precision).

(2) Mæling á SiO_2 . Hana má gera kólórímetrískt (meðalskekkja $\pm 3\%$) eða gravímetrískt (meðalskekkja $\pm 1-2$ ppm).

(3) Óklofin kísilsýra (H_4SiO_4) er fundin út frá jöfnu (1.3):

$$(\text{H}_4\text{SiO}_4) = \frac{(\text{H}_3\text{SiO}_4^-)(\text{H}^+)}{K_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}$$

Gildið á $K_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ er lesið af mynd 1.5, og það gildi valið, sem samsvarar sama hita og pH var mælt við. Mæld kísilsýra er $\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_3\text{SiO}_4^-$. Ef H_4SiO_4 er X, er H_3SiO_4^- jafnt mældri heildarkísilsýru mínus X.

(4) Ef óklofin kísilsýra er < 90 ppm, er mynd 1.2 notuð (uppleysanleiki kalsedóns), og lesið af ferlinum á þeirri mynd, hvaða hita óklofna kísilsýruinnihaldið samsvarar. Sá hiti er kísilhitinn. Ef óklofin kísilsýra er > 90 ppm, er mynd 1.1 (uppleysanleiki kvars) notuð á sama hátt til að fá kísilhitann.

Til þess að vera viss um að bera ekki á borð "bjartsýnisgildi" á kísilhita, er skynsamlegt að nefna bæði kísilhita fyrir jafnvægi við kalsedón og kvars, þótt styrkur óklofna kísilsýrunnar sé allt að 100, einkum ef pH við 20°C er < 9.5 .

Dæmi: Heildarkísilsýra í vatni mældist samkvæmt efnagreiningu 110 ppm, og var skekkja í mælingu áætluð ± 2 ppm. pH mældist 9.65 við 36°C og nákvæmni í mælingu áætluð ± 0.05 pH. Hver er kísilhitinn?

$$\text{SiO}_2 = 110 \text{ ppm}, \text{H}_4\text{SiO}_4 = X; \text{H}_3\text{SiO}_4^- = 110 - X$$

$$\text{pH}/^\circ\text{C} = 9.65/36; (\text{H}^+) = 10^{-9.65}$$

$$K_{\text{H}_4\text{SiO}_4}(36^\circ\text{C}) = 10^{-9.73}$$

$$K_1 = \frac{(\text{H}_3\text{SiO}_4^-)(\text{H}^+)}{(\text{H}_4\text{SiO}_4)}; 10^{-9.73} = \frac{(110-X)(10^{-9.65})}{X}$$

$$\frac{110-X}{X} = \frac{10^{-9.73}}{10^{-9.65}} = 10^{-0.08} = 10^{-1} \cdot 10^{+0.92} =$$

$$0.1 \cdot \log 10^{+0.92} = 0.83$$

$$X = \frac{110}{1.83} = 60 \text{ ppm (óklofin kísilsýra)}$$

Kísilhiti (jafnvægi við kalsedón) er 81°C (sjá mynd 1.2).

Skekkja er fengin með því að reikna út (1) kísilhita fyrir $\text{pH } 9.65 + 0.05$ og $\text{SiO}_2 \text{ } 110-2$ og (2) $\text{pH } 9.65 - 0.05$ og $\text{SiO}_2 \text{ } 110 + 2$. Fæst þá, að efnagreiningarskekkja í ákvörðun kísilhita er $\pm 4^\circ\text{C}$.

Dæmi: Eftirfarandi mældist:

$$\text{SiO}_2 = 170 \text{ ppm} (\text{H}_4\text{SiO}_4 = X; \text{H}_3\text{SiO}_4^- = 170 - X)$$

$$\text{pH}/^\circ\text{C} = 8.4/99$$

$$K_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = 10^{-9.07} \text{ samkvæmt mynd 1.5. Hver er kísilhitinn?}$$

$$K_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = \frac{(\text{H}_3\text{SiO}_4^-)(\text{H}^+)}{(\text{H}_4\text{SiO}_4)}; 10^{-9.07} = \frac{(170 - X)(10^{-8.4})}{(X)}$$

$$X = 140 \text{ ppm (óklofin kísilsýra)}$$

Kísilhiti (jafnvægi við kvars) er 157°C .

Ef ferill (2) á mynd 1.5 hefði verið notaður í stað ferils (1), hefði fengizt gildi á $K_{H_4SiO_4}$, sem er $10^{-8.87}$, í stað $10^{-9.07}$. Útreiknaður kísilhiti væri þá 139°C í stað 157°C . Þessi munur eykst eftir því sem pH-gildi vatnsins er hærra, og eftir því sem pH er mælt við hærri hita. Ef pH er hátt (>9.5 við 20°C), er bezt að mæla það við hita sem næst 20°C . En sé pH vatnsins nokkuð lágt (<9), er æskilegra að mæla það við svipaðan hita og er á vatninu. Neðan við 50°C gefa ferlar (1) og (2) á mynd 1.5 mjög svipaða niðurstöðu á útreiknuðum kísilhita. Ef pH vatnsins er <9.5 við 20°C , er styrkur klorinnar kísilsýru í vatninu farinn að minnka mikið, miðað við heildarkísilsýru, og þá skiptir vitneskja á raungildi $K_{H_4SiO_4}$ minna máli fyrir nákvæmni í útreikningi kísilhita.

1.3 Útreikningur á kísilhita á háhitasvæðum og í gufuborholum

Við þessa útreikninga er gert ráð fyrir því, að uppleystur kísill í djúpvatni sé í jafnvægi við kvars í berginu, enda sýna athuganir á ummyndun, að kvars er alltaf að finna í berginu, og kísilhiti fyrir kvarsjafnvægi er sá sami og mældur hiti í borholum með einni vatnsað. Allir útreikningar byggja á gögnum, sem fást úr gufutöflum, en þessi gögn eru upp-gufunarvarmi vatns við mismunandi hita, varmainnihald vatns við mismunandi hita og hiti á vatni og gufu í jafnvægi við mismunandi þrýsting. Á háhitasvæðum þarf að taka áhrif suðu í berggrunni með í reikninginn við útreikning kísilhita. Suða á lághitasvæðum er oftast engin, og í öllum tilfellum hefur hún hverfandi áhrif. Til dæmis ef reiknað hefði verið með hámarkssuðu í seinna dæminu hér fyrir framan, hefðu fengizt 150°C í kísilhita í stað 157°C .

Ahrif suðu eru tvíþætt. Annars vegar eykst styrkur kísils sem annarra órokgjarnra efna í vatninu við það, að gufa tapast, og hins vegar hækkar sýrustig vatnsins, vegna þess að rokgjörn efni, sem eru veikar sýrur (kolsýra CO_2 og brennisteinsvetni H_2S), rjúka úr vatninu í gufunu.

Núverandi niðurstöður á útreiknuðu sýrustigi djúpvatns í borholum á háhitasvæðum benda til þess, að sýrustig háhitavatns í berggrunni sé alltaf það lágt, að hverfandi hluti kísilsýrunnar er klofinn. Skynsamlegast er að gefa tvö gildi á kísilhita, sem byggt er á mælingu á kísilinnihaldi í uppsprettu á yfirborði. Annars vegar gildi, sem gerir ekki ráð fyrir neinni suðu í berggrunni, og hins vegar gildi, þar sem gert er ráð fyrir innrænni suðu frá þeim hita, sem kísillinn var í jafnvægi við kvars og niður í 100°C . Sé reiknað með suðu, fæst lægri hiti. Til dæmis ef vatn í hver inniheldur 500 ppm SiO_2 , er kísilhitinn 226°C fyrir innrænni suðu úr 226°C í 100°C , en 250°C , ef ekki er gert ráð fyrir neinni suðu.

Vegna hins háa hita í berggrunni á háhitasvæðum, er útfelling kísils nokkuð hröð við kólnun, og ber hér að hafa sérstaklega í huga þá staðreynd, að kísilhiti er lágmarks-hiti, ef efnakerfið hefur ekki orðið fyrir utanaðkomandi breytingum. Það er því eðlilegt að gera ráð fyrir nokkurri útfellingu í uppstreymisrásunum, og er útreiknaður kísilhiti fyrir innræna suðu því án efa mjög varlegt mat á raunverulegum hita í berggrunni, og gæti hitinn vel verið nokkrum tugum stiga hærri í efstu 1000 m.

Undanfarin 3 ár hefur það reynzt mjög gagnlegt að nota kísilinnihald vatns úr gufuborholum til að fá vitneskju um hita vatnsins í berggrunni, þegar það streymir inn í holuna. Með öðrum orðum, kísilhitinn er sá sami og raunverulegur hiti við innstreymið í holuna. Þetta gildir þó aðeins, ef holan

er nokkuð djúp (nokkur hundruð metra), en dýpið fer fyrst og fremst eftir hita í berggrunni. Ástæðan fyrir því, að kísilhitinn samsvarar raunverulegum hita við innstreymi, er sá, að jafnvægi kemst á mjög fljótt milli kvars í berggrunni og uppleysts kísils við þann háa hita, sem hér um ræðir ($>200^{\circ}\text{C}$).

Þegar sýnum er safnað úr gufuborholum, er það annaðhvort gert við þekktan þrýsting gegnum skilju eða í útstreymi við 100°C . Þar sem rennslishraði upp borholuna er mikill, verða aldrei svo miklar útfellingar, að þær breyti kísilinnihaldi vatnsins, svo mælanlegt sé. Sérstaklega er fjallað um sýnitöku og suðu í gufuborholum í 3. kafla, en útfellingar kísils í 5. kafla. Hins vegar eykst kísilinnihald vegna gufutaps, sem stafar af suðunni og nauðsynlegt er að leiðrétta fyrir þessu gufutapi. Gert er ráð fyrir því, að suðan sé innræn, þ.e. engin varmaskipti eiga sér stað milli vatns- og gufublöndu og umhverfisins. Við þessar aðstæður fer varmi úr vatninu í gufumyndun, og við það kólnar það, en fyrir jafnvægi hafa vatn og gufa auðvitað sama hita. Varmadreifing milli vatns og gufu er sýnd í eftirfarandi jöfnu:

$$h_0 = h_1 + X_1 L_1 \quad (0.22)$$

Þar sem hiti blöndunnar er t_1 varmainnihald vatnsins við þann hita h_1 , X_1 sá hluti vatns, sem hefur gufað upp og L_1 uppgufunarvarmi við hitann t_1 ; h_0 er varmainnihald vatnsins, áður en suða hófst.

Við útreikning á kísilhita er þægilegast að reikna í eitt skipti þá breytingu, sem verður á kísilinnihaldi, þegar vatn sýður innrænt frá jafnvægi við kvars í 100°C .

Hefur það verið gert á mynd 1.6. Þessi ferill er fenginn á þann hátt, að valin eru einhver hitastig, og út frá gufutöflum er fengið gildi á h (varmainnihald) við hvert hitastig

og sömuleiðis h og L (uppgufunarvarmi) við 100°C . Síðan er X (hluti gufu) reiknaður út frá jöfnu (0.22). Þegar X eða hluti gufu í blöndunni hefur verið reiknaður, þarf að finna út, hversu kísilsýran í vatninu hefur aukizt við þetta gufutap, en kísilsýran er órokgjörn og situr því eftir í vatninu, en fer ekki í gufuna, þegar hún skilst frá við suðu. Kísilsýruaukningin finnst út frá eftirfarandi líkingu:

$$\text{SiO}_2 \text{ (engin suða)} \cdot 1 = \text{SiO}_2 \text{ (suða í } 100^\circ\text{C)} (1-X) \quad (1.7)$$

eða

$$\text{SiO}_2 \text{ (suða í } 100^\circ\text{C)} = \frac{\text{SiO}_2 \text{ (engin suða)}}{1-X} \quad (1.7a)$$

Unnt er að skilja auðveldlega réttmæti jöfnu (1.7) með því að gera sér grein fyrir því, að engin breyting verður á massa kísilsýru við suðuna, og er því styrkur kísilsýru, margfaldað með vatnshluta í blöndunni (þetta margfeldi gefur massa) ætíð sá sami.

Dæmi: Vatn er 250°C heitt, og uppleystur kísill er í jafnvægi við kvars. Styrkur uppleysta kísilsins er því 500 ppm samkvæmt mynd 1.1. Hver er styrkur kísilsins, ef vatnið sýður í 4 ata (þrýstingur, atmosphere absolute) og 1 ata (100°C)?

Samkvæmt gufutöflum:

250°C heitt vatn hefur varmainnihald $h = 259.1$ kkal/kg
4 ata samsvarar 142.9°C hita fyrir mettaða vatns-
gufu. Varmainnihald vatns við þann hita er
 $h = 143.6$ kkal/kg og uppgufunarvarmi L við sama hita
er 510.8 kkal/kg.

Samkvæmt jöfnu (0.22) er $h_0 = h_1 + X_1L_1$, og ef við setjum inn gildin í jöfnuna, fæst:

$$259.1 = 143.6 + X \cdot 510.8,$$

$$X = 0.226$$

Samkvæmt jöfnu (1.7a)

$$\text{SiO}_2 \text{ (suða í 4 ata)} = \frac{500}{1 - 0.226} = 646 \text{ ppm}$$

Á sama hátt fyrir suðu í 1 ata (100°C) fæst, að h (varma-innihald) við 100°C er 100.1 kkal/kg og L (uppgufunarvarmi) við 100°C er 539.2 kkal/kg.

$$259.1 = 100.1 + X \cdot 539.2$$

$$X = 0.295$$

$$\text{SiO}_2 \text{ (suða í 1 ata)} = \frac{500}{1 - 0.295} = 709 \text{ ppm}$$

Þegar vatni er safnað við þekktan þrýsting, og finna skal kísilhitann, miðað við jafnvægi við kvars, er það gert með því að finna varmainnihald vatnsins við þennan þrýsting, reikna út aukningu á kísilinnihaldi við suðu niður í 100°C með því að setja inn í jöfnu (3.3) og (1.7a) og sjá síðan, hvaða hita þetta útreiknaða kísilsýruinnihald samsvarar á ferlinum á mynd 1.6.

1.4 Áhrif blöndunar á kísilhita

Áhrif blöndunar kalds og heits vatns á kísilhita eru tvíþætt. Í fyrsta lagi veldur blöndunin yfirmettun, svo að kísilhitinn er ætíð hærri en hiti blöndunnar, þótt hann sé ætíð lægri en hiti vatnsins fyrir blöndun. Í öðru lagi getur blöndun leitt til breytingar á sýrustigi, og er þá líklega

alltaf um að ræða lækkingu á pH. Þetta hefur í för með sér nokkra aukningu á styrk óklofinnar kísilsýru, svo að útreiknaður kísilhiti hækkar.

Ástæðan fyrir yfirmettun af völdum blöndunar er tvíþætt. Kalt grunnvatn er oft yfirmettað af kísil með tilliti til uppleysanleika kalsedóns. Í þessu vatni er kísilsýruinnihald háð útskolun úr grannberginu, en ekki jafnvægi við kalsedón, enda ólíklegt, að jafnvægi komist á við þann lága hita, sem grunnvatn hefur hér á landi. Þá verður yfirmettun alltaf við blöndun, af því að uppleysanleiki kalsedóns og kvars eykst ekki línulega með hita, heldur vex uppleysanleikinn hraðar, eftir því sem hitinn verður hærri (sbr. myndir 1.1 og 1.2).

Blöndun, sem leiðir til yfirmettunar, getur því leitt til útfellingar kísilsteina, eins og kvars og kalsedóns, og hjálpað þannig til við myndun ógegndræps lags á jörðum jarðhitakerfa. Þegar kísilhiti er fundinn út fyrir einstaka uppsprettu, þarf að vega og meta, hvort blöndun geti hafa haft áhrif á hið útreiknaða gildi kísilhitans. Þetta mat byggist á jarðfræði svæðisins, sambandi uppstreymis við grunnvatn á yfirborði, t.d. í mýri, og skyldleika hita, pH, SO_4^{--} og Cl^- við vatn í öðrum heitum uppsprettum í nágrenninu. Ef pH er lægra en 9 og um lághitavatn er að ræða, þarf að hafa sérstaklega í huga hugsanleg áhrif blöndunar.

Það gildir um flest lághitavatn, að styrkur Cl^- og SO_4^{--} verður minni í blöndunni en hann var í heita vatninu. Þetta gildir ekki um vatn, sem hefur aldrei náð háum hita í berggrunni (50°C eða svo), því að slíkt vatn hefur ekki náð að skola út Cl^- og SO_4^{--} , sem marktækt er umfram það, sem er í köldu grunnvatni. Cl^- og SO_4^{--} hvarfast ekki við bergið í flestu lághitavatni, og er styrkur þeirra því hentugur mælikvarði á hlutfall heits og kalds vatns í

blöndunni. Vitneskja um styrk þessara efna í kalda vatninu fæst með greiningu á yfirborðs- og grunnvatni við uppsprettuna. Góð nálgun er að telja vatnið í heitustu uppsprettum hvers jarðhitasvæðis hafa svipað efnainnihald og heitt óblandað vatn í berggrunni.

Það er mikilvægt að hafa í huga, að kísilhiti á blöndu er ætíð hærri en raunverulegur hiti sjálfrar blöndunnar. Verði blöndun við lárétt rennsli heits vatns, gefur borun í lárétta rennslið ekki hærri hita en blöndunarhita. Sé borað í uppstreymi, má fá hita, sem er a.m.k. jafn hár kísilhita, þótt blöndun hafi átt sér stað.

Nokkrar athuganir hafa verið gerðar á volgum uppsprettum á lághitasvæðinu í Biskupstungum og uppsprettum í jaðri Geysissvæðisins, sem er háhitasvæði. Um þessar athuganir er fjallað í skýrslu jarðhitadeildar: Yfirborðsrannsókn á jarðhita í Biskupstungnahreppi, jan. 1972. Jarðhiti lághitasvæðisins í Biskupstungum einkennist af sjóðandi vatnsmiklum hverum, og er kísilhiti þeirra allt að 160°C. Volgu uppspretturnar eru hins vegar um 15-30°C heitar. Þessar volgu uppsprettur eru sumar hverjar ekki mjög langt frá meginhveraporpunum. Kísilhiti sumra uppsprettanna bendir til þess, að unnt sé að afla nýtanlegs varma með borun (65°C), en blöndunarhiti flestra þessara uppsprettna er of lágur fyrir nýtingu. Við útreikning blöndunarhita var gert ráð fyrir, að Cl⁻-innihald blöndunnar ákvarðaðist af Cl⁻-innihaldi heita vatnsins fyrir blöndun (eins og það mælist í sjóðandi hverum) og að Cl⁻ - innihald kalda grunnvatnsins væri 5 ppm. Fyrir ákvörðun á borun við þessar volgu uppsprettur skiptir því miklu máli að vita, hvort blöndunin hafi orðið við lárétt eða lóðrétt rennsli.

Sams konar rannsóknir benda til þess, að ölkelduvatnið í hinum volgu uppsprettum umhverfis Geysissvæðið sé til orðið við blöndun á háhitavatni (250°C) og köldu grunnvatni,

samfara færslu CO_2 úr háhitavatninu í blönduna. Slík færsla verður við auðveldara streymi kolsýru en vatns gegnum þéttuð jarðlög á jaðri háhitakerfisins. Verði blöndunin við uppstreymi háhitavats, nær Geysissvæðið frá býlinu Haukadal í norðri og allt að 5 km suður fyrir Geysi.

Um breytingar á sýrustigi við blöndun og áhrif þess á kísilhita er fjallað sérstaklega í kafla 2.3 þessarar skýrslu.

Dæmi: Volg uppspretta í fárra kílómetra fjarlægð frá sjóðandi hver inniheldur 25 ppm Cl^- , 63 ppm af SiO_2 og hefur pH 8.2/20°C, en hitinn mældist 30°C. Í hvernum er 60 ppm Cl^- , 180 ppm SiO_2 , en í köldu grunnvatni er 5 ppm Cl^- og 10 ppm SiO_2 . pH grunnvatnsins er nálægt 7, en heita vatnsins þannig, að kísilhitinn er 150°C. Berið saman blöndunarhita og kísilhita volgu uppsprettunnar.

Hin 25 ppm Cl^- koma frá X hluta af heitu vatni og 1-X hluta af köldu vatni, eða

$$25 = 60 \cdot X + 5(1-X)$$

$$X = 0.31$$

Blöndunarhitinn er $150 \cdot X + 5(1-X)$, eða

$$150 \cdot 0.31 + 5(1 - 0.31) = 50^\circ\text{C}$$

Hins vegar er kísilhiti uppsprettuvatnsins 82°C samkvæmt jöfnu (1.3) og ferli á mynd 1.2.

2. SÝRUSTIG Í HEITU VATNI

2.1 Almennt

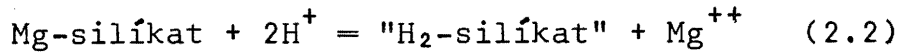
Sýrustig er skýrgreint sem virkni vetnisjóna (H^+) í vatnslausn. Venjulega er þessi virkni skráð sem pH, en samband pH og (H^+) er eins og eftirfarandi líking sýnir:

$$pH = - \log(H^+) \quad (2.1)$$

Sýrustig er jafnan mælt með svokölluðum pH-mæli, sem er í raun rétttri ekkert annað en spennumælir eða voltmælir. Er mæld spenna milli tveggja elektróða, "reference" elektróðu og "test" elektróðu, en styrkur vetnisjóna í þeirri lausn, sem mæla skal, breytir spennu "test" elektróðu línulega; þegar þeirri elektróðu er dýft í þessa lausn. Garrels og Christ (1965) fjalla um pH mælingar á þeim grundvelli, sem áhugaverður er fyrir jarðefnafræði.

Það er aðallega tvennt, sem hefur áhrif á sýrustig heits sem kalds grunnvatns, eða jónaskipti við steintegundir í berggrunni og uppleystar veikar sýrur og veikir basar. Hiti hefur síðan áhrif á þetta tvennt, og er áhrifum hans gerð sérstök skil í næsta lið þessa kafla. Þær veiku sýrur, sem skipta máli fyrir áhrif á sýrustig heits vatns hér á landi, vegna styrks þeirra í þessu vatni, eru kísilsýra (H_4SiO_4), kolsýra (H_2CO_3) og brennisteinsvetni (H_2S). Í sumu jarðhitavatni erlendis getur bórsýra (H_3BO_3) og bikarbónat (HCO_3^-) einnig skipt máli. Áhrif brennisteinsvetnis eru hverfandi, nema í háhitavatni. Er það vegna þess, hve styrkur þess er jafnan hár í þessu vatni, en lágur í lághitavatni. Selta lækkar pH, þ.e. hækkar (H^+), en þessi áhrif seltunnar eru afleiðing af jónaskiptajafnvægjum.

Jónaskipti, sem vetnisjónir taka þátt í, eru þannig, að vetnisjónir fara úr lausninni í einhverja steintegund, og um leið losnar einhver jón (katjón) úr þessari steintegund og fer í lausn. Þetta getur auðvitað verið öfugt, þannig að vetnisjónir fari í lausn. Jónaskipti má rita sem jafnvægislíkingu, t.d.



Ekki má skilja þessa líkingu svo, að til sé eitthvað H₂-silíkat, heldur segir jafnan, að í jafnvægi sé ákveðið hlutfall milli Mg⁺⁺ og H⁺ í lausninni og silíkatinu.

Hlutfall Na⁺ og K⁺ í heitu vatni er háð jónaskiptum milli vatns og silíkata eins og feldspata, glimmers og montmórellóníts. Vetnisjónir geta gengið inn í þá staði í kristalgrindinni, sem Na⁺ og K⁺ keppa um, og er H⁺-innihald vatnsins því háð Na⁺- og K⁺-innihaldi þess. Hækkandi styrkur Na⁺ og K⁺ leiðir til hækkandi styrks vetnisjóna (því lækkandi pH, og er þetta ástæðan fyrir því, að selta lækkar sýrustig heits grunnvatns.

Heitt vatn hérlendist hefur jafnan hátt sýrustig (pH), og er það talið stafa af jónaskiptum við Mg-silíkött og gler, en einnig skifta áhrif kísilsýru máli og hin lága selta vatnsins, einkum Na⁺ og K⁺ innihald þess. Það er vitað, að Mg⁺⁺-jónir fara í lausn úr silíkötum, eins og ólívíni, um leið og ólívínið tekur upp vetnisjónir og ummyndast (Luce et al. 1972). Aðeins örlítið þarf að fara af Mg⁺⁺ í lausn til að breyta pH úr 7 í 9, þ.e. (H⁺) úr 10⁻⁷ í 10⁻⁹ mól/lítra. Latur nærri, að það sé 0.5·10⁻⁷ mól Mg⁺⁺ í hvern lítra (1.2·10⁻³ ppm). Ennfremur geta sams konar jónaskipti átt sér stað við gler, en hvort tveggja leiðir til þess að minnka styrk vetnisjóna, þ.e. gera vatnið basískara.

Ekki þykir ástæða til að fjalla hér sérstaklega um framkvæmd pH-mælinga, því að lærdómur þar að lútandi er fremur hluti af gagnasöfnun en túlkun.

Pökkunartilraunir á Reykjum í Mosfellssveit (Jens Tómasson, 1973) sýna, að pH kalda vatnsins, sem dælt er niður, verður mjög hátt (nálægt 10) og nokkru hærri en hins heita vatns, sem fyrir er. Þetta er talið stafa af jónaskiptum við Mg-silíkat og lítils heildarstyrks af uppleystum jónum í kalda vatninu (lágrar "seltu"). Við tiltölulega snögga upphitun á pökkunarvatninu skeður pH-hækkun sem sé hraðar en almenn útskolun úr berginu, sem leiðir til aukinnar seltu vatnsins. Talið er fullvíst, að pökkunarvatnið blandist ekki heita vatninu, sem fyrir er, heldur ýti því til hliðar. Við blöndun ætti pH að lækka eitthvað, eins og kemur fram í kafla 2.3.

2.2 Áhrif hita á sýrustig

Hiti hefur áhrif á sýrustig, þ.e. styrk vetnisjóna í lausn. Þessi áhrif hitans eru þannig, að hann hliðrar til efnajafnvægjum, sem vetnisjónir eru hluti af. Kemur þessi hliðrun fram í breyttum gildum á jafnvægisstuðlum fyrir efnajafnvægin. Þau efnajafnvægi, sem m.a. skipta máli fyrir sýrustig heits og kalds grunnvatns hérlandis, eru:

$$K_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = \frac{(\text{H}^+)(\text{H}_3\text{SiO}_4^-)}{(\text{H}_4\text{SiO}_4)} \quad (1.3)$$

$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{(\text{H}^+)(\text{HCO}_3^-)}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} \quad (2.3)$$

$$K = \frac{(\text{H}^+)^2(\text{Mg-silíkat})}{(\text{H}_2\text{-silíkat})(\text{Mg}^{++})} \quad (2.4)$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(\text{H}^+)(\text{OH}^-)}{(\text{H}_2\text{O})} \quad (2.5)$$

Gildin fyrir jafnvægisstuðlana (K) sem fall af hita er að finna víða í prentuðum heimildum, eins og Sillén og Martell (1964), Helgeson (1969), Ellis og Giggenbach (1971). Það ber ætíð að hafa í huga, að gæði á birtum gildum jafnvægisstuðla eru mismunandi. Ýmsar aðferðir eru til við ákvörðun á gildum þeirra sem fall af hita eins og bein mæling og útreikningur á ΔF_r .

Ef vitað er, hvaða efnajafnvægi ráða breytingum á sýrustigi vatns, má reikna út sýrustigið við hvaða hita sem er, svo fremi sem gildi allra jafnvægisstuðla, sem skipta máli við þennan hita eru þekkt. Ef um er að ræða útreikning á sýrustigi vatns í jafnvægi við gufu, þarf ennfremur að þekkja þá jafnvægisstuðla, sem eru mælikvarði á dreifingu veikra rokgjarnra sýra milli vatns- og gufufasa. Nákvæmni á raungildi útreiknaðs sýrustigs verður aldrei betri en nákvæmni í mælingu eða útreikningi á jafnvægisstuðlum þeim, er skipta máli. Í jarðefnafræðilegum túlkunum, sem byggja á slíkum útreikningum, skyldi maður gera sér grein fyrir því, hve nákvæm gildi jafnvægisstuðlanna eru.

Þegar sýrustig vatns er mælt, má framkvæma mælinguna við mismunandi hita. Þegar mælt er, þarf að tryggja, að elektróða pH-mælisins, viðmiðunarlausn og óþekkt lausn séu öll með sama hitastig. Af þessu leiðir, að fljótlegra er að mæla við sama hita og loft umhverfisins hefur en hærri eða lægri hita, og ennfremur eru mælingar jafnan nákvæmari við þessar mæliaðstæður, því að þá er tryggt, að sami hiti sé á öllu kerfinu. Sé gildi þeirra jafnvægisstuðla við mismunandi hita nákvæmlega þekkt, sem hefur áhrif á sýrustig, má gera ráð fyrir því, að betri niðurstaða fáiast með mælingu við stofuhita, en hærri eða lægri hita í vatninu í sínu rétta umhverfi. Hins vegar er sá kostur við mælingu á staðnum, að ekki þarf að hafa áhyggjur af breytingum á sýrustigi þann tíma, sem sýni er flutt og geymt, áður en mælt er.

Skynsamlegast er talið að mæla sýrustig jöfnum höndum á staðnum og í rannsóknarstofu, en binda sig ekki við aðra hvora tæknina.

Sýrustigsbreytingar heits vatns með hita á bilinu 20-100°C eru miklar, einkum ef vatnið er mjög basískt (pH>9.5 við 20°C) og þá sérlega nálægt 20°C. Slíkar breytingar nema allt að einni pH einingu fyrir ofangreint hitabil.

Dæmi: 80°C heitt vatn í uppsprettu inniheldur 105 ppm SiO₂ og sýrustig vatnsins mældist 9.55 við 20°C, en heildar-karbónat sem CO₂ mældist 18 ppm. Hvert er pH vatnsins við 60°C, 80°C og kísilhita þess?

Hér er gert ráð fyrir, að eingöngu kísilsýra og karbónat hafi áhrif á pH vatnsins. Við höfum

$$K_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = \frac{(\text{H}^+)(\text{H}_3\text{SiO}_4^-)}{(\text{H}_4\text{SiO}_4)} = 10^{-9.42} \quad \text{við } 60^\circ\text{C} \quad (1.3)$$

$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{(\text{H}^+)(\text{H}_2\text{CO}_3^-)}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 10^{-6.32} \quad \text{við } 60^\circ\text{C} \quad (2.3)$$

en gildin á K við þennan hita fást úr myndum 1.5 og 2.1.

Við þessa útreikninga er sú forsenda rétt, að ekvivalent summa anjóna hinna veiku sýra, þ.e. klofin kísilsýra og bíkarbónat breytist ekki, þótt hiti breytist. Ef pH breytist lítillega við hitnun úr 20°C í 60°C, sést af jöfnu 2.3, að hlutfallið (HCO₃⁻)/(H₂CO₃) er nálægt 10^{-6.32}/10^{-9.55}, eða um 1700. Af því sést, að allt karbónatið er í vatninu sem bíkarbónat, og styrkur kolsýru (H₂CO₃) er hverfandi. Af þessari ástæðu hefur jafnvægið H₂CO₃/HCO₃⁻ hverfandi áhrif á sýrustig, þótt hiti breytist. Þá er hentugast að setja inn í jöfnu 1.3 og sjá, hvort það stenz, að pH breyting

er lítil. Við 20°C er 28.5 ppm af kísilsýrunni klofnir og verður svo einnig við 60°C.

$$10^{-9.42} = \frac{(H^+)(0.475 \cdot 10^{-3})}{(1.28 \cdot 10^{-3})} \quad (H^+) = 10^{-8.99}$$

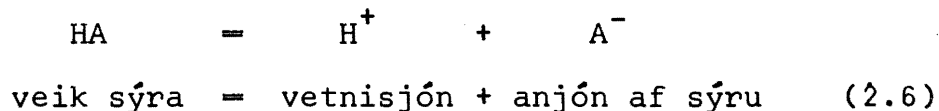
eða $pH = 8.99$

Við þetta pH er hlutfallið $HCO_3^-/H_2CO_3 = 470$, svo að enn er nær allt karbónatið í vatninu sem bikarbónat, og var nálgunin hér að ofan því leyfileg.

Á sama hátt fæst pH 8.70 við 80°C og 8.57 við kísilhitann, sem er 95°C.

2.3 Útreikningar á sýrustigi, þegar heitt vatn blandast köldu

Þegar heitt vatn blandast köldu, ákveðst sýrustig blöndunnar af efnajafnvægjum, eins og áður, - nánar tiltekið jafnvægjum veikra sýra við anjónir sínar og vetnisjónir:



Þegar um er að ræða grunnvatn, kalt eða heitt, koma margar sýrur til greina, sem geta haft áhrif á sýrustig vatnsins, en áhrifin ákveðast fyrst og fremst af styrk sýranna í vatninu og gildi sýrustigsins. Í heitu vatni hér á landi eru það einkum kísilsýra og kolsýra, sem hafa áhrif á sýrustigið og í háhitavatni einnig brennisteinsvetni.

Ef reikna á út sýrustig á blöndu, þarf að þekkja samsetningu heita vatnsins fyrir blöndun, samsetningu kalda vatnsins, sem heita vatnið blandast, og hlutfall þeirra í blöndunni. Í sumum tilfellum er mikilvægt að taka á vandamálinu um blöndun í jarðhitarannsóknum, þar sem blöndunin ein sér leiðir til yfirmettunar á kalsedón og kvars, og hefur sömu leiðis í för með sér lökkun á sýrustigi, sem veldur enn frekari yfirmettun. Verði blöndunin við lárétt streymi í berggrunni, gefur borun aldrei hærri hita en raunverulegan hita blöndunnar, sem getur verið nokkrum tugum gráða lægri en kísilhiti vatnsins. Þessu er þó ekki þannig varið, ef blöndun verður við lóðrétt streymi, því að þá borast gegnum það svæði, sem blöndun verður á, og getur fengizt hiti hærri en kísilhiti í uppsprettum.

Volgar uppsprettur í nágrenni sjóðandi hvera geta hafa orðið til við blöndun, og í slíkum tilfellum er talið skynsamlegt að gefa sér, að samsetning heita vatnshlutans í blöndunni sé eins og í hvernum, og kalda vatnsins hin sama og kalds grunnvatns á svæðinu. Hlutfall heits og kalds vatns í blöndunni má þá finna út frá styrk efnis í henni, sem er miklu hærri (þ.e. styrkurinn) í heita vatninu en því kalda og tekur ekki þátt í efnahvörfum við bergið. Slík efni fyrir íslenskt vatn eru Cl^- og SO_4^{--} . Útreikningur á sýrustigi blöndunnar, þar sem gert er ráð fyrir þekktu hlutfalli heits og kalds vatns í henni og þekktri samsetningu, gefur til kynna, hversu mikla yfirmettun á kalsedón eða kvars lökkun sýrustigsins veldur. Nánar var fjallað um áhrif blöndunar á kísilhita í kafla 1,4.

Við eftirfarandi útreikninga er gert ráð fyrir því, að ekvivalent summa anjóna í blöndunni ákveðist af innihaldi sömu anjóna í heita og kalda vatninu og hlutfalli þeirra í blöndunni, eða:

$$A_1^-(X) + A_1^-(1-X) + A_2^-(X) + A_2^-(1-X)\dots = A_{1b}^- + A_{2b}^- \quad (2.7)$$

Í jöfnu (2.7) táknar A_1^- styrk anjóna af veikju sýrunni 1, A_2^- styrk anjóna af veikju sýrunni 2, X hlut heits vatns í blöndunni og (1-X) því hlut kalda vatns í henni. A_{1b}^- og A_{2b}^- táknar styrk anjóna af sýru 1 og 2 í blöndunni. Gerð var grein fyrir því hér að ofan, hvernig finna má X og gefa sér A_1^- , A_2^- ... í heita og kalda vatninu fyrir blöndun.

Jafna (2.7) stenzst svo lengi sem hverfandi útfelling verður við blöndunina. Verði hins vegar útfelling anjóna veikra sýra við blöndun, eins og karbónats og kísilsýru, verður vinstri hluti jöfnu 2.7 stærri en sá hægri. Talið er ósennilegt frá jarðfræðilegu sjónarmiði, að svo mikil útfelling verði við blöndun, að styrkur anjóna veikju sýranna minnki sem neinu nemur og stenzst þá jafna 2.7.

Þegar A_{1b}^- A_{2b}^- .. hafa verið fundin út frá jöfnu (2.7), þarf að leysa saman jafnvægisjöfnur hinna veikju sýra til að finna (H^+)

$$K_{HA_1} = \frac{(H^+)(A_1^-)}{-(HA_1)} \quad (2.8)$$

$$K_{HA_2} = \frac{(H^+)(A_2^-)}{(HA_2)} \quad \text{o.s.frv.} \quad (2.9)$$

Auðvelt er að finna heildarstyrk hvernar veikrar sýru og anjóna hennar í blöndunni samkvæmt eftirfarandi jöfnu:

$$HA_1 \text{ total} \cdot X + HA_1 \text{ total}^{(1-X)} = HA_{1b} \text{ total} \quad (2.10)$$

og

$$HA_1 \text{ total} = HA_1 + A_1^- \quad (2.11)$$

Síðan er bezt að leysa jöfnur (2.8) og (2.9) með því að setja inn fyrir HA_1 HA_1 total - A_1^- samkvæmt jöfnu (2.11) og eins fyrir A_2^- o.s.frv. Nú eru þrjár óþekktar stærðir í jöfnum 2.8 og 2.9, eða (H^+), (A_1^-) og (A_2^-), en HA_1 total og HA_2 total er mælt. Með hjálp jöfnu (2.7), sem gefur summu gildanna á A_1^- og A_2^- , má leysa dæmið og finna (H^+) blöndunnar.

Dæmi: Heitt og kalt vatn blandast. Heita vatnið er í jafnvægi við kvars við 150°C, en pH þess er 9.50 við 20°C. Það inniheldur 22 ppm heildarkarbonsat sem CO_2 . Kalda vatnið inniheldur 10 ppm SiO_2 , 66 ppm heildarkarbonsat sem CO_2 og hefur pH 7.00 við 20°C. Ef 25% eru af heita vatninu í blöndunni, hvert er pH hennar við 20°C?

1. Vatn við 150°C inniheldur 126 ppm af óklofinni kísilsýru, en að auki af klofinni kísilsýru:

$$\text{Klofin kísilsýra} = \frac{K_{H_4SiO_4}}{(H^+)} \cdot 126 - 126 \quad \text{eða} \quad 47 \text{ ppm}$$

Heildarkísilsýruinnihald vatnsins er því $126+47=173$ ppm.

2. Í blöndunni eru $173 \cdot 0.25 + 10 \cdot 0.75 = 50.7$ ppm af kísilsýru, samanber jöfnu (2.10). Á sama hátt finnst, að heildarkarbonsat blöndunnar er $22 \cdot 0.25 + 66 \cdot 0.75 = 55.0$ ppm.
3. Styrkur klofinnar kísilsýru í kalda vatninu er mjög nálægt 0, en í heita vatninu 47 ppm, eða $0.785 \cdot 10^{-3}$ Mól. Styrkur karbonsats (CO_3^{--}) í heita og kalda vatninu er nálægt 0, en styrkur bíkarbonats í heita vatninu er samkvæmt jöfnu (2.3) mjög nálægt 22 ppm, eða $0.5 \cdot 10^{-3}$ Mól, en í kalda vatninu 54 ppm, eða $1.23 \cdot 10^{-3}$ Mól samkvæmt sömu jöfnu.

4. Ekvivalent summa anjóna veiku sýranna í blöndunni er samkvæmt jöfnu (2.7):

$$0.785 \cdot 10^{-3} \cdot 0.25 + 0 \cdot 10^{-3} \cdot 0.75 + 0.50 \cdot 10^{-3} \cdot 0.25 + 1.23 \cdot 10^{-3} \cdot 0.75 = 1.244 \cdot 10^{-3} \text{ Mól.}$$

5. pH blöndunnar finnst svo, með því að setja inn í jöfnur (2.7), (2.8) og (2.9) og leysa þær saman. Venjulega er minnst vinna að gizka á pH gildið og setja inn í jöfnur (2.8) og (2.9) og fá út styrk anjóna veiku sýranna (A_1^- og A_2^-) og setja þau gildi síðan inn í jöfnu (2.7) og endurtaka þessa ágizkun, unz rétt lausn fæst (iteration).

Gizkum á pH 8.0 við 20°C. Þá fæst, að óklofin kísilsýra er:

$$\text{Óklofin kísilsýra} = \frac{50.7}{\frac{K_{H_4SiO_4}}{(H^+)} + 1} = 50.2 \text{ ppm}$$

Klofin kísilsýra er því $50.7 - 50.2 = 0.5 \text{ ppm} = 0.008 \text{ Mól}$

Á sama hátt fæst, að bikarbónatið í blöndunni er 52.82 ppm eða $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ Mól}$. Ekvivalent summa klofinnar kísilsýru og bikarbónats fyrir pH 8.00 er því 1.208 Mól. Er það heldur lágt gildi, og er pH-gildið því hærra. Gizkum á pH 8.20. Þá fæst ekvivalent summa, sem er $1.225 \cdot 10^{-3} \text{ Mól}$, svo að pH-gildið er enn hærra. Gizkum á pH 8.42. Þá fæst rétt ekvivalent summa, og er það því rétt svar.

2.4 Útreikningur á sýrustigi í djúpvatni á háhitasvæðum út frá samsetningu borholuvatns, gufu og gass

Í heitu vatni, einkum háhitavatni, eru veikar sýrur, sem eru í jafnvægi við rokgjörn efni, en þessar sýrur hafa áhrif

á sýrustig vatnsins. Með rokgjörnu efni er átt við efni, sem leysist upp í vatni, en hefur þó miklu meiri tilhneigingu til að leysast upp í lofttegundum, t.d. gufu. Þau rokgjörnu efni, sem hér um ræðir, eru CO₂ og H₂S. Þegar vatn sýður í borholu, dreifa þessi rokgjörnu efni sér milli vatns og gufu, og eru taldar allar líkur á því, að jafnvægi náist á svipstundu og sé alltaf til staðar í gufuborholum. Þetta jafnvægi má tákna þannig:-

$$A = \frac{n_a^v/n_{H_2O}^v}{n_a^g/n_{H_2O}^g} \quad (2.12)$$

þar sem g táknar gasfasa, v vatnsfasa, a rokgjarnt efni og n styrk. Gildi jafnvægisstuðulsins, A er bæði háð hita og þrýstingi. Gildi á A fyrir CO₂, H₂S og fleiri rokgjörn efni er að finna hjá Ellis (1959), Sillién og Martell (1964) og Helgeson (1969).

Áður en unnt er að reikna út sýrustig djúpvatns, þarf að finna innihald veikra sýra í því, bæði rokgjarnra og órokgjarnra. Eins og rætt er í 3. kafla, er vatni og gufu safnað í sitt hvoru lagi úr gufuborholum. Þegar gufan er kæld niður við söfnunina, þéttist hún, og þá safnast þétt gufa sér og gas að auki. Í vatninu, sem safnað er, eru veikar sýrur, bæði rokgjarnar og órokgjarnar. Í þéttivatninu eru einnig rokgjarnar sýrur, sem voru í djúpvatninu, áður en suða hófst, og einnig inniheldur gasið rokgjörn efni, sem mynda veikar sýrur. Heildarinnihald hverrar rokgjarnrar, veikrar sýru í djúpvatninu og anjóna hennar er fundið með því að leggja saman útkomur úr líkingum (2.13) til (2.15), en nánar er fjallað um þessar líkingar í 3. kafla.

$$A = A_1(1 - X_1) \quad (2.13)$$

$$B = B_1X_1 \quad (2.14)$$

$$C = X_1 \cdot \frac{1 \text{ gas v}/20^\circ\text{C}}{\text{kg þéttivatn} \cdot 24.0} \cdot \frac{\% \text{ gas}}{100} \cdot \text{mól.þungi} \cdot 1000 \quad (2.15)$$

A_1 táknar rokgjarna eða órokgjarna, veika sýru í vatni safnað við þrýstinginn P_1 .

B_1 táknar rokgjarna, veika sýru, uppleysta í þéttivatni, sem var safnað við þrýstinginn P_1 .

C táknar rokgjarna, veika sýru, sem hefur myndað hluta af sérstökum gasfasa við þéttingu gufu meðan á söfnun stóð.

X_1 táknar hluta af gufu í blöndunni, miðað við þunga við þrýstinginn P_1 (sjá jöfnu 0.22). Ef um órokgjarna sýru er að ræða, fæst innihald hennar í djúpvatninu út frá jöfnu (2.13) einni.

Áður en unnt er að reikna út sýrustig djúpvatnsins, þarf auk vitneskju um heildarinnihald veikra sýra í djúpvatninu, vitneskju um kleyfnistuðla þeirra við hita djúpvatnsins og ekvivalent summa anjóna þessara sýra í djúpvatninu. Ekvivalent summa anjóna veiku sýranna í djúpvatninu er sú sama og í vatninu, eftir að suða hefst, að öðru en því sem aukning verður vegna gufutaps við suðuna. Gildir þetta svo lengi sem engin efni falla út úr vatninu. Summa katjóna breytist eins. Ef ekvivalent summa anjónanna tæki nú upp á því að breytast, yrði vatnið hlaðið rafögnum, en slíkt verður ekki. Ekvivalent summa anjóna veiku sýranna í djúpvatninu er því fundin með því að finna innihald þeirra í vatninu, sem safnað er við þrýsting P_1 og margfalda þessa summu með $(1-X_1)$, sbr. jöfnu (2.16).

$$\Sigma A_1^-(1-X_1) = \Sigma A^- \quad (2.16)$$

ΣA_1^- er ekvivalent summa anjóna af öllum veikum sýrum í vatni safnað við þrýstinginn P_1 og X_1 er hluti gufu, miðað við þunga við sama þrýsting, ΣA^- er summa anjóna af veikum sýrum í djúpvatninu.

Til þess að finna þessa summu, þarf að mæla pH og innihald veiku sýranna í vatninu, sem safnað er og reikna síðan, hversu mikill hluti þeirra er klofinn í anjónir út frá mældu pH og gildi viðkomandi kleyfnistuðla. Þær veiku sýrur, sem skipta máli fyrir háhitavatn hér á landi, eru: Kísilsýra (H_4SiO_4), kolsýra (H_2CO_3), brennisteinsvetni (H_2S) og í minna mæli vatn (H_2O), bikarbónat (HCO_3^-), bísúlfíð (HS^-) og bórsýra (H_3BO_3).

Gerum ráð fyrir því, að þær veiku sýrur, sem hafa áhrif á sýrustig djúpvatnsins, séu kísilsýra (H_4SiO_4), kolsýra (H_2CO_3), bikarbónat (HCO_3^-), brennisteinsvetni (H_2S) og bísúlfíð (HS^-). Þá er sýrustigið fundið með því að leysa saman eftirtaldar jöfnur:

$$(H_3SiO_4^-) + (HCO_3^-) + (CO_3^{--}) + (HS^-) + (S^{--}) = C_0(1-X_1) = C_1 \quad (2.17)$$

$$K_{H_2S} = \frac{(H^+)(HS^-)}{(H_2S)} = C_2 \quad (2.18)$$

$$K_{HS^-} = \frac{(H^+)(S^{--})}{(HS^-)} = C_3 \quad (2.19)$$

$$K_{H_2CO_3} = \frac{(H^+)(HCO_3^-)}{(H_2CO_3)} = C_4 \quad (2.3)$$

$$K_{HCO_3^-} = \frac{(H^+)(CO_3^{--})}{(HCO_3^-)} = C_5 \quad (2.20)$$

$$K_{H_4SiO_4} = \frac{(H^+)(H_3SiO_4^-)}{(H_4SiO_4)} = C_6 \quad (1.3)$$

$$(H_2S) + (HS^-) + (S^{--}) = C_7 \quad (2.21)$$

$$(H_2CO_3) + (HCO_3^-) + (CO_3^{--}) = C_8 \quad (2.22)$$

$$(H_4SiO_4) + (H_3SiO_4^-) = C_9 \quad (2.23)$$

Gildin á C_7 , C_8 og C_9 , þ.e. heildarinnihald hinna veiku sýra og anjóna þeirra eru fundin með notkun jafna (2.13), (2.14) og (2.15).

Gildin á C_2 til C_6 við mismunandi hita er að finna á myndum 1.5, 2.1, 2.4, 2.5 og 2.6. C_1 er fundið eins og áður segir. Í viðauka I er leitt út, hvernig þessar jöfnur eru leystar saman, og fæst þar eftirfarandi líking:

$$\frac{C_7(H^+) + C_3C_7}{\frac{1}{C_2}(H^+)^2 + (H^+) + C_3} + \frac{C_8(H^+) + C_5C_8}{\frac{1}{C_4}(H^+)^2 + (H^+) + C_5} + \frac{C_6C_9}{(H^+) + C_6} = C_1 \quad (2.24)$$

Auðveldast er að finna (H^+) í jöfnu (2.24) með iteration, en telja verður nokkuð öruggt, að (H^+) liggi á milli 10^{-5} og 10^{-9} .

2.5 Útreikningur á sýrustigi vatns við mismunandi þrýsting mettaðrar vatnsgufu

Tilgangur þessara reikninga varðar fyrst og fremst rannsóknir á útfellingum kalsíts og kísils í gufuborholum eða leiðslum, sem flytja háhitavatn.

Þegar háhitavatn með samsetningu eins og gerist hér á landi sýður, fara kolsýra og brennisteinsvetni að miklu leyti í gufuna. Skiptir ekki máli, hvort suðan á sér stað í borholu eða berggrunni. Kolsýran og brennisteinsvetnið eru í jafnvægi við bikarbónat og bísúlfíð í vatninu, bæði áður en suða hófst og á eftir. Þessum jafnvægjum er lýst með jöfnum (2.3) og (2.18).

$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{(\text{H}^+)(\text{HCO}_3^-)}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} \quad (2.3)$$

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{(\text{H}^+)(\text{HS}^-)}{(\text{H}_2\text{S})} \quad (2.18)$$

Gildin á $K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ og $K_{\text{H}_2\text{S}}$ eru háð hita, sbr. myndir 2.1 og 2.4.

Sú breyting verður við suðuna, að innihald H_2S og H_2CO_3 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) í vatninu minnkar, og verða því aðrar breytingar að gerast samhliða, ef jafnvægi á að haldast samkvæmt jöfnum (2.3) og (2.18). Til greina kemur, að (HCO_3^-) og (HS^-) minnki að sama skapi og (H_2CO_3) og (H_2S) minnkar við að fara í gufuna, eða þá að (H^+) minnki (pH stækki). Við nánari athugun sést, að (HCO_3^-) og (HS^-) geta ekki minnkað við suðuna. Ekvívalent summa þeirra og annarra anjóna veikra sýra hlýtur þvert á móti að hafa aukizt um $1-X_1$, þegar þrýstingur er P_1 , ef jafnvægi á að haldast milli hleðslna anjóna og katjóna. Þessi aukning verður ekki með öðrum hætti en þeim, að (H^+) hlýtur að minnka við suðuna.

Í djúpvatni á háhitasvæðum er sýrustig alla jafna það lágt, að hverfandi hluti uppleystrar kísilsýru í því er klofinn, og ráða veiku sýrurnar, kolsýra og brennisteinsvetni, mestu um sýrustigið. Við suðuna hækkar sýrustigið þó svo,

að talsverður hluti kísilsýrunnar klofnar, og fer sýrustigið hækkandi eftir því sem meiri gufa myndast við suðu. Þar sem ný veik sýra kemur inn í dæmið við suðuna, er ekki auðvelt að spá um bíkARBÓnat (HCO_3^-) og bísúlfíð (HS^-) innihald vatnsins við mismunandi þrýsting, með því að margfalda með $(1-X_1)$, heldur koma til tiltölulega flóknir útreikningar.

Þessum útreikningum svipar mjög til útreikninganna hér að framan fyrir sýrustig (H^+) djúpvatns. Eins og áður, er nauðsynlegt að þekkja gildin á C_1 til C_6 og C_9 (jöfnur 2.17, 2.18, 2.19, 2.3, 2.20, 1.3 og 2.23). Í stað C_7 og C_8 (jöfnur 2.21 og 2.22) koma aðrar jöfnur, sem taka tillit til þess, að hluti hinna veiku sýra er í gufufasa, en hluti í vatnsfasa, nefnilega:-

$$[(\text{H}_2\text{S}) + (\text{HS}^-) + (\text{S}^{--})](1-X) + (\text{H}_2\text{S})X = C_7 \quad (2.25)$$

$$\text{eða } (\text{H}_2\text{S}) + (\text{HS}^-) + (\text{S}^{--}) + \text{H}_2\text{S} \frac{X}{1-X} = \frac{C_7}{1-X} = \bar{C}_7 \quad (2.25a)$$

$$\text{og } [(\text{H}_2\text{CO}_3) + (\text{HCO}_3^-) + (\text{CO}_3^{--})](1-X) + (\text{CO}_2)X = C_8 \quad (2.26)$$

$$\text{eða } (\text{H}_2\text{CO}_3) + (\text{HCO}_3^-) + (\text{CO}_3^{--}) + (\text{CO}_2) \frac{X}{1-X} = \frac{C_8}{1-X} = \bar{C}_8 \quad (2.26a)$$

Hér er $\text{CO}_2 = \text{H}_2\text{CO}_3$.

Út frá jöfnum (2.25) og (2.26) er ekki unnt að sjá, hversu mikill hluti H_2S og H_2CO_3 er í vatninu annars vegar og gufunni hins vegar, en eftirfarandi líkingar segja til um það samband:

$$A_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{v}}/n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{v}}}{n_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{g}}/n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{g}}} \approx \frac{X_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{l}}}{X_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{v}}} \quad (2.27)$$

og

$$A_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}^{\text{v}}/n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{v}}}{n_{\text{CO}_2}^{\text{g}}/n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{g}}} \approx \frac{X_{\text{CO}_2}^{\text{l}}}{X_{\text{CO}_2}^{\text{v}}} \quad (2.28)$$

Gildin á A_{CO_2} og $A_{\text{H}_2\text{S}}$ eru háð hita, eins og sést af mynd 2.3.

Gildið á (H^+) í vatni, sem er í jafnvægi við mettaða vatnsgufu, fæst svo með því að leysa saman eftirtaldar 11 jöfnur: (2.17, 2.18, 2.19, 2.3, 2.20, 1.3, 2.23, 2.25, 2.26, 2.27 og 2.28). Í viðauka I er leitt út, hvernig þessar jöfnur eru leystar saman, og fæst þar eftirfarandi líking:

$$\frac{a_1(\text{H}^+) + a_2}{a_3(\text{H}^+)^2 + (\text{H}^+) + C_3} + \frac{b_1(\text{H}^+) + b_2}{b_3(\text{H}^+)^2 + (\text{H}^+) + C_5} +$$

$$\frac{C_2}{(\text{H}^+) + C_6} = d \quad (2.29)$$

$$a_1 = \frac{C_7}{(1-X_1)}$$

$$a_2 = \frac{C_7}{(1-X_1)} \cdot C_3$$

$$a_3 = \left(1 + \frac{X_1}{(1-X_1)} \cdot \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{g}}}{n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{v}} A_{\text{H}_2\text{S}}}\right) \frac{1}{C_2}$$

$$b_1 = \frac{C_8}{(1-X_1)}$$

$$b_2 = \frac{C_8}{(1-X_1)} \cdot C_5$$

$$b_3 = \left(1 + \frac{X_1}{(1-X_1)} \cdot \frac{n_{CO_2}^g}{n_{CO_2}^v A_{CO_2}}\right) \frac{1}{C_4}$$

$$C_2 = \frac{C_9}{(1-X_1)} \cdot C_6$$

$$d = \frac{C_1}{(1-X_1)}$$

Eins og áður, er auðveldast að finna (H^+) úr jöfnu (2.29) með iteration, en allar líkur eru á, að (H^+) sé milli 10^{-6} og 10^{-10} .

3. ÚTREIKNINGUR Á SAMSETNINGU DJÚPVATNS Í GUFUBORHOLUM

3.1 Söfnun sýna og útreikningur á varmainnihaldi

Við söfnun sýna úr gufuborholum eru jafnan notaðar litlar skiljur af þeirri gerð, sem sýnd er á mynd 3.1. Þessar skiljur byggja á því, að gufan safnast efst í hana, en vatnið neðst vegna eðlisþungamunar. Það þarf ætíð að hafa það í huga við söfnun úr gufuborholum, að tveir fasar, vatn og gufa, eru í leiðslunni, sem safnað er úr, og það er háð ytri aðstæðum, hvernig þessir fasar blandast saman.

Ennfremur breytist hlutfall fasanna, miðað við þunga, þegar þrýstingur breytist. Um suðu í borholum var fjallað í kafla 0.4. Í skýrslu til Orkustofnunar eftir Sveinbjörn Björnsson og Sigurð Benediktsson (1968) er fjallað ítarlega um flæði eða streymisgerð í gufuborholum og útstreymisæð þeirra. Gerð streymisins fer mjög eftir hlutfalli vatns og gufu, en þetta hlutfall er aftur háð innstreymishita í borholuna og þrýstingi í útstreymisæðinni. Eins og fram kemur í ofan nefndri skýrslu, er almennt talið, að greina megi rennslisgerð vatns-gufublöndunar í eftirfarandi 5 flokka:

- 1) Bólustreymi. Gufan myndar bólur í vatninu.
- 2) Lagstreymi. Í láréttum útstreymisæðum leggst lag af vatni á botn pípunnar, en gufa streymir yfir.
- 3) Bylgjustreymi. Vatn kemur í bylgjum og fyllir þversnið pípunnar, en þess á milli streymir gufa.
- 4) Kápastreymi. Vatnið myndar kápu innan á pípunni um gufustrauminn, sem þó flytur nokkuð af vatnsdropum.
- 5) Dropastreymi. Vatn er eingöngu í dropum, sem berast með gufu.

Við söfnun er nauðsynlegt að hafa það í huga, að gerð streymis getur breytzt, ef blandan fer í gegnum þrengingar og beygjur.

Um staðsetningu söfnunarskilju frá ventlum og enda útstreymisæðar vitnast í skýrslu Sveinbjörns Björnssonar og Sigurðar Benediktssonar (1968).

Fyrir söfnun á marktæku (representative) sýni er bezt, að hlutfall gufu og vatns, sem streymir inn í skiljuna, sé hið sama og í útstreymisæðinni, þar sem skiljan er tengd við hana, þ.e. samsvari þeim þrýstingi, sem þar er, og innstreymishita vatnsins í borholuna. Þá er ekki hætt á, að annaðhvort vatn eða gufa fylli skiljuna, meðan á söfnun stendur. Annars er nægilegt við söfnunina, að ofanefnd samsvörun gildi, svo fremi sem vatn og gufa eru í varmafræðilegu jafnvægi við innstreymið í skiljuna, þó svo að hlutfall vatns og gufu sé ekki það, sem ákveðst af varmainnihaldi blöndunnar og þrýstingi við innstreymið á skiljuna.

Telja má fullvíst, að unnt sé að safna marktæku sýni úr borholu, þar sem dropastreymi eða bylgjustreymi er í útstreymisæðinni. Aftur á móti getur verið örðugt að safna marktækum sýnum, ef um kápustreymi er að ræða, og þó sér í lagi lagstreymi. Bólustreymi skiptir varla máli fyrir gufuborholur, þar sem langmestur hluti rúmmálsins í útstreymisæðum slíkra hola er gufa.

Eftir að skiljan hefur verið skrúfuð á útstreymisæðina, skal hafa hana fullopna í u.þ.b. 10 mínútur, til þess að hún hreinsist. Síðan er skrúfað fyrir skiljuna og tekinn aflestur af þrýstimælinum, sem er efst á henni. Athugum fyrst, þegar vatni er safnað. Tveir neðstu kranar skiljunnar eru fullopnaðir (raunar er nóg að hafa annan kranann opinn). Síðan er vatnskraninn opnaður örlítið og gufukraninn það mikið, að tryggilegt sé, að gufan sé vel blaut. Auðvelt er að prófa, hvort gufan sé blaut, með því að stinga hendinni í strauminn. Ennfremur verður bunan jafnbreið nokkra fjarlægð frá stútnum, ef gufan er mjög blaut. Þurr gufa er aftur á móti vart sjáanleg rétt við stútinn

og lögun bununnar frá stútnum eins og skúfur eða keila. Gæta verður þess vandlega, að þrýstingurinn falli sem minnst, þegar skiljan er opnuð, miðað við þrýstinginn, þegar hún var lokuð. Eðlilega verður þrýstingsfallið alltaf eitthvað, en ætti ekki að vera meira en 0.1 kp/cm^2 . Ef þrýstingsfall verður sem einhverju nemur, verður suða í skiljunni og hætta á, að hún vinni ekki sem skildi við aðskilnað gufu- og vatnsfasanna, sem inn í hana streyma. Af þessum ástæðum verður rennsli alltaf fremur hægt í gegnum skiljuna og veldur því, að söfnun er heldur tímafrek. Ástæðan fyrir því, að gufan er höfð blaut við söfnun vatns er sú, að þá er tryggt, að ekki kemur gufa með vatninu, sem safna skal. Að gufan sé blaut, þýðir, að rennsli út um vatnsstút skiljunnar er svo takmarkað með krananum, að stúturinn tekur ekki við öllu því vatni, sem kemur inn í skiljuna. Aftur á móti er gufustúturinn það mikið opinn, að hann tekur við meiri gufu en kemur inn í skiljuna. Við þessar aðstæður er skiljan að mestu fyllt af vatni (sjá mynd 3.1). Þegar skiljan hefur verið stillt, er slöngu smeygt upp á vatnsstútinn og hún fest með hosuklemmu, en í hinn endann er slangan tengd við kælispíral. Áður en slangan er tengd við, er gott að ganga úr skugga um, að kælingin sé í lagi. Þá skal láta rennsli kælivatnsins vera öfugt við rennsli vatnsins úr skiljunni, svo að kæling verði sem bezt. Við venjulegar aðstæður (kælivatn rennur úr turni í 1 m hæð) á að nást kæling á holuvatninu niður í u.þ.b. 30°C . Gott er að láta holuvatnið blása nokkra stund gegnum slönguna og kælispíralinn, áður en kælivatnið er sett á. Þá sýður vatnið og hreinsar slöngu og spíral vel. Eftir að sýninu hefur verið safnað, er fyrst lokað fyrir skiljuna, hún aftengd og loks skrúfað fyrir kælivatnið. Þá skal það að lokum nefnt, að gamlir kranar á skiljum geta hreyfzt við titring á útstreymisæðinni, sem skiljan er skrúfuð við og öll stilling því farið úr skorðum. Ofan á útstreymisæðinni við skiljuna er þrýstimælir, og aflestur af honum gefur

söfnunarþrýstinginn, enda sá sami og í skiljunni, ef þrýstifall í henni er hverfandi, en svo þarf að vera. Nauðsynlegt er að kvarða þennan þrýstimæli eftir hverja notkun eða hvern dag.

Athugum næst söfnun á gufu (þéttivatni) og gasi. Eins og áður, ber að varast það, að þrýstingur falli, sem neinu nemur í skiljunni. Fyrst er slangan frá kælisþíralnum tengd við annan af neðstu krönnunum á skiljunni og kraninn hafður lokaður. Hinn kraninn er fulloppnaður, en vatns- og gufukrönnunum er lokað. Þá er vatnskraninn opnaður örlítið aftur og síðan gufukraninn og hann stilltur, unz fengizt hefur þurr gufa út um opna neðsta stútinn. Ef gufan er blaut, þarf að herða aðeins að krananum. Við söfnun gufu og gass er skiljan því þannig stillt, að tiltölulega lítið vatn er í henni, og gufa kemur með vatninu gegnum vatnskranann. Eftir að þurr gufa hefur fengizt, er neðsti kraninn, sem slangan er tengd við, fulloppnaður, en hinum, sem gufan streymdi út um, lokað. Gufan er síðan látin streyma nokkra stund gegnum slönguna og kælisþíralinn til að hreinsa hvort tveggja, en þá er kælivatnið sett á. Við kælinguna þéttist gufan, en ekki aðrar gastegundir, eins og CO_2 , H_2S og H_2 , sem fylgja gufunni. Koma því tveir fassar, þéttivatn og gas, út úr kælisþíralnum. Þéttivatninu skal safna á gastúbu, sem sett er upp á slöngu, sem tengd er kælisþíralnum. Þegar gasi er safnað, skal gastúba fyrst fyllt af þéttivatni, henni snúið við, og gasið látið reka vatnið út. Gera má ráð fyrir, að þéttivatnið sé í jafnvægi við gasið, og breytist samsetning gassins því ekki við þessa söfnunaraðferð, en slíkt gæti skeð, ef holuvatn, yfirborðsvatn eða annað vatn væri fyrst sett í túbuna til að losna við andrúmsloftið úr henni. Loks er nauðsynlegt að mæla það rúmmál þéttivatns, sem kemur með hverjum lítra gass og hita þéttivatnsins. Er þá gert ráð fyrir, að hiti þéttivatnsins sé sá sami og gassins. Þegar hiti

gassins er þekktur, má auðveldlega finna, hversu mörg mól eru í rúmmálseiningu. Rúmmál þéttivatnsins er mælt á eftirfarandi hátt:

Þéttivatnið er látið renna í flösku um leið og gasið rekur það út úr túbunni. Þegar túbun er full, hefur safnast þéttivatn í flöskuna, sem samsvarar því, er kom með gasinu og að auki rúmmáli gastúbunnar. Kæling á þéttivatni og gasi getur verið a.m.k. jafngóð og á holuvatni, eða 30°C. Til þess að þurr gufa fáiast, þarf jafnan að vera dræmt rennsli í gegnum skiljuna, og er söfnun því fremur tímafrek, en kæling að sama skapi góð. Nauðsynlegt er að fá góða kælingu, ef góð gassýni eiga að nást. Sé gasinu safnað heitu, skapar síðari kæling við geymslu undirþrýsting í túbunni, og er þá aukin hættu á því, að andrúmsloft komist inn í hana.

Ekki er óhætt að treysta því, að þéttivatn, sem safnað er, sé hrein gufa, heldur getur eitthvað holuvatn alltaf borizt með gufunni sem dropar. Með því að mæla styrk einhvers órokgjarns efnis í þéttivatninu, má finna, hversu mikill hluti af því er holuvatn og hversu mikill hluti gufa. Eðlilega þarf að þekkja styrk þessa efnis í holuvatninu við sama þrýsting og gufunni er safnað við. Ef holuvatnið er salt, er bezt að nota klóríð, annars natríum.

Leiðrétting fyrir íblöndun holuvatns í gufu er skýrð með eftirfarandi dæmi: Styrkur órokgjarna efnisins í holuvatninu er A_0 , en í þéttivatninu A_1 . Þá er hluti holuvatns í þéttivatninu $\frac{A_1}{A_0}$ og hluti gufu því

$$1 - \frac{A_1}{A_0} \quad (3.1)$$

Tilgangurinn með því að gera sér grein fyrir, hvort þéttivatnið sé blandað holuvatni, er tvíþættur. Í fyrsta lagi þarf að leiðrétta mælt þéttivatn, sem kemur með rúmmáls-
einingu af gasi, en þá fást réttar upplýsingar um hlutfall
gufu og gass við söfnunarþrýstinginn. Í öðru lagi þarf
að leiðrétta fyrir styrk rokgjarnra efna, sem fara í þétti-
vatnið, þegar gufan þéttist og eru ekki ætluð úr holu-
vatninu. Þessi rokgjörnu efni eru total CO₂ og total H₂S,
og gerir það leiðréttinguna heldur flóknari, að styrkur
þessara efna í holuvatninu er talsverður. Við þessa leið-
réttingu er hluti þéttivatns fyrst fundinn, og þar á
eftir er styrkur rokgjarnra efna ætluð úr gufunni, reiknaður
út frá eftirfarandi líkingu:

$$A_v \left(\frac{A_1}{A_0} \right) + A_g \left(1 - \frac{A_1}{A_0} \right) = A_p \quad (3.2)$$

A_v er styrkur rokgjarna efnisins A í holuvatninu, sem er mældur, A_g er styrkur rokgjarna efnisins A gufunni, en það er stærðin, sem finna skal. A_p er svo styrkur rokgjarna efnisins í þéttivatninu, aftur mælt gildi.

Ekki skal fjallað ítarlega um mælingar á varmainnihaldi vatns- og gufublöndu í borholum, heldur er vitnað í Sveinbjörn Björnsson og Sigurð Benediktsson (1968). Til eru margar aðferðir til mælinga á varmainnihaldi, en þær, sem mest hafa verið notaðar hérlendis á rannsóknarborholur hin síðustu ár, er svonefnd gasaöferð, og varmainnihald fundið út frá kísilhita. Um kísilhita er fjallað sérstaklega í 1. kafla þessarar skýrslu. Gasaöferðin er útskýrð í fyrrnefndri skýrslu.

Vissulega má fá hugmynd um varmainnihald gufuborhola með beinni hitamælingu. Slík mæling gefur nákvæma niðurstöðu, meðan vatn kemur inn í holuna úr aðeins einni æð. Aftur

á móti er bein hitamæling gagnslítil, ef inn í holuna streymir misheitt vatn úr mörgum æðum. Varmainnihald fundið út frá kísilhita er nokkuð nærri lagi, þó svo að misheitar æðar gefi vatn inn í holuna, ef hitabilið er ca. 220-270°C. Þetta er vegna þess að á þessu hitabili er uppleysanleikaferill kvars nálægt því að vera bein lína. Nákvæmni í mælingu á að vera ±3 kkal/kg. Kísilhitaaðferðin er ekki mjög nákvæm, ef vatn á hitabilinu 250-300°C kemur inn í holuna og fer nákvæmnin versnandi með vaxandi hita.

Varmainnihald er fundið út frá kísilhita á eftirfarandi hátt: Fyrst er kísilinnihald vatnsins mælt, sem safnað er við þrýstinginn P_1 . Síðan er reiknað, hversu mikið kísillinn eykst við suðu frá söfnunarþrýstingnum niður í 1 loftþyngd (P_3 , hiti 100°C), og er það gert með því að leysa jöfnur (3.3) og (3.4).

$$h_1 = h_3 + X_3 L_3 \quad (3.3)$$

$$\frac{\text{SiO}_2 P_1}{1 - X_3} = \text{SiO}_2 P_3 \quad (3.4)$$

Í jöfnu (3.3) táknar h_1 varmainnihald vatnsins við þrýstinginn P_1 , en þetta varmainnihald fæst úr gufutöflum út frá hinum mælda þrýstingi, P_1 . h_3 er varmainnihald vatnsins við P_3 (100°C) og L_3 uppgufunarvarmi við sama þrýsting. X_3 er sá hluti gufu, sem hefur myndast við suðu frá þrýstingnum P_1 í P_3 . Í jöfnu (3.4) táknar $\text{SiO}_2 P_1$ kísilinnihald í vatninu við þrýstinginn P_1 og $\text{SiO}_2 P_3$ kísilinnihald við þrýstinginn P_3 . Á mynd 1.6 er sýndur ferill, sem sýnir kísilinnihald vatns, sem var í jafnvægi við kvars, en hefur soðið niður í 100°C. Með því að sjá, hvaða hita kísilinnihald vatnsins ($\text{SiO}_2 P_3$) úr jöfnu (3.4) samsvarar, fæst kísilhitinn. Varmainnihald, sem samsvarar þessum hita,

fæst úr gufutöflum (sjá mynd 3.2).

Jafna (3.3) er ekki alveg rétt, heldur fengin með nálgun, á líkingu (0.22)

$$h_0 = h_1 + X_1 L_1 = h_2 + X_2 L_2 \quad \text{og} \quad (0.22)$$

$$h_1 = h_2 + X_2 L_2 - X_1 L_1 \quad (0.22a)$$

Ef h_2 er varmainnihald við 100°C og L_2 þá uppgufunarvarmi við sama hita, er $h_3 = h_2$ og $L_3 = L_2$, sjá jöfnur (3.3) og (0.22a) $X_3 = X_2 - X_1$, þ.e.a.s. gufutap frá þrýstingnum P_1 í P_2 . Ef L_2 er u.þ.b. jafnt og L_1 fæst út frá líkingu (0.22a)

$$h_1 = h_2 + (X_2 - X_1) L_2 \quad \text{eða}$$

$$h_1 = h_3 + X_3 L_3$$

Uppgufunarvarmi breytist nokkuð með þrýstingi. Venjulega er P_1 (söfnunarþrýstingur) ekki hærri en 12-13 ata, og veldur skekkja af nálgun í jöfnu (3.3) við þennan þrýsting u.þ.b. 1.3% af lágu gildi á $\text{SiO}_2 P_3$ í jöfnu (3.4). Eftir því sem P_1 lækkar, fer þessi skekkja minnkandi, en er þó upp undir 1% við 3 ata. Skekkjan er óháð innstreymishita. Á hitabilinu $220-290^\circ\text{C}$ veldur nálgunin í jöfnu (3.3) u.þ.b. 1°C skekkju í áætlun á kísilhita, en hækkar við lægri hita og er nálægt 1.5°C við 200°C . Þessi skekkja er óveruleg og nálgunin fyllilega réttmæt.

Tafla 3.1 Skekkja í SiO_2P_3 vegna nálgunar
($L_2 = L_1$) í líkingu (3.3)

<u>Skekkja, % (SiO_2 ppm)</u>	<u>Söfn. þrýst. ata</u>
-1.24	12.5
-1.17	10.0
-1.17	7.5
-1.10	5.0
-0.75	2.5
-0.27	1.5
0.00	1.0

3.2 Innihald órokgjarnra efna

Þegar varmainnihald vatns- og gufublöndunnar er fengið, er auðvelt að reikna út innihald (styrk) órokgjarnra efna í djúpvatninu, eftir að innihald þeirra hefur verið mælt í vatninu við söfnunarþrýstinginn P_1 . Raunar er auðvelt að finna styrk órokgjörnu efnanna við hvaða þrýsting sem er, en ekki bara djúpvatnið. Við útreikningana er gert ráð fyrir innrænni suðu, þ.e. vatnið kólnar sem samsvarar þeirri orku, er fer í gufumyndunina (uppgufunarvarminn). Eftirfarandi líking gildir fyrir innræna suðu:

$$h_0 = h_1 + X_1L_1 = h_2 + X_2L_2 \quad (0.22)$$

þar sem h_0 táknar varmainnihald djúpvatnsins, áður en suða hófst, en h_1 varmainnihald vatns við þrýstinginn P_1 , X_1 hluta gufu og L_1 uppgufunarvarma við sama þrýsting. Samsvarandi gildir fyrir þrýstinginn P_2 .

Dæmi:

Styrkur Cl^- við $P_1 = 7.5$ ata mældist 38.0 ppm. Hver er styrkur Cl^- við 100°C og í djúpvatninu, ef innstreymishiti er 260°C ?

Varmainnihald vatns í jafnvægi í gufu við 7.5 ata er 168.5 kkal/kg samkvæmt gufutöflum. Varmainnihald vatns við 260°C er 270.9 kkal/kg. Uppgufunarvarmi við 7.5 ata er 491.1 kkal/kg

$$h_0 = h_1 + X_1 L_1 \quad (0.22)$$

$$270.9 = 168.5 + X_1 491.1$$

$$X_1 = \frac{270.9 - 168.5}{491.1} = 0.208$$

$$\text{Cl}^- \text{ í djúpvatni} = 38.0 (1 - 0.208) = 30.1 \text{ ppm}$$

$$270.9 = 100.1 + X_2 538.7$$

$$X_2 = \frac{270.9 - 100.2}{538.7} = 0.317$$

$$\text{Cl}^- \text{ við } 100^\circ\text{C} = \frac{30.1}{1 - 0.317} = 44.1 \text{ ppm}$$

3.3 Innihald rokgjarnra efna

Þegar finna skal innihald rokgjarnra efna í djúpvatni, þarf að taka tillit til þess, að þessi rokgjörnu efni dreifa sér milli vatns og gufu eftir ákveðnum jafnvægjum, en fjallað verður um þau jafnvægi í næsta lið þessa kafla. Er því nauðsynlegt að mæla hvert þessara rokgjörnu efna í

vatninu, sem safnað er við þekktan þrýsting, svo og þétti-
vatninu og gasinu, en talsverður hluti af hinum rokgjörnu
efnum leysast upp í þéttivatninu, þegar gufan er kæld við
söfnunina. Innihald ákveðins rokgjarns efnis er svo
fundið með því að margfalda mældan styrk í vatni og þétti-
vatni með hlutfalli þeirra í blöndunni. Sama þarf að gera
við gasið og margfalda auk þess með lítrum (þ.e. mólum)
gass með hverju kg af þéttivatni og leggja allt saman
(sjá jöfnur 2.13, 2.14 og 2.15). Þau rokgjörnu efni, sem
fyrst og fremst skipta máli fyrir háhitavatn hér á landi,
eru brennisteinsvetni og kolsýra, en ammóníak getur
einnig verið áhugavert, þótt það hafi lítt verið mælt í
þessu vatni.

Dæmi: Vatni, þéttivatni og gasi er safnað við 7.5 ata.
Innstreymishiti í borholu er 260°C. Heildarkarbónat í
vatninu mældist 16 ppm CO₂, í þéttivatninu 400 ppm CO₂
og 40% af gasinu var CO₂, en með hverju kg þéttivatns kom
1 l af gasi við 20°C. Hvert er heildarkarbónat-innihald
djúpvatnsins?

Varmainnihald 260°C heits vatns er 270.9 kkal/kg og varma-
innihald vatnsins við söfnunarþrýstinginn er 168.5 kkal/kg.
Þessar upplýsingar fást úr gufutöflum.

$$h_0 = h_1 + X_1 L_1$$

$$270.9 = 169.5 + X_1 491.1$$

$$X_1 = \frac{270.9 - 168.5}{491.1} = 0.208 \text{ (hluti gufu í blöndu)}$$

$$(1 - X_1) = 0.792 \text{ er því hluti vatnsins í blöndunni.}$$

Það CO₂, sem upphaflega var í djúpvatninu, hefur skipt
sér þannig milli vatns, þéttivatns og gass:

$$\text{vatn } 16(1 - X_1) = 12.7 \text{ ppm CO}_2$$

$$\text{þéttivatn } 400 \cdot X_1 = 83.2 \text{ ppm CO}_2$$

$$\text{gas } \frac{40}{100} X_1 \frac{1}{24.0} 44 \cdot 1000 = 152.5 \text{ ppm CO}_2$$

Heildarkarboñat í djúpvatninu er því $12.7 + 83.2 + 152.5 = 248.4$ ppm CO₂.

Við útreikninginn á CO₂-hlutanum í gasinu er fyrsti liðurinn (40/100) hundraðshluti CO₂ af öllu gasinu, þriðji liðurinn (1/24.0·44) breytir því rúmmáli gass (1 l), sem kemur með 1 kg af þéttivatni í grömm og 1000-liðurinn breytir síðan grömmum/kg í mg/kg, eða ppm CO₂.

Þær tölur, sem valdar voru í dæminu að ofan, eru svipaðar þeim, sem mælast í borholum í Námafjalli og á Nesjavöllum, og sýna þær, hvernig búast má við, að CO₂ dreifist milli vatns, þéttivatns og gass. Svipað er að segja um H₂S, nema hvað tiltölulega hærri hluti helzt í vatninu, miðað við CO₂.

Ef gasinu og þéttivatninu væri safnað við annan hita en 20°C, er að sjálfsögðu nauðsynlegt að reikna rúmmál 1 móls af gasi við þann hita. Við 20°C tekur 1 mól af gasi 24.0 lítra.

3.4 Dreifing rokgjarnra efna milli vatns og gufu við mismunandi þrýsting

Rokgjörn efni eru þau efni nefnd, sem hafa meiri tilhneigingu til að leysast upp í lofttegundum en vökvum, hér gufu fremur en vatni. Þessi efni hafa stundum verið kölluð reikul efni. (Enska orðið er volatile compounds eða aðeins volatiles.)

Dreifingarhlutfall rokgjarnra efna milli vatns og gufu er almennt táknað með eftirfarandi líkingu:

$$A = \frac{n_a^v/n_{H_2O}^v}{n_a^g/n_{H_2O}^g} \quad (2.12)$$

$n_{H_2O}^g$ og $n_{H_2O}^v$ tákna fjölda móla (m) vatns í gufu og vatnsfasa og n_a^v og n_a^g á sama hátt fjölda móla af rokgjarna efninu (a), sem leysist upp í gufu annars vegar og vatni hins vegar (sjá Ellis 1959).

Þau rokgjörnu efni, sem fyrst og fremst skipta máli fyrir heitt vatn, eru kolsýra (CO_2), brennisteinsvetni (H_2S), ammóníak (NH_3), vetni (H_2) og köfnunarefni (N_2). Ekki þarf að fjalla sérstaklega um vetni og köfnunarefni. Uppleýsanleiki þeirra er hverfandi í vatni, miðað við gufu. Hin þrjú efnin eru áhugaverðari að því leyti, að þau eru talsvert uppleýsanleg í vatni, miðað við gufu, og öll eru veikir basar eða sýrur, og veldur flutningur þeirra úr vatni í gufu, sem stafar af suðu, þess vegna breytingum á sýrustigi vatnsins. Núverandi vitneskja bendir til þess, að styrkur ammóníaks sé það lágur í háhitavatni hér á landi, að áhrif þessara efna séu lítil eða hverfandi á breytingar á sýrustigi vatns við suðu. Áhrif kolsýru og brennisteinsvetnis skipta þeim mun meira máli.

Gildið á A (dreifihlutfallsstuðullinn) er háð hita og gildi fyrir A_{CO_2} og A_{H_2S} er að finna hjá Ellis (1959) og Helgeson (1969) (mynd 2.3). Þá skal þess einnig getið, að selta minnkar uppleýsanleika gastegunda í vatni, en vaxandi þrýstingur vinnur á móti seltunni, og þyrfti að taka tillit til þess við útreikninga, sem dreifihlutfallsstuðullinn kemur inn í. Aðeins er fjallað um leýsanleika gastegunda í söltum vatnslausnum af Ellis (1959).

Eins og sést af mynd 2.3, minnkar A_{CO_2} og A_{H_2S} með fallandi hita. Þetta þýðir, að CO_2 og H_2S fara minnkandi í vatninu, eftir því sem suða heldur áfram að lægri þrýstingi og hita. Að sama skapi vex pH vatnsins nokkuð. Af þessum ástæðum er CO_2 og H_2S innihald vatns safnað við $100^\circ C$ eða 1 loftþyngd nokkru lægra en í vatni safnað úr skilju við hærri þrýsting. Á hinn bóginn er pH heldur herra í vatni safnað við 1 loftþyngd en hærri þrýsting.

Útreikningar, þar sem dreifihlutfallsstuðlar koma inn í, skipta fyrst og fremst máli, þegar reikna skal sýrustig vatns, sem er í jafnvægi við mettaða vatnsgufu við mismunandi þrýsting.

Svo að unnt sé að segja sem nákvæmast fyrir um útfellingu kísils í borholum, þarf að þekkja sýrustig vatnsins í jafnvægi við mettaða vatnsgufu sem fall af hita (og þrýstingi). Til þess að segja fyrir um kalsítútfellingar, skiptir það mestu máli, hversu nákvæmlega er unnt að reikna ofangreint samband sýrustigs og hita. Sérstaklega var fjallað um þessa sýrustigsútreikninga í kafla 2.5.

4. HEGÐUN NOKKURRA JÓNA Í LAUSN, SEM
MYNDA SÖLT VIÐ ÚTFELLINGU

Heitt vatn er jafnan mettað af kalsíti (CaCO_3), stundum af anhýdríti (CaSO_4) og einstöku sinnum flúoríti (CaF_2). Þegar mettun er til staðar, takmarkar uppleysanleiki þessara salta styrk, eða öllu heldur virkni Ca^{++} , CO_3^{--} , SO_4^{--} og F^- í vatninu, á þann hátt sem jöfnurnar að neðan gefa til kynna:

$$K_{\text{CaCO}_3} = (\text{Ca}^{++})(\text{CO}_3^{--}) \quad (4.1)$$

$$K_{\text{CaSO}_4} = (\text{Ca}^{++})(\text{SO}_4^{--}) \quad (4.2)$$

$$K_{\text{CaF}_2} = (\text{Ca}^{++})(\text{F}^-)^2 \quad (4.3)$$

Gildi jafnvægisstuðlanna er háð hita, eins og sést af myndum 4.1 til 4.3, og minnkar uppleysanleikinn með hita. Anhýdrít er leysanlegast, en kalsít torleysanlegast, nema við lágan hita, þegar leysanleiki þess er svipaður og flúoríts.

Ca^{++} í heitu vatni hérlendis er komið úr feldspötum, pýroxeni eða gleri við útskolun og ummyndun þessara steintegunda. Í sumu söltu vatni getur hluti Ca^{++} verið ættaður úr sjó. CO_3^{--} er komið að nokkru úr andrúmsloftinu, en að nokkru við útskolun úr berginu, en í berginu mun kolefni að mestu bundið sem kolsýra (CO_2). Súlfat er líklega að mestu útskolað úr feldspötum, þar sem SO_4^{--} staðgengur fyrir SiO_4 í kristalgrindinni, en vera má, að nokkur hluti súlfatsins sé til orðinn við oxun á súlfíði, og getur súlfíðið hafa skolazt úr berginu, þá fyrst og fremst við uppleysingu á brennisteinskís. Talið er líklegt, að flúor sé ekki bundið í kristöllum

í basísku og súru gosefni, heldur liggur utan á þeim bundið í auðleyt sölt, og ætti því að vera auðvelt að skola flúorinu úr berginu samfara ummyndun þess. Skortur er á upplýsingum varðandi bindingu flúors í gosbergi.

Þar sem uppleysanleiki kalsíts, flúoríts og anhýdríts minnkar verulega með hita, er hugsanlegt, að upphitun ein á grunnvatni leiði til mettunar. Samsetning kalds grunnvatns á Íslandi er slík, að upphitun getur leitt til kalsítmettunar og virðist oft gera það, en kalt vatn er jafnan svo snault af súlfati (5 ppm) og flúoríði (<0.05 ppm), að upphitunin ein leiðir ekki til mettunar.

Á lághitasvæðunum næst anhýdrítmettun yfirleitt ekki, þegar kísilhiti er nálægt 100°C eða lægri, en á háhitasvæðunum er vatnið jafnan mettað af anhýdríti og stundum einnig á heitustu lághitasvæðunum (kísilhiti nálægt 150°C).

Flúorítmettun virðist ekki nást nema á háhitasvæðum, þar sem vatnið rennur um súrt berg. Þegar mettun anhýdríts og flúoríts hefur ekki náðst, hlýtur styrkur súlfats og flúoríðs í vatninu að stjórna af útskolunarhraða, en talið er, að slíkt ástand ríki yfirleitt á lághitasvæðunum. Við slíkar aðstæður ákveðst styrkur þessara anjóna í vatninu á:

- (1) styrk þeirra í berginu,
- (2) hita vatnsins, sem örvar útskolun,
- (3) hlutfalli bergs og vatns í kerfinu,
- (4) hraða gegnumrennslis,
- (5) aldri jarðhitakerfisins,
- (6) íblöndun sjávar.

Á lághitasvæðum er vel hugsanlegt, að anhýdrítundirmettun stafi af kælingu, en lækandi hiti eykur uppleysanleika anhýdríts, eða þá af blöndun við kalt súlfatsnault grunnvatn.

Þó svo að efnavarmafræðileg túlkun á efnainnihaldi vatnsins bendi til kalsít,anhýdrít, eða flúorítmettunar, getur reynzt erfitt að staðfesta þessa túlkun með því að finna þessar steintegundir í berginu, sem vatnið leikur um. Er það vegna þess, hve lágur styrkur er af þeim frumefnum í berginu, sem mynda anjóna þessara salta. Í basísku og súru bergi má gera ráð fyrir, að kolefnisinnihald sé 0.1-0.15%, sem samsvarar um 1.0% af kalsíti, ef allt kolefnið er bundið í því. Viðbót á kolefni, ættuðu úr andrúmsloftinu, getur aukið kalsítinnihald bergsins, svo og suða í berginu, en hún veldur staðbundinni útfellingu, enda er það svo, að algengt er að finna kalsítútfellingar í allmiklu magni í ummynduðu bergi á háhitasvæðum. Kalsít er sömuleiðis allútbreitt á lághitasvæðum.

Innihald brennisteins í basísku og súru storkubergi er gjarnan 300-400 ppm eða 0.03-0.04%. Sé allur þessi brennisteinn bundinn í anhýdríti, verður innihald þess í berginu aðeins um 0.15%, og getur svo lágt innihald verið vandfundið. Auk þess má gera ráð fyrir því, að anhýdrítinnihaldið sé jafnan lægra, þó svo að anhýdrítútfelling eigi sér stað, af því að brennisteinninn er að mestu bundinn í feldspöt, sem ummyndast seint, og því ekki auðvelt og leysa allan brennisteinninn upp. Undantekning á lágu anhýdrítinnihaldi ummyndaðs bergs er þó háhitasvæðið á Reykjanesi, en þar rennur súlfatauðugur sjór inn í berggrunninn, og við upphitun fellur verulegt magn af anhýdríti út (sjá S. Björnsson o.fl. 1972). Sama máli gegnir um að finna flúorít og anýdrít, þar sem flúorinnihald basískis og súrs storkubergs er nær alltaf nokkur hundruð ppm.

Ekki er við því að búast, að hlutfall katjóna og anjóna í lausn, sem mynda kalsít ($\text{Ca}^{++}/\text{CO}_3^{--}$), anhýdrít ($\text{Ca}^{++}/\text{SO}_4^{--}$) og flúorít ($\text{Ca}^{++}/\text{F}^-$), séu stókiómetrísk. Er það

vegna þess að þessar jónir fara í lausn úr ýmsum steintegundum eða koma í jarðhitakerfið utan að frá (sjór), en ekki við uppleysingu á umræddum söltum. Það er hraði útskolunar, sem fyrst og fremst ákveður styrk SO_4^{--} og F^- , miðað við Ca^{++} . Þó kemur ýmislegt annað til, eins og útfelling Ca^{++} í steintegundur eins og kalsít, montmórilíonít, klórít og jafnvel zeólíta. Talið er, að útfelling kalsíts ráði yfirleitt styrk Ca^{++} í heita vatninu. Útfelling anhýdríts og flúoríts skeður því aldrei öðruvísi en samhliða kalsít-útfellingu.

Svo virðist sem hiti og sú bergtegund, sem vatnið rennur um, hafi nokkur áhrif á hlutfall þeirra jóna í lausn, sem mynda kalsít, anhýdrít og flúorít. Á háhitasvæðum er jafnan meira uppleyst heildarkarbonsat í vatninu en á lág-hitasvæðum, og leiðir það til lækkunar á Ca^{++} , sem helzt í lausn. Þó er einnig lágt Ca^{++} á hinum kaldari lág-hitasvæðum, þótt heildarkarbonsat sé tiltölulega lágt, og stafar það af hinu háa sýrustigi þessa vatns, sem leiðir til þess, að talsverður hluti heildarkarbonsatsins er í lausn sem karbonsat (CO_3^{--}). Þegar hátt karbonsat minnkar Ca^{++} í lausn með kalsítútfellingu, leiðir það til þess, að meira súlfat helzt í lausn við anhýdrítmettun en ella.

Um nokkur sporefni gildir hliðstæðu máli og súlfat, flúor og kalsíum, og má þar nefna germaníum og mólýbden. Talið er, að styrkur germaníums í lausn takmarkist af leysanleika kalsíum germanats (CaGeO_3). Þótt kísilinnihald vatnsins hjálpi germaníum að haldast í lausn vegna komplexa-myndunar (Arnórsson, 1970b), er tiltölulega lægra germaníum í vatni á Hveravöllum en Geysissvæðinu af þessum ástæðum, en eins og áður var nefnt, er kalsíumstyrkur á síðar-nefnda svæðinu lægra. Mólýbden myndar að vísu ekki sölt við útfellingu, en hátt innihald brennisteinsvetnis lækkar mólýbdeninnihald vatnsins vegna myndunar á thió-mólýbdat-komplexum, sem eru óstöðugir, en kísilinnihald

gerir mögulega aukningu á mólýbdeninnihaldi vegna komplexa-
myndunar (S. Arnórsson, 1970b). Bæði brennisteinsvetni og
kísill í vatni aukast að styrk með hita þess. Mólýbden-
innihald vatnsins er því háð samspili þessara uppleystu efna.

5. SKELJUN

5.1 Kísill

Í 1. kafla var fjallað um kísilhita og jafnvægi milli uppleystrar kísilsýru í vatni og kvars eða annarra kvarssteina. Á háhitasvæðum hefur reynsla sýnt það án undantekninga, að styrkur uppleystrar kísilsýru í djúpvatni á þessum svæðum stjórnast af uppleysanleika kvars. Ennfremur sýnir reynslan, að sýrustig djúpvatnsins er jafnan það lágt, að hverfandi hluti kísilsýrunnar er klofinn.

Hinn hái hiti djúpvatns á háhitasvæðum veldur því, að vatn í berggrunni og borholum sýður niður á nokkur hundruð metra allt eftir hita djúpvatnsins. Þessi suða er innræn, og kólnar vatnið því við suðuna, sem nemur þeim varma, er fer í gufumyndunina. Eins og kom fram í 1. kafla, sbr. myndir 1.1 til 1.3, eykst uppleysanleiki kvars og annarra kvarssteina verulega með vaxandi hita, þó mest þegar hitinn er á bilinu 250-280°C. Kólnun á vatni vegna suðu veldur því verulegri yfirmettun kísils í vatninu, með tilliti til uppleysanleika kvars. Ennfremur veldur suðan frekari yfirmettun, þar sem styrkur kísils í vatninu eykst við gufumyndunina. Þegar suða hefst, hækkar sýrustig (pH) vatnsins verulega, en um þessar sýrustigsbreytingar var fjallað í kafla 2.5. Hækkun sýrustigsins eykst eftir því sem frekara þrýstifall veldur aukinni gufumyndun. Þessi hækkun er ætíð það mikil, að verulegur hluti kísilsýrunnar klofnar, en það dregur úr yfirmettun.

Tilraunir hafa sýnt, að jafnvægi milli kvars og uppleystrar kísilsýru næst mjög fljótt, þegar hiti er yfir 150°C, en við lægri hita gengur miklu treglegar að ná jafnvægi (Morey o.fl., 1962). Er þá tilhneiging til þess, að jafnvægi myndist við kalsedón eða ópál. Af þessum kvarssteinum er kvars

minnst leysanlegt, og því stöðugast, en ópal mest leysanlegt, og því óstöðugast. Líkurnar á því, að kvars eða kalsedón falli út úr háhitavatni, sem hefur yfirmettast skyndilega og verulega vegna suðu í borholu, er hverfandi. Hins vegar gengur útfelling ópals nokkuð auðveldlega fyrir sig, og má gera ráð fyrir henni, séu áhrif suðunnar nægilega mikil, til þess að ópalmettun náist á vatni, sem upphaflega var í jafnvægi við kvars. Skilyrðin fyrir útfellingu kísils úr háhitavatni eru því þau, að yfirmettun vegna kólnunar og aukningar á styrk kísilsins, sem stafar af suðu, verði svo mikil, að ópalmettun náist. Samt er útfellingin það treg, að ekki er um að ræða, að hún verði svo mikil, að jafnvægi náist, heldur fellur aðeins brot af þeim kísil út, sem yfirmettun nemur. Af þessum ástæðum er ekki unnt að segja fyrir um á magnbundinn hátt, hversu mikil eða hröð kísilútfelling verður úr vatni, sem hefur mettast eða yfirmettast af ópal við innræna suðu. Þó eru nokkrir þættir þekktir, sem örva útfellingu úr ópal-yfirmettaðri lausn, en þeir eru selta, hiti, yfirmettunarstig og ólgustreymi. Með þessa þætti í huga má áætla, hvar búast má við örastri útfellingu úr háhitavatni með þekktu samsetningu, og hvernig útfellingarhraði breytist, þegar samsetningu og hita vatnsins er breytt.

Þegar háhitavatn yfirmettast af kvarsí við innræna suðu og nær ópalmettun, getur uppleysti kísillinn kollast (polymerast, þ.e. myndað svokallaðar colloids) í stað þess að ópal falli út. Meiri tilhneiging er til ópalútfellinga, ef ópalmettun næst við háan hita. Aftur á móti er meiri tilhneiging til kollamyndunar við lágan hita. Hér er gizkað á, að neðan við 50°C sé kollamyndun ríkjandi í ósöltu vatni, en nokkru ofan við 100°C sé ópalútfelling ríkjandi. Kollamyndunin verður með þeim hætti, að mörg kísilsýrumóle-kúl sameinast í keðjur í lausn í stað þess að mynda botnfall,

og eru líkurnar sáralitlar, að þannig árekstrar verði milli keðjanna, að þær sameinist og myndi botnfall. Kollamyndun dregur því úr hraða útfellingar. Kolluð kísilsýra í lausn drekkur í sig rautt ljós og gerir vatnið því blátt á litinn.

Til þess að segja fyrir um, hvort útfelling kísils, þ.e.a.s. ópals, á sér stað úr háhitavatni, þarf að reikna út áhrif suðu á kólnun, gufutap og sýrustigshækkun. Auðvelt er að finna út áhrif kólnunar og gufutaps, en öllu flóknara er að gera sér grein fyrir áhrifum sýrustigsins. Því er best að athuga þannig dæmi fyrst, að sýrustigshækkun við suðu skipti ekki máli, en slíkt verður, þegar sýrustig hins soðna vatns er ekki herra en svo, að hverfandi hluti kísilsýrunnar í því er klofinn. Þessu er þannig varið í salta vatninu frá Reykjanesi og í Svartsengi.

Á mynd 5.1 er sýndur uppleysanleiki kvars og ópals sem fall af hita á bilinu 25-300°C. Í djúpvatninu ákveðst kísilinnihald vatnsins af hita þess og uppleysanleika kvars, og er því auðvelt að finna kísilsýruinnihald vatnsins fyrir ákveðinn hita út frá kvarsferlinum á mynd 5.1. Þegar vatnið sýður, kólnar það og styrkur kísilsýru í vatninu eykst vegna gufutapsins. Á mynd 5.1 hefur breyting á styrk kísils í vatninu verið reiknað út sem fall af hita (við innræna suðu) við mismunandi hitastig djúpvatns, áður en suða hófst, eða 210°C, 250°C og 290°C. Ferlarnir eru reiknaðir á eftirfarandi hátt:

- (1) Valið er hitastig nokkru lægra en djúpvatnsins.
- (2) Hlutfall gufu við þetta hitastig (X) er fundið út frá jöfnu (0.22) ($h_0 = h_1 + X_1 L_1$).
- (3) Kísilsýruinnihald vatnsins við þennan hita er fundið út frá jöfnu hliðstæðri (3.4):

$$\left(\frac{\text{SiO}_2 \text{ djúpvatn}}{1 - X_1} \right) = \text{SiO}_2 \text{ vatns við } P_1$$

Til þess að fá góðan feril, er nauðsynlegt að velja hitastig með nokkuð þéttu bili (10°C). Þegar vatnið hefur soðið niður í 100°C, verður eðlilega ekki frekari aukning kísilsýru í því, þótt það kólni.

Útfelling kísils er hugsanleg, þegar ópalmettun er náð. Eins og sést af mynd 5.1, verður 210°C heitt vatn mettað af ópal, þegar það hefur soðið innrænt niður í 100°C. 250°C djúpvatn nær ópalmettun við 150°C og 290°C djúpvatn við 193°C.

Á það var áður dregið, að suða á djúpvatni á háhitasvæðum leiðir jafnan til það mikillar sýrustigshækkunar, að talsverður hluti kísilsýrunnar í vatninu verður klofinn ($\text{H}_4\text{SiO}_4 = \text{H}^+ + \text{H}_3\text{SiO}_4^-$), og leiðir það til þess, að meiri kólnun þarf til að ná ópalmettun en ella. Þá verður sýrustigið yfirleitt það hátt (pH 9.0-10.0), að það stjórnast af stuðpúðaáhrifum kísilsýrunnar. Þetta leiðir til þess, að nægilegt er að miða við sýrustig, mælt við 25°C, ef ópalmettun verður ekki, fyrr en neðan við 100°C. Í slíkum tilfellum skal reikna út innihald óklofinnar kísilsýru í vatninu við 25°C samkvæmt jöfnu (1.3). Ópalmettun verður við þann hita, sem samsvarar þessu óklofna kísilsýruinnihaldi á ópalferlinum á mynd 5.1. Verði ópalmettun hins vegar við hærri hita en 100°C, er nauðsynlegt að þekkja sýrustig sem fall af hita/þrýstingi, sem hin innræna suða veldur.

Útreikningar að þessu lúðandi voru teknir til sérstakrar meðferðar í kafla 2.5. Eftir því sem suða heldur áfram með lakkandi þrýstingi, vex sýrustigið (pH), þótt lítið sé. Þess vegna gefur mæling á pH á sýni, teknu við 100°C, of lágt hitastig fyrir ópalmettun. Á hinn bóginn fæst of hár hiti fyrir ópalmettun við pH-mælingu á vatni, sem safnað er við hærri þrýsting en ópalmettun verður á. Breytingar

á sýrustigi (pH) við suðu frá 200°C í 100°C eru allt upp undir 1.0 pH einingar, og dugar því tæplega að áætla ópalmettun út frá sýni, teknu við 100-200°C, ef um nákvæmnisvinnu er að ræða.

Með því að reikna út ópalmettun heits vatns, sem sýður í borholu, er unnt að segja fyrir, hvar möguleikar eru á útfellingu og hvar ekki. Þetta felur samt ekki í sér, að upplýsingar fáiast, sem veita vitneskju um hraða útfellingar, og hversu alvarlega þær trufla rekstur mannvirkja, eins og borhola eða hitaveitukerfa. Þó hefur reynsla við Námafjall sýnt, að ógerlegt er að reka hitaveitu, þegar yfirmettun ópals er 20-30°C, miðað við inntakshita í hús. Þá er einnig ljóst, að engin hætta er á kísilútfellingum á nokkru dýpi í gufuborholum eða í raufuðum fóðurrörum, þar sem æðar koma inn í slíkar holur. Líklega munu kísilútfellingar haldast treglega efst í borholum vegna hraða gufu og vatnsblöndunnar, sem á auðvelt með að rífa með sér þá útfellingu, sem myndast. Þó er það galli, að ópalmettun náist í gufuborholu undir aðaloka, því að talsverð hætta er á útfellingu í ventilsætinu, sem gerir tunguna stífa eða jafnvel fasta og lokann þar með óvirkan. Er slíkt sérlega vandamál, þegar holur standa undir þrýstingi og erfitt er að kæla þær niður. Ætti tvímælalaust að athuga alltaf, hvort ópalmettun hafi náðst undir aðaloka á hverri nýrri holu, sem látin er blása og gera nauðsynlegar ráðstafanir, sé svo, t.d. reglulega liðkun á ventli, nota hentuga ventla o.s.frv. Sé um það að ræða að kasta vatni, settuðu af ópal, er æskilegt að láta verða sem minnst hitafall í affallsleiðslunni. Sé hins vegar um yfirmettun að ræða, er æskilegt að láta vatnið renna um tafþró (sjá Yanagase o.fl. 1970, Guðmundsson 1972) til að fá tíma fyrir kollamyndun, en senda vatnið síðan gegnum affallsleiðslu og láta hitafall í henni verða sem minnst. Þegar sá hluti kísilsýrunnar hefur kollast, sem nemur yfirmettuninni, dregur mjög úr hraða útfellinga. Ólgustreymi örvar útfellingu, og ber að forðast þess konar hönnun á leiðslum, sem auka ólgustreymi, ef þær eiga að flytja ópalmettað vatn

og sömuleiðis að láta rennslisraða verða slíkan, að lagstreymi breytist í ólgustreymi. Erfiðasta vandamálið viðvíkjandi kísilútfellingum kemur upp á teninginn, þegar nota skal ópalmettað vatn til húshitunar og hliðstæðra hluta, þegar mikið hitafall verður í leiðslum. Satt að segja er ákaflega óæskilegt að hagnýta ópalmettað vatn til slíkra nota. Kólnunin veldur sífellt meiri yfirmettun og kollamyndun í tafþró kemur því að litlum notum. Þær hugmyndir hafa komið fram, að leysa meggi vandamál ópalútfellinga með því að gera vatnið basískara með íblöndun vítisóðalausnar, en slíkt leiðir til þess, að meiri hluti kísilsýrunnar verður klofinn en áður. Vissulega er þetta hugsanleg lausn, þótt hún hafi ekki verið reynd, og er eðlilegt að gera ráð fyrir tæknilegum vandamálum, áður en hún kemst í gagnið. Hugmyndir af þessu tagi eru á þrjónunum varðandi lausn kísilútfellingavandamála í borholum í Mexicali, norðast í Mexico, en þar er innstreymishiti allt að 290°C og vatnið nokkuð salt.

Sú hugmynd er athyglisverð að setja varmaskipta niður í borholur við vatnsæðar, þar sem gegnumstreymi er og losna á þann hátt við útfellingavandamál í varmaskiptum og að auki mengun af völdum affallsvatns á yfirborði.

Rannsókn á útfellingum ópals í berggrunni á háhitasvæðum gefur vitneskju um lágmarkshita á djúpvatninu. Ópalútfellingar sýna eðlilega, að háhitavatnið hefur verið ópalmettað, og dýpið gefur til kynna hita vatnsins, ef reiknað er með því að þrýstingurinn á þessu dýpi ákveðist af vatnsúlu, þar sem vatnið er alls staðar við suðu. Hitastig ópalmettunar gefur fastan punkt á ópalferilinn á mynd 5.1, og má reikna sig aftur á bak frá þessum punkti á ferlinum, með því að leysa saman eftirtaldar jöfnur: (0.22, 5.1, 5.2 og 5.3)

og sjá, hvar þessi reiknaði ferill sker ferilinn fyrir uppleysanleika kvars og sá skurðpunktur gefur lágmarkshita fyrir djúpvatnið.

$$h_0 = h_1 + X_1 L_1 \quad (0.22)$$

$$\log \text{SiO}_{20} = - 1.31 \frac{1}{T_0} 10^{+3} + 0.41 \quad (T_0 < 550^\circ \text{K}) \quad (5.1)$$

$$\frac{\text{SiO}_{20}}{1-X_1} = \text{SiO}_{21} \quad \text{eða} \quad X_1 = 1 - \frac{\text{SiO}_{20}}{\text{SiO}_{21}} \quad (5.2)$$

$$h_0 = kT_0 \quad (5.3)$$

Í ofangreindum jöfnum táknar h_0 varmáinnihald djúpvatnsins, T_0 hita djúpvatnsins í °K, SiO_{20} kísilsýruinnihald djúpvatnsins, X_1 táknar gufuhluta, sem hefur tapazt við suðu frá h_0 í þrýstinginn P_1 , sem ópalmettun verður við, h_1 er varmáinnihald við P_1 , k er konstant, háður hitastigi, eins og hér segir:

t 210 - 220°C $k = 0.45$, t 230 - 240°C $k = 0.47$, t 250 - 260°C
 $k = 0.50$ t 270 - 280°C $k = 0.53$, t 290 - 300°C $k = 0.55$

Þegar allar þessar jöfnur eru leystar saman, fæst:

$$\log \text{SiO}_{20} A - \log \text{SiO}_{20} \cdot \text{SiO}_{20} \cdot L_1 - \text{SiO}_{20} \cdot L_1 \cdot 0.41 + B = 0 \quad (5.4)$$

þar sem

$$A = \text{SiO}_{21}(h_1 + L_1) \quad \text{og} \quad B = \text{SiO}_{21}(1310k + L_1 \cdot 0.41 + h_1 \cdot 0.41)$$

og má reikna SiO_{20} (kísilinnihald djúpvatnsins) út úr þessari samanteknu jöfnu með iteration og finna síðan T_0 út frá kvarsferlinum á mynd 5.1.

Tveir alvarlegir gallar eru á forsendunum bak við ofangreinda útreikninga. Annar er sá, að miklar skekkjur geta legið í áætlun mettnarhitans, þar sem grunnvatnsborð háhitavatnsins fellur ekki nauðsynlega saman við yfirborð, en getur legið miklu neðar. Séu hverir á yfirborði, má segja, að grunnvatnsborð háhitavatnsins falli saman við yfirborð. Hinn gallinn er sá, að ekki er reiknað með neinni sýrustigsbreytingu í vatninu á því hitabili, sem suða hefst á, unz ópalmettun næst. Sýrustigshækkun leiðir til þess, að ópalmettun verður við lægri hita en ella, og fæst þá of lágt gildi á útreiknuðum hita djúpvatnsins, áður en suða hófst.

Hreinar útfellingar ópals, þ.e. kísilhrúður, við hverri, bendir til þess, að hiti djúpvatns sé a.m.k. 210°C, en þetta má lesa út úr mynd 5.1.

Dæmi: Innstreymishiti í borholu er 245°C. pH í vatni, safnað við 100°C, er 9.85 og var mælingin gerð við 25°C. Við hvaða hita verður ópalmettun?

Auðveldast er að leysa dæmi af þessu tagi grafískt, þ.e. með notkun á mynd 5.1. Í hinu 245°C djúpvatni er innihald kísilsýru 470 ppm SiO₂. Með því að nota jöfnur (0.22) og (5.2) fæst eftirfarandi (strikalína á mynd 5.1):

Fyrir hita °C = 220	er SiO ₂ (ppm) = 501.8
200	526.7
180	551.4
160	576.6
140	602.3
120	628.9
100	656.5

Samkvæmt jöfnu (1.3) og mynd 1.5 eru 346.4 ppm af kísilsýrunni óklofin, þegar vatnið hefur soðið í 100°C. Þess vegna hefur ópalmettun ekki náðst við 100°C. Kísilsýruinnihaldið 346.4 ppm samsvarar ópalmettun við 91°C.

5.2 Útfellingar kalsíts

Útreikningar á útfellingu kalsíts í gufuborholum og leiðslum frá þeim eru mun margþættari en samsvarandi útreikningar fyrir ópalútfellingu. Er það vegna þess að útfellingarnar eru nærar fyrir sýrustigsbreytingum á vatninu, sem verða þegar suða hefst. Til þess að reikna út þessar sýrustigsbreytingar þarf sömu vitneskju og fyrir útreikning á sýrustigi djúpvatns og þar að auki vitneskju um dreifihlutfall rokgjarnra veikra sýra milli vatns og gufu við mismunandi þrýsting. Þá þarf eðlilega að þekkja Ca^{++} innihald (og virkni) vatnsins og uppleysanleika kalsíts á hinu áhugaverða hitabili.

Þegar suða hefst í gufuborholu, þ.e. gufumyndun, dreifa rokgjörn efni sér milli vatns- og gufufasans, en dreifihlutfall þeirra ákveðst af efnajafnvægjum, og er stuðull þessara jafnvægja háður hita og þrýstingi (mynd 2.3). Þau rokgjörnu efni, sem hér skipta máli, eru brennisteinsvetni og kolsýra. Við suðuna fer mikill hluti þeirra í gufuna, þótt talsverður hluti verði eftir uppleystur í vatninu, einkum af brennisteinsvetni, en það er ekki eins rokgjarnt og kolsýra. Suðan leiðir því til þess, að heildarstyrkur kolsýru og brennisteinsvetnis minnkar í vatninu. Nú er brennisteinsvetni og kolsýra í jafnvægi við bísúlfíð, súlfíð, bíkarbónat og karbónat (sbr. jöfnur 2.3, 2.10, 2.18 og 2.19). Til þess að jafnvægi haldist samkvæmt fyrrnefndum jöfnum, þegar innihald kolsýru og brennisteinsvetnis minnkar, getur hvort tveggja gerzt, að

vetnisjónir (H^+) minnki eða styrkur anjóna hinna veiku sýra. Ef anjónir veiku sýranna minnkuðu verulega, mundu verða afgangs katjónir, er leiddu til þess, að vatnið yrði hlaðið jákvæðu rafmagni, en slíkt skeður ekki. Þess vegna hlýtur suðan að leiða til sýrustigsbreytingar, lækkunar á (H^+).

Uppleysanleiki kalsíts minnkar með vaxandi hita, eins og sést af mynd 4.1. Reynslan sýnir án undantekninga, að heitt vatn af háhita- sem lághitasvæðum er mettað af kalsíti. Marktæk yfirmettun eða undirmettun hefur ekki fundizt. Þegar vatn sýður innrænt í borholu og kólnar um leið vegna gufumyndunar, er það skilyrði fyrir kalsítútfellingu, að suðan leiði til meiri aukningar á styrk kalsíums og karbónats í vatninu, sem samsvarar aukningu á uppleysanleika kalsíts. Einfalt er að gera sér grein fyrir styrk kalsíums við hvaða þrýsting sem er samkvæmt jöfnu (0.22). Hins vegar er ógerlegt að skynja í fljótu bragði, hvernig styrkur karbónats breytist, heldur þarf að framkvæma nokkra útreikninga, eins og sýnt er hér á eftir. Það getur haft nokkur áhrif á kalsítmettun, að virkni kalsíums og karbónats jónanna minnkar eitthvað með lækandi hita, sem gerir það að verkum, að hærri styrkur þessara jóna helzt í lausn við mettnun en ella.

Ljóst er af tengslum suðu og kalsítmettunar, að útfellingar kalsíts geta átt sér stað allt frá því að suða hefst og meðan suða er eða niður í $100^\circ C$. Þó má vel vera vegna heildarefnasamsetningar í ákveðnum borholum, að útfelling byrji með suðu, en hætti, áður en suðu lýkur, vegna þess að sýrustigshækkunin vegur ekki upp á móti færslu kolsýru í gufuna, þegar þrýstingur vatnsgufunnar hefur náð einhverju lágmarki. Vafalaust er það svo, að það er komið undir heildarefnainnihaldi djúpvatns í einstökum svæðum eða í einstökum borholum, hvort kalsítútfellingar eigi sér stað eða ekki. Ónóg reynsla er fyrir hendi til þess að dæma

um eitthvert samband milli kalsítútfellinga og heildarefna-
samsetningar djúpvatnsins. Ef kalsítútfellingar eiga sér
stað, þegar suða hefst, er augljóst, að óæskilegt er, að
suða eigi sér stað út í berginu, áður en vatn kemur inn í
borholuna, því að þá geta kalsítútfellingar stíflað að-
streymisæðar og gert borholuna ónothæfa.

Þegar athuga skal, hvort djúpvatn með þekkta samsetningu
hefur yfirmettast af kalsíti við að sjóða niður í ákveðinn
þrýsting, P_1 , þarf fyrst að finna sýrustig vatnsins við
þennan þrýsting, eins og útskýrt er í kafla 2.5. Síðan er
karbónat (CO_3^{--}) innihaldið við þennan þrýsting fundið með
því að leysa saman jöfnur 2.26a, 2.28, 2.3 og 2.10; þá fæst:

$$\left(1 + \frac{X_1}{(1-X_1)A_{\text{CO}_2}}\right) \frac{(\text{H}^+)^2(\text{CO}_3^{--})}{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}K_{\text{HCO}_3^-}} + \frac{(\text{H}^+)(\text{CO}_3^{--})}{K_{\text{HCO}_3^-}} + \quad (5.4)$$

$$(\text{CO}_3^{--}) = \frac{C_8}{1-X_1}$$

Í jöfnu (5.4) er C_8 heildar CO_2 innihald djúpvatnsins, eða:
 $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{v}) + \text{HCO}_3^-(\text{v}) + \text{CO}_3^{--}(\text{v}) + \text{CO}_2(\text{g})$. A_{CO_2} , $K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ og
 $K_{\text{HCO}_3^-}$ eru þekktir stuðlar (myndir 2.3, 2.1 og 2.6).
 C_8 er mælt. Gildið á X_1 er háð varmainnihaldi vatnsins
fyrir suðu og þrýstingnum, sem reikningarnir eru framkvæmdir
fyrir. Á það skal bent, að allir þessir útreikningar miðast
við virkni efnanna, en ekki styrk þeirra. Síðan má bera
saman margfeldi á hinni útreiknuðu virkni (Ca^{++}) og
(CO_3^{--}) við K_{CaCO_3} (jafna 4.1). Ef margfeldið gefur stærri
tölu en K_{CaCO_3} , er lausnin yfirmettuð, ef minna, undir-
mettuð. Marktækur munur er talinn vera $10^{0.3}$.

Önnur aðferð til að sýna undir- eða yfirmettun er að reikna út pH, sem samsvarar kalsítmettun og bera það saman við hið rétta reiknaða pH á vatninu við viðkomandi þrýsting. Eins og áður, eru jöfnur 2.26a, 2.28, 2.3 og 2.20 leystar saman, en með tilliti til H_2CO_3 , og fæst þá:

$$(H_2CO_3) = \frac{C_8}{1-X_1} (H^+)^2 \quad (5.4a)$$

$$\left[1 + \frac{X_1}{(1-X_1)A_{CO_2}} \right] (H^+)^2 + K_{H_2CO_3} (H^+) + K_{HCO_3^-} K_{H_2CO_3}$$

Sýrustig, þ.e. (H^+) fyrir kalsítmettun, fæst með því að leysa saman jöfnur 2.3, 2.20 og 4.1. Fæst þá:

$$(H^+)^2 = \frac{K_{HCO_3^-} K_{H_2CO_3}}{K_{CaCO_3}} (H_2CO_3) (Ca^{++}) \quad (5.5)$$

Með því að setja jöfnu 5.4a inn í jöfnu 5.5, fæst:

$$(H^+)^2 \left(1 + \frac{X_1}{(1-X_1)A_{CO_2}} \right) + (H^+) K_{H_2CO_3} + K_{H_2CO_3} K_{HCO_3^-}$$

$$\left(1 - \frac{(Ca^{++})}{K_{CaCO_3}} \cdot \frac{C_8}{(1-X_1)} \right) = 0 \quad (5.6)$$

(H^+) í jöfnu 5.6 er sýrustig fyrir kalsítmettun fyrir það heildarkarbónat, sem er leyst upp í vatninu. Ef (H^+) í jöfnu 5.6 er lægra en hið reiknaða raunverulega (H^+) í

vatninu, er vatnið yfirmettað af kalsíti, þ.e. suðan hefur leitt til yfirmettunar og því útfellinga.

6. NOKKRIR PUNKTAR, ER VARÐA VINNSLU-
EIGINLEIKA BORHOLA Á HÁHITASVÆÐUM

Þegar borhola er boruð í háhitasvæði, skapast jafnan þrýstifall á vatnsæðum, sem holan fer í gegnum, við sjálfrennsli úr henni. Þetta sjálfrennsli getur einfaldlega orðið við opnun holunnar, ef þrýstingur á vatnsæðinni er nógu hár, eins og yfirleitt er í Hveragerði. Frekara þrýstifall verður svo á æðinni við suðu í borholunni, en þá kemur eðlisléttari súla vatns- og gufublöndu í stað vatnssúlu áður. Oft er það svo, að vatnsborð stendur alllág í háhitaborholum, eins og í Námafjalli, Krísuvíkursvæði og Reykjanesi. Borun í slík svæði veldur ekki þrýstingsbreytingum, nema ef rennsli yrði milli vatnsæða. Með upphitun, dælingu eða öðrum aðferðum má koma suðu af stað og skapa sjálfrennsli vegna þrýstingsfallsins, sem suðan veldur. Upphitun fer fram á þann hátt, að ein hola er látin blása niður í hina eða með því að setja þrýsting á holuna og reka vatnsborðið niður og hita vatnið upp með snertingu við heitara berg á meira dýpi. Dæling er jafnan framkvæmd með bullu, sem lyft er snögglega, þannig að hún rífur vatn með sér upp úr holunni örar en það streymir inn og veldur þannig vatnsborðslækkun og þar með þrýstingslækkun.

Háhitavatn, sem streymir inn í og upp borholu eða upp í gegnum berggrunn fer að sjóða, þegar þrýstingurinn yfir því er jafn gufuþrýstingi vatnsins. Sé vatnið við suðu á öllu dýpi, sýnir mynd 2.2 hita þess sem fall af dýpi og þrýstingi. Eðlisþyngd vatns breytist hratt, þegar suðumarkið nálgast. Þar sem vatn á hverju dýpi er oft nokkuð neðan við suðumark, er eðlilegt að gera ráð fyrir því, að hærri hiti finnist á einhverju dýpi en ferillinn á mynd 2.2 gefur til kynna, jafnvel þótt grunnvatnsborð háhitakerfisins liggi talsvert lægra en yfirborð.

Mynd 6.1 sýnir samband þrýstings og dýpis vatnssúlu með hitastigulinn $60^{\circ}\text{C}/\text{km}$.

Í sjóðandi borholu skeður það, að suða fer niður á miklu meira dýpi en ferillinn á mynd 2.2 bendir til. Á hvaða dýpi þessi suða hefst, ákveðst af hita vatnsins og þrýstingi við holutopp, ásamt streymisgerð og afli holunnar, miðað við vídd hennar, en allt þetta ákveður eðlisþyngd vatnsgufublöndunnar á hverju dýpi, og þar með þrýsting á hverju dýpi.

Sveinbjörn Björnsson og Karl Ragnars hafa athugað nokkuð með útreikningum, hvar suða hefst í blásandi gufuborholu, en ekki liggur nein skýrsla fyrir um þessar athuganir þeirra. Helztu niðurstöður voru þær, að streymisgerð (bólustreymi, lagstreymi, bylgjustreymi, dropastreymi) væri svo flókin, að ógerlegt væri að reikna þrýsting á hverju dýpi, heldur þurfi að koma til beinar hita- eða þrýstimælingar í blásandi gufuborholu. Eins og áður var nefnt, og tekið er til nánari meðferðar síðar í þessum kafla, geta útfellingar kalsíts átt sér stað, þar sem suða verður. Verði suða í vatnsæðum, sem veita inn í borholu, geta kalsítútfellingar því stíflað æðina og ónýtt holuna. Auk þess getur farið svo, að vatnsæðin skili minna magni af vatnsgufublöndu en vatni eingöngu vegna hins mikla rúmmáls af þyngdareiningu gufu miðað við vatn. Nauðsynlegt er að hafa í huga áhrif sjóðandi borholu á þrýstingsfall á vatnsæð, þegar áætlanir eru gerðar um dýpi vinnsluhola á háhitasvæðum og af hvaða dýpi vatnsæðar skuli nýttar. Af ofanefndu ætti því að vera ljóst, að það er mjög mikilvægt að fá allítarlega vitneskju um, hvar suða hefst í borholu eftir afli hennar, hita, vídd og þrýstingi á holutoppi. Í þessu sambandi má einnig benda á, að forrannsóknir skipta miklu máli, en þær gefa vísbendingu um hitaástand í berggrunni. Einnig hafa

niðurstöður þeirra áhrif á verkfræðilegar frumáætlanir, er kveða á um vinnsluþrýsting borhola.

Þegar suða í blásandi borholu veldur þrýstingslökkun, má líkja þeirri lökkun við myndun á skál í grunnvatnsborð heitavatnskerfisins. Þessi skál er eðlilega dýpst næst holunni, en fer grynnskandi í allar áttir frá henni, allt eftir greypni bergsins. Í upphafi blásturs er skálin eðlilega minnst um sig, en fer stækkandi og dýpkandi, unz nýtt jafnvægisástand kemst á. Þrýstingsfallið undir skálinni getur leitt til þess, að suða og gufumyndun hefjist í vatni, þar sem eingöngu var vatn áður, og svo lengi sem skálin er að stækka, þá breiðist út svæði í berginu umhverfis holuna, sem í er blanda af vatni og gufu. Eðlilegt er að telja suðuna, sem veldur gufumynduninni, innræna, og kólnar vatns-gufublandan því sem nemur þeirri orku, sem fer í gufumyndunina.

Upphaflega, þegar hola er látin blása, gefur kísilinnihald vatnsins vitneskju um hita vatnsins, ótruflaðan af þrýstifalli vegna suðu í holunni. Skömmu síðar, meðan skálin er enn lítil um sig, kemur vatn inn í holuna fljótlega eftir að suða hófst og því lítill tími fyrir lökkun á kísil við útfellingu úr vatninu, en þegar skálin stækkar, gefst lengri tími fyrir kísilútfellingu frá því að vatnið byrjaði að kólna við suðu, unz það kemst inn í borholuna.

Lökkun á kísilinnihaldi vatnsins og því kísilhita í gufuborholu er því merki um, að suða eigi sér stað utan borholunnar og að skálin (þ.e. þrýstingsfall) sé enn stækkandi og nýtt jafnvægi sé ekki komið á. Af þessari ástæðu er unnt að nota kísilinnihald borholuvatns til að fá nokkra vitneskju um þrýstingsbreytingar á háhitasvæðinu vegna nýtingar gufuborhola. Of mikil þrýstingslökkun getur auðveldlega leitt til þess, að vatn í berggrunni fer að sjóða víðs vegar, þar sem áður var engin suða, og getur gufan stigið til yfirborðs utan borholanna.

Á þann hátt ykist gufuúttstreymi til yfirborðs til óþæginda og ama og hefði einnig í för með sér, að annars nýtanleg orka svæðis færi til spillis.

Í Námafjalli hafa efnagreiningar sýnt verulega lækkun á kísilinnihaldi í þeim borholum, þar sem hiti miðað við dýpi var nálægt suðumarksferlinum á mynd 2.2. Samanber það, sem að ofan var ritað, er talið, að þessi lækkun stafi af suðu í berginu umhverfis holurnar, áður en vatnið streymir inn í þær. Ólíklegt er talið, að kísillækkunin stafi af niðurstreymi kalds vatns og blöndun þess við það heita. Ef svo væri, ætti ekki endilega að vera samband milli hita vatnsæða og dýpis þeirra við lækkun uppleysts kísils.

Þá virðist einnig hugsanlegt, að suða utan borholu geti dregið úr orkustreymi inn í hana og það því meira sem suðan nær lengra út í bergið. Þessi minnkun hlýtur m.a. að vera háð hita vatnsins, áður en suða hefst. Þetta atriði þarf að rannsaka nánar.

Þegar gufuborhola er í notkun, er það mjög óæskilegt að kísill falli út í skiljunni, sem er ofan á holunni eða í aðallokanum. Slík útfelling getur gert aðallokann óvirkan og því ógerlegt að loka holunni, nema með ærnum tilkostnaði. Sömuleiðis geta útfellingar í skilju haft truflandi áhrif á það, að hún starfi rétt. Á mynd 6.2 er sýnt samband hita djúpvatns, áður en suða hefst og hita/þrýstings fyrir ópalmettun, en þegar ópalmettun er náð, er hætta á kísilútfellingum. Á mynd 6.2 er ekki gert ráð fyrir því, að sýrustig (pH) vatnsins verði það hátt við suðuna, að uppleysta kísilsýran klofni sem neinu nemur, en slík klofnun leiðir til þess, að ópalmettun verður við lægra hitastig en ella. Heita vatnið á Reykjanesi og Svartsengi hefur slíkt sýrustig, að mynd 6.2 lýsir nákvæmlega sambandi hita djúpvatns og hita kísilútfellinga fyrir

þau svæði. Fari svo, sem vitneskja af holu 8 á Reykjanesi bendir til, að meðahiti innstreymis geti verið allt að 280-290°C, verður vinnsluþrýstingur borholu að vera a.m.k. 11-14 ata, eigi að vera tryggt, að kísilútfellingar verði ekki í skilju eða í aðalloka. Sé gert ráð fyrir 250°C heitu vatni í Svartsengi, er á sama hátt æskilegt að hafa vinnsluþrýsting borholu a.m.k. 5 ata.

Heildarefnasamsetning djúpvatns á háhitasvæðum, sem borað hefur verið í (Námafjall, Hveragerði, Nesjavellir), utan Reykjanes og Svartsengis, er slík, að suðan leiðir til það mikillar sýrustigslækkunar (pH), að talsverður hluti hinnar uppleystu kísilsýru verður klofinn, og leiðir það til þess, að ópalmettun næst við lægra hitastig en ella, eins og fjallað var um í kafla 5.1. Búast má við, að heildarefnasamsetning háhitavatns sé lítið frábrugðin á svæðum, sem enn hefur ekki verið borað í nema e.t.v. Torfajökulssvæðisins, vegna áhrifa súra bergsins, sem gerir vatnið eitthvað saltara og sýrustig því lægra. Sama gildir um Krísuvíkursvæðið vegna nokkurrar seltu vatnsins.

Á mynd 6.3 er sýnt samband innstreymishita djúpvatns og hitastigs ópalmettunar og þá gert ráð fyrir, að sýrustig vatnsins (H^+) sé $10^{0.3}$ lægra en kleyfnistuðull kísilsýru ($K_{H_4SiO_4}$) við viðkomandi hita, en það samsvarar, að 33% kísilsýrunnar sé klofinn, og hefur þessi hluti engin áhrif á ópalmettun, þ.e. kísilútfellingu. Er nálægt lagi að nota ferlana á mynd 6.3 til að dæma um hita/þrýsting ópalmettunar eftir innstreymishita í borholur fyrir Námafjallssvæði, Nesjavelli, Hveragerði og önnur háhitasvæði í basalti, þar sem vatnið er óverulega salt. Af mynd 6.3 sést, að ópalmettun 300°C heits vatns verður við 6.3 ata, og má því telja ólíklegt, að reikna þurfi með kísilútfellingu í skilju og aðalloka á borholum á þessum svæðum, ef þær væru nýttar til raforkuframleiðslu við u.þ.b. 6 ata, eins og er, þegar eimsvalar eru notaðir.

Kalsítútfellingar eru meira vandamál en kísilútfellingar, að því leyti að þær eiga sér stað neðar í borholum og eru örvari, ef þær verða á annað borð. Geta kalsítútfellingar stíflað borholur á skömmum tíma, en líklegt virðist, að þær megi hreinsa auðveldlega með litlum jarðbor. Eins og áður er nefnt, geta kalsítútfellingar hafizt um leið og suða hefst. Þessar útfellingar eru sérstaklega skaðlegar, ef suða á sér stað úti í berginu fyrir utan borholuna. Þá geta aðstreymisæðarnar stíflazt og sömuleiðis raufar í fóðringu. Mundi innstreymi í holuna og því afl hennar geta minnkað svo á fáum árum, að ekki svaraði kostnaði að nýta hana. Ef efnasamsetning heits vatns í jarðhitakerfi er slík, að kalsítútfelling byrjar um leið og suða, er tvímælalaust nauðsynlegt að taka tillit til hættu af þessum útfellingum og nýta vatnsæðar á slíku dýpi, að suða hefjist ekki fyrir en í borholunni.

Vinnsluferlar gufuborhola sýna samband milli afls holu og þrýstings við aðalloka. Lögun þessara ferla er mjög mismunandi fyrir einstakar holur. Fyrir sumar holur eykst aflíð línulega, þegar þrýstingur fellur við aðalloka. Í öðrum holum eykst aflíð mjög hratt, þegar þrýstingur fellur aðeins lítið, miðað við lokunarþrýsting holunnar. Frekara þrýstingsfall leiðir ekki til aukningar á aflí (sjá mynd 6.4). Vinnsluferlar eru fengnir með því að herða mismikið á aðallokanum og mæla afl holunnar og þrýstinginn undir lokanum. Þegar afl holunnar eykst hratt við lítið þrýstifall frá lokunarþrýstingi, en síðar lítið, eins og H.8 á Reykjanesi er (mynd 6.4), er það talið stafa af því, að vatnsæðin eða vatnsæðarnar takmarki afl holunnar, en ekki af þrengingunni gegnum aðallokann. Línuleg aukning á aflí með þrýstifalli er hins vegar skýrð með því, að viðnám í aðalloka og útstreymisæð ákveði afl holunnar. Þannig er með H.4 í Námafjalli (mynd 6.4). Í slíkum

tilfellum ákvarðast afl holunnar af vinnsluþrýstingi hennar. Aftur á móti sýna vinnsluferlar, eins og H.8 á Reykjanesi hafa, að afl holunnar breytist hverfandi með vinnsluþrýstingi á því bili, sem notast er við í raforkuframleiðslu og iðnaði til þessa.

Þakkarorð

Þessi skýrsla er að mestu samin hjá Orkustofnun, en að nokkru hjá Raunvísindastofnun Háskólans, meðan ég starfaði þar veturinn 1972-73. Karl Grönvold hefur lesið handritið yfir og oftlega rætt við mig um hin ýmsu vandamál, sem þar eru tekin til meðferðar, og kann ég honum hina beztu þökk fyrir. Þá er Kristjání Sæmundssyni þakkað lestur á hluta handritsins og Sven Sigurðssyni fyrir veitta aðstoð við ýmsa útreikninga. Þá vil ég þakka Öglu Tulinius fyrir vélritun á handritinu og Sigurði Rúnari Guðmundssyni fyrir aðstoð og síðustu lesningu á skýrslunni undir fjölritun.

TILVITNANIR

1. Alexander G.B., Heston W.M. og Iler H.K., 1954. The solubility of amorphous silica in water. J. Phys. Chem. vol. 58, bls. 453-455.
2. Arnórsson, S., 1970a. Underground temperatures in hydrothermal areas in Iceland as deduced from the silica content of the thermal water. U.N. Symposium on the development and utilization of geothermal resources, Piza 1970, Geothermics special issue 2, Vol.2, bls. 536-541.
3. Arnórsson, S., 1970b. The distribution of some trace elements in thermal waters in Iceland; U.N. Symposium on the development and utilization of geothermal resources. Piza 1970. Geothermics special issue 2. Vol. 2, bls. 542-546.
4. Arnórsson, S. og Guðmundsson, G., 1972. Yfirborðs-rannsókn á jarðhita í Biskupstungnahreppi. Skýrsla til OS, JHD, jan. 1972.
5. Björnsson, S., Arnórsson, S. og Tómasson, J., 1972. Economic evaluation of the Reykjanes Thermal Brine Area, Iceland. Bull. Am. Ass. Petrol. Geologists, Vol. 56, bls. 2380-2391.
6. Björnsson, S. og Benediktsson, S., 1968. Gréinargerð um aflmælingar á gufuholum. Skýrsla til OS, JHD, júní 1968.
7. Blount, C.W. og Dickson, F.W., 1969. The solubility of anhydrite (CaSO_4) in $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ from 100 to 450°C and 1 to 1000 bars. Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 33, bls. 227-245.

8. Dickson, F.C., 1966. Solubilities of metallic sulfides and quartz in hydrothermal sulfide solutions. Bull. volcanologique. Vol. XXIX, bls. 605-627.
9. Dickson, F.W., Blount, C.W. og Tunell, G., 1963. Use of hydrothermal solution equipment to determine the solubility of anhydrite in water from 100 to 275°C and from 1 bar to 1000 bars pressure. Am. Jour. Sci., Vol. 26, bls. 61-78.
10. Ellis, A.J. 1959. The solubility of carbon dioxide in water at high temperatures. Am. Jour. Sci., Vol. 257, bls. 217-234
11. Ellis, A.J. og Griggenbach, W., 1971. Hydrogen sulphide ionization and sulphur hydrolysis in high temperature solution. Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 35, bls. 248-260.
12. Fournier, R.O., 1969. Pers. uppl. U.S. Geol. Survey, Menlo Park, California.
13. Fournier, R.O. og Rowe, J.J., 1966. Estimation of underground temperatures from the silica content of water from hot springs and wet steam wells. Am. Jour. Sci., Vol. 264, bls. 685-697.
14. Garrels, R.M. og Christ, C.L., 1965. Solutions, Minerals and Equilibria. Harper and Row Publishers, New York. 450 bls.
15. Guðmundsson, J.S., 1972. Kísiltækni. Skýrsla til OS, JHD, sept., 1972.

16. Handbook of Chemistry and Physics, 46. útgáfa, 1965-66. Chemical Rubber & Co., Ohio.
17. Helgeson, H.C., 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures. Am. Jour. Sci., Vol. 267, bls. 729-804.
18. Hitchen, C.S., 1935. A method for experimental investigation of hydrothermal solutions with notes on its application. Bull. Inst. Mining and Met., No. 364.
19. Kitahara, S., 1960. The polymerization of silicic acid obtained by hydrothermal treatment of quartz and the solubility of amorphous silica. Rev. Phys. Chem. Japan, Vol. 30, no. 1.
20. Kubaschewski, D., Evans, E.Ll og Alcock, C.B., 1967 Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press.
21. Luce, R.W., Bartlett, R.W. og Parks, G.A., 1972. Dissolution kinetics of magnesium silicates. Geochim. Cosmochim. Acta. Vol. 36, bls. 35-50.
22. Morey, G.W., Fournier, R.O. og Rowe, J.J., 1962. The solubility of quartz in water in the temperature interval from 25°-300°C. Geochim. Cosmochim Acta., Vol. 26, bls. 1029-1043.
23. Pitzer, K.S., 1937. The heats of ionization of water, ammonium hydroxide, carbonic, phosphoric, and sulphuric acids. The variation of ionization constants with temperature and entropy change with ionization. Jour. Am. Chem. Soc., Vol. 59, bls. 2365-71.

24. Rizhenko, B.N., 1967. Determination of hydrolysis of sodium silicate and calculation of dissociation constants of orthosilicic acid and at elevated temperatures. *Geochemistry International*, Vol. 4, bls. 99-107.
25. Sillién, G.L. og Martell, A.F., 1964. *Stability Constants of Metal-ion Complexes*. Sp. Publ. No. 17, The Chemical Society, Burlington House, London.
26. *Taschenbuch für den Maschinenbau*, 1935. Verlag von Julius Springer, Berlin.
27. Tómasson, J., 1973, pers. uppl.
28. . Yanagase, T., Suginochara, Y og Yanagase, K., 1970. The properties of scale and their counter plan. U.N. Symposium on the development and utilization of geothermal resources, Pisa 1970. *Geothermics special issue*, Vol. 2.

VIÐAUKI

Hér á eftir er sýnd útleiðsla á reikningi sýrustigs á vatni, sem streymir inn í gufuborholur, áður en suða hefst og einnig eftir að suða hófst, þegar vatnið er í jafnvægi við gufu. Útleiðslan var unnin af Sven Þ. Sigurðssyni á Raunvísindastofnun háskólans.

Eftirfarandi jöfnur gilda, áður en suða hefst:

$$(1) \quad (\text{HS}^-) + (\text{S}^{--}) + (\text{HCO}_3^-) + (\text{CO}_3^{--}) + (\text{H}_3\text{SiO}_4^-) = \Sigma \text{x}^- = C_1$$

$$(2) \quad \frac{(\text{H}^+)(\text{HS}^-)}{(\text{H}_2\text{S})} = K_{\text{H}_2\text{S}} = C_2$$

$$(3) \quad \frac{(\text{H}^+)(\text{S}^{--})}{(\text{HS}^-)} = K_{\text{HS}^-} = C_3$$

$$(4) \quad \frac{(\text{H}^+)(\text{HCO}_3^-)}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} = K_{\text{CO}_2} = C_4$$

$$(5) \quad \frac{(\text{H}^+)(\text{CO}_3^{--})}{(\text{HCO}_3^-)} = K_{\text{HCO}_3^-} = C_5$$

$$(6) \quad \frac{(\text{H}^+)(\text{H}_3\text{SiO}_4^-)}{(\text{H}_4\text{SiO}_4)} = K_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = C_6$$

$$(7) \quad (\text{H}_2\text{S}) + (\text{HS}^-) + (\text{S}^{--}) = C_7$$

$$(8) \quad (\text{H}_2\text{CO}_3) + (\text{HCO}_3^-) + (\text{CO}_3^{--}) = C_8$$

$$(9) \quad (\text{H}_4\text{SiO}_4) + (\text{H}_3\text{SiO}_4^-) = C_9$$

Eftirfarandi jöfnur gilda, eftir að suða hófst:

$$(1) \quad (\text{HS}^-) + (\text{S}^{--}) + (\text{HCO}_3^-) + (\text{CO}_3^{--}) + (\text{H}_3\text{SiO}_4^-) = \frac{C_1}{(1-X)}$$

(2)-(6) sama og áður

$$(7) \quad [(\text{H}_2\text{S}) + (\text{HS}^-) + (\text{S}^{--})] (1-X) + n_{\text{H}_2\text{S}}^g X = C_7 \quad (1)$$

$$(8) \quad [(\text{H}_2\text{CO}_3) + (\text{HCO}_3^-) + (\text{CO}_3^{--})] (1-X) + n_{\text{CO}_2}^g X = C_8 \quad (2)$$

$$(9) \quad [(\text{H}_4\text{SiO}_4) + (\text{H}_3\text{SiO}_4^-)] (1-X) = C_9$$

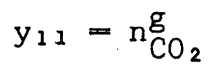
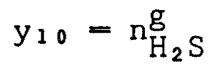
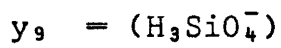
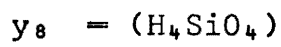
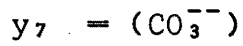
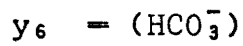
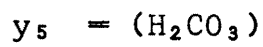
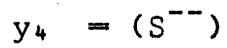
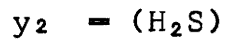
$$(10) \quad \frac{(\text{H}_2\text{S})}{n_{\text{H}_2\text{S}}^g} = A_{\text{H}_2\text{S}} \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^v}{n_{\text{H}_2\text{O}}^g} = C_{10}$$

$$(11) \quad \frac{(\text{H}_2\text{CO}_3)}{n_{\text{CO}_2}^g} = A_{\text{CO}_2} \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^v}{n_{\text{H}_2\text{O}}^g} = C_{11}$$

$$(1) \quad C_7 = (\text{H}_2\text{S}) + (\text{HS}^-) + (\text{S}^{--}) \quad \text{áður en suða hófst}$$

$$(2) \quad C_8 = (\text{H}_2\text{CO}_3) + (\text{HCO}_3^-) + (\text{CO}_3^{--}) \quad \text{áður en suða hófst}$$

Breytistærðirnar eru þessar:



Áður en suða hefst:

$$(1) \quad y_2 + y_4 + y_6 + y_7 + y_9 = C_1$$

$$(2) \quad (y_1 y_3)/y_2 = C_2 \rightarrow y_2 = \frac{y_1 y_3}{C_2} \quad \rightarrow y_2 = \frac{y_1^2 y_4}{C_2 C_3} \quad y_3 = \frac{y_1 y_4}{C_3} \quad (*)$$

$$(3) \quad (y_1 y_4)/y_3 = C_3 \rightarrow y_3 = \frac{y_1 y_4}{C_3}$$

$$(4) \quad (y_1 y_6)/y_5 = C_4 \rightarrow y_5 = \frac{y_1 y_6}{C_4} \quad \rightarrow y_5 = \frac{y_1^2 y_7}{C_4 C_5} \quad y_6 = \frac{y_1 y_7}{C_5} \quad (**)$$

$$(5) \quad (y_1 y_7)/y_6 = C_5 \rightarrow y_6 = \frac{y_1 y_7}{C_5}$$

$$(6) \quad (y_1 y_9)/y_8 = C_6 \quad \rightarrow \quad y_8 = \frac{y_1 y_9}{C_6} \quad (***)$$

$$(7) \quad y_2 + y_3 + y_4 = C_7$$

$$(8) \quad y_5 + y_6 + y_7 = C_8$$

$$(9) \quad y_8 + y_9 = C_9$$

$$(*) \text{ \& } (7) \quad \rightarrow y_4 \left(\frac{y_1^2}{C_2 C_3} + \frac{y_1}{C_3} + 1 \right) = C_7$$

$$(**) \text{ \& } (8) \quad \rightarrow y_7 \left(\frac{y_1^2}{C_4 C_5} + \frac{y_1}{C_5} + 1 \right) = C_8 \quad (I)$$

$$(***) \text{ \& } (9) \quad \rightarrow y_9 \left(\frac{y_1}{C_6} + 1 \right) = C_9$$

$$(1), (*) \text{ \& } (**) \quad \rightarrow y_4 \left(\frac{y_1}{C_3} + 1 \right) + y_7 \left(\frac{y_1}{C_5} + 1 \right) + y_9 = C_1 \quad (II)$$

(I) og (II) \rightarrow að y_1 , þ.e.a.s. (H^+) verður að vera lausn á eftirfarandi jöfnu:

$$\frac{C_7 y_1 + C_3 \cdot C_7}{\frac{1}{C_2} y_1^2 + y_1 + C_3} + \frac{C_8 y_1 + C_5 \cdot C_8}{\frac{1}{C_4} y_1^2 + y_1 + C_5} + \frac{C_6 C_9}{y_1 + C_6} = C_1 \quad (III)$$

Eftir að suða hófst:

$$(1) \quad y_1 + y_4 + y_6 + y_7 + y_9 = \bar{C}_1 = \frac{C_1}{(1-X)}$$

(2)-(6) eins og áður, þ.e. (*), (***) og (****) gilda

$$(7) \quad y_2 + y_3 + y_4 + \frac{X}{1-X} y_{10} = \bar{C}_7 = \frac{C_7}{(1-X)}$$

$$(8) \quad y_5 + y_6 + y_7 + \frac{X}{1-X} y_{11} = \bar{C}_8 = \frac{C_8}{(1-X)}$$

$$(9) \quad y_8 + y_9 = \bar{C}_9 = \frac{C_9}{(1-X)}$$

$$(10) \quad y_2/y_{10} = C_{10}$$

$$(11) \quad y_5/y_{11} = C_{11}$$

$$(7) \ \& \ (10) \ \rightarrow \left(1 + \frac{X}{(1-X)C_{10}}\right)y_2 + y_3 + y_4 = \bar{C}_7$$

$$(8) \ \& \ (11) \ \rightarrow \left(1 + \frac{X}{(1-X)C_{11}}\right)y_5 + y_6 + y_7 = \bar{C}_8$$

Þetta breytir (I) þannig að

$$y_4 \left(\left(1 + \frac{X}{(1-X)C_{10}}\right) \frac{y_1^2}{C_2 C_3} + \frac{y_1}{C_3} + 1 \right) = \bar{C}_7$$

$$y_7 \left(\left(1 + \frac{X}{(1-X)C_{11}}\right) \frac{y_1^2}{C_4 C_5} + \frac{y_1}{C_5} + 1 \right) = \bar{C}_8$$

$$y_9 \left(\frac{y_1}{C_6} + 1 \right) = \bar{C}_9$$

þannig að III gildir áfram, ef

$$\begin{array}{lll} C_1 \rightarrow \frac{C_1}{1-X} & C_2 \rightarrow \frac{C_2}{\left(1 + \frac{X}{(1-X)C_{10}}\right)} & C_3 \rightarrow C_3 \\ & C_4 \rightarrow \frac{C_4}{\left(1 + \frac{X}{(1-X)C_{11}}\right)} & C_5 \rightarrow C_5 \quad C_6 \rightarrow C_6 \\ & C_7 \rightarrow \frac{C_7}{(1-X)} & C_8 \rightarrow \frac{C_8}{(1-X)} \quad C_9 \rightarrow \frac{C_9}{(1-X)} \end{array}$$

Niðurstaða

$y = (H^+)$ á að vera lausn á eftirfarandi jöfnu:

$$\frac{a_1 y + a_2}{a_3 y^2 + y + a_4} + \frac{b_1 y + b_2}{b_3 y^2 + y + b_4} + \frac{c_2}{y + c_4} = d$$

þar sem

	Fyrir suðu	Eftir suðu
a_1	$S^{(1)}$	$\frac{S}{(1-X)}$
a_2	$K_{HS^-} \cdot S$	$K_{HS^-} \frac{S}{(1-X)}$
a_3	$\frac{1}{K_{H_2S}}$	$(1 + \frac{X n_{H_2O}^g}{(1-X) n_{H_2O}^v \cdot A_{H_2S}}) / K_{H_2S}$
a_4	K_{HS^-}	K_{HS^-}
b_1	$G^{(2)}$	$\frac{G}{(1-X)}$
b_2	$K_{HCO_3^-} \cdot G$	$K_{HCO_3^-} \frac{G}{(1-X)}$
b_3	$\frac{1}{K_{CO_2}}$	$(1 + \frac{X n_{CO_2}^g}{(1-X) n_{CO_2}^v \cdot A_{CO_2}}) / K_{CO_2}$
b_4	$K_{HCO_3^-}$	$K_{HCO_3^-}$
c_2	$K_{H_4SiO_4} \cdot SI^{(3)}$	$K_{H_4SiO_4} \cdot \frac{SI}{(1-X)}$
c_4	$K_{H_4SiO_4}$	$K_{H_4SiO_4}$

	Fyrir suðu	Eftir suðu
d	$T^{(4)}$	$\frac{T}{(1-X)}$

þar sem

$$(1) \quad S = (H_2S) + (HS^-) + (S^{--})$$

$$(2) \quad G = (H_2CO_3) + (HCO_3^-) + (CO_3^{--})$$

$$(3) \quad SI = (H_4SiO_4) + (H_3SiO_4^-)$$

$$(4) \quad T = (HS^-) + (S^{--}) + (HCO_3^-) + (CO_3^{--}) + (H_3SiO_4^-)$$

Eða:

y er ein rót fimmlíðunnar

$$r_5 y^5 + r_4 y^4 + r_3 y^3 + r_2 y^2 + r_1 y + r_0 = 0$$

þar sem

$$r_5 = a_3 b_3 d$$

$$r_4 = a_3 b_3 \left[d \left[\frac{1}{a_3} + \frac{1}{b_3} + c_4 \right] - \left[c_2 + \frac{a_1}{a_3} + \frac{b_1}{b_3} \right] \right]$$

$$r_3 = a_3 b_3 c_4 \left[d \left[\frac{1}{a_3} + \frac{1}{b_3} \right] - \left[\frac{a_1}{a_3} + \frac{b_1}{b_3} \right] \right] + d \left[1 + a_3 b_4 + a_4 b_3 \right] \\ - \left[a_2 b_3 + a_3 b_2 \right] - (a_1 + b_1) - c_2 (a_3 + b_3)$$

$$r_2 = a_4 b_4 c_4 d \left[\frac{a_3}{a_4} + \frac{b_3}{b_4} \right] + c_4 \left[d - (a_1 + b_1 + a_2 b_3 + a_3 b_2) \right] \\ + a_4 \left[d - (b_1 + b_3 c_2) \right] + b_4 \left[d - (a_1 + a_3 c_2) \right] - (a_2 + b_2 + c_2)$$

$$r_1 = a_4 b_4 c_4 \left[d \left[\frac{1}{a_4} + \frac{1}{b_4} + \frac{1}{c_4} \right] - \left[\frac{a_1}{a_4} + \frac{b_1}{b_4} \right] \right] - a_4 (b_2 + c_2) \\ - b_4 (a_2 + c_2) - c_4 (a_2 + b_2)$$

$$r_0 = a_4 b_4 c_4 \left[d - \frac{a_2}{a_4} - \frac{b_2}{b_4} - \frac{c_2}{c_4} \right]$$

Ath. $r_0 = K_{HS^-} \cdot K_{HCO_3^-} \cdot K_{H_4SiO_4} (T - S - G - SI) \left(\cdot \frac{1}{1-X} \right)$

$$= - K_{HS^-} \cdot K_{HCO_3^-} \cdot K_{H_4SiO_4} \cdot \left[(H_2S) + (H_2CO_3) + (H_4SiO_4) \right] < 0$$

→ H er póstítív raunrót

Stuðla fimlliðunnar má líka gefa samkvæmt eftirfarandi:

$$r_5 = \frac{\gamma T}{K_{H_2S} K_{CO_2}}$$

$$r_4 = \frac{\gamma}{K_{H_2S} K_{CO_2}} \left[(T-S) K_{H_2S} + (T-G) K_{CO_2} + (T-SI) K_{H_4SiO_4} \right]$$

$$r_3 = \frac{\gamma}{K_{H_2S} K_{CO_2}} \left[(T-S) K_{H_2S} (K_{HS^-} + K_{H_4SiO_4}) + (T-G) K_{CO_2} \right.$$

$$\left. (K_{HCO_3^-} + K_{H_4SiO_4}) + (T-S-G) K_{H_2S} K_{CO_2} - SI \cdot K_{H_4SiO_4} \right.$$

$$\left. (K_{H_2S} + K_{CO_2}) \right]$$

$$r_2 = \gamma \left[(T-S-SI) \frac{K_{HS^-} \cdot K_{H_4SiO_4}}{K_{CO_2}} + (T-G-SI) \frac{K_{HCO_3^-} \cdot K_{H_4SiO_4}}{K_{H_2S}} \right. \\ \left. + (T-S-G)(K_{HS^-} + K_{HCO_3^-} + K_{H_4SiO_4}) - SI \cdot K_{H_4SiO_4} \right]$$

$$r_1 = \gamma \left[(T-S-G-SI) K_{H_4SiO_4} (K_{HCO_3^-} + K_{HS^-}) + (T-G-S) K_{HS^-} K_{HCO_3^-} \right]$$

$$r_0 = \gamma \left[(T-S-G-SI) K_{HS^-} K_{HCO_3^-} K_{H_4SiO_4} \right]$$

Eina breyting, sem verður, þegar við tökum suðutilfellið, er þá:

I γ verður $\frac{1}{1-X}$ í stað 1

II K_{H_2S} breytist í $K_{H_2S} / \left(1 + \frac{X n_{H_2O}^g}{(1-X) n_{H_2O}^v A_{H_2S}} \right)$

III K_{CO_2} breytist í $K_{CO_2} / \left(1 + \frac{X n_{H_2O}^g}{(1-X) n_{H_2O}^v A_{CO_2}} \right)$

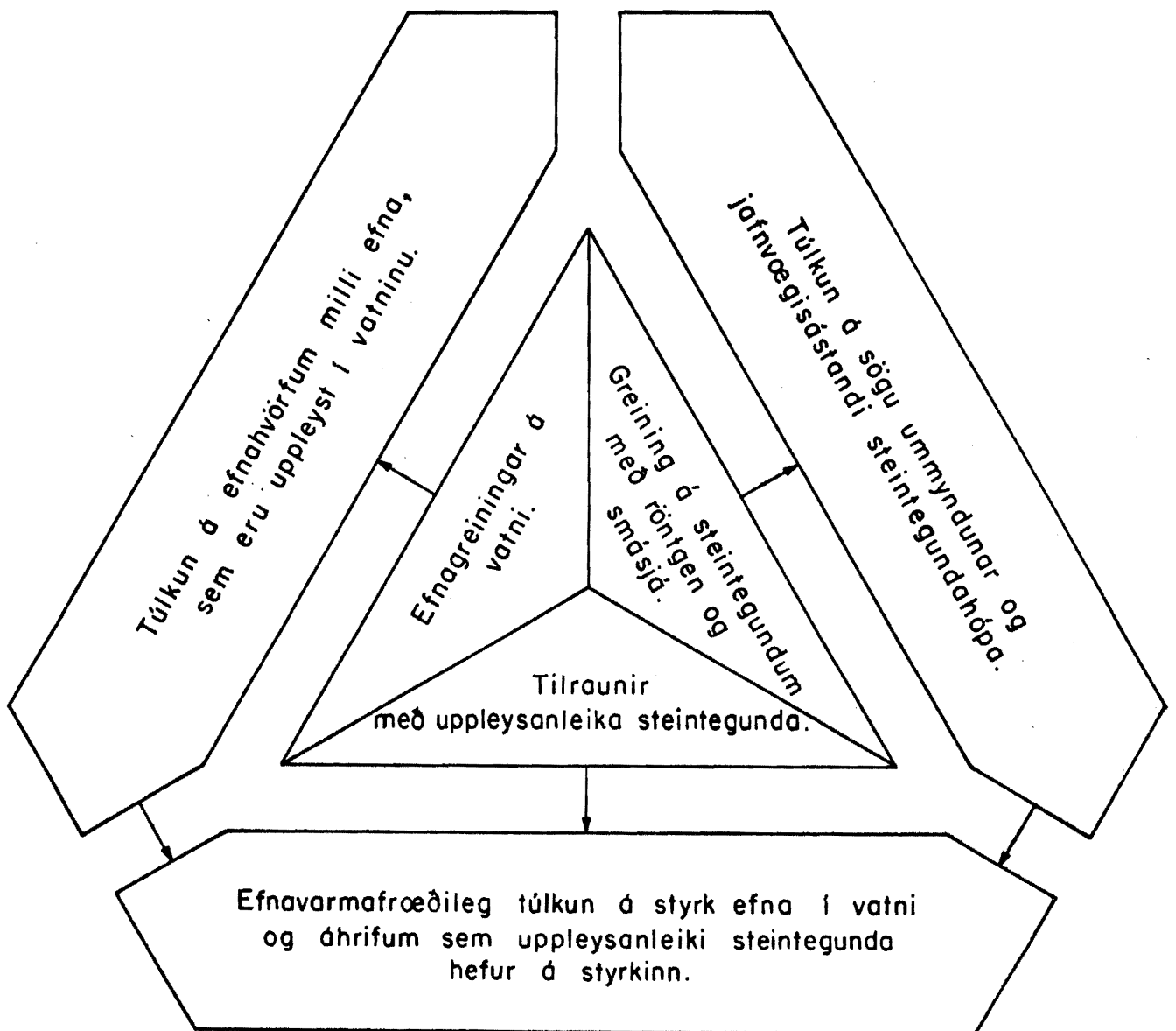
Hægur vandi er og fljótlegastur að ákvarða rætur fimmlíða númersett.

Fróðlegt væri að kanna, hvort til séu fleiri raunrætur en sú póstítíva rót, sem ég hefi sannað, að hljóti að vera til.



MYND 0.1

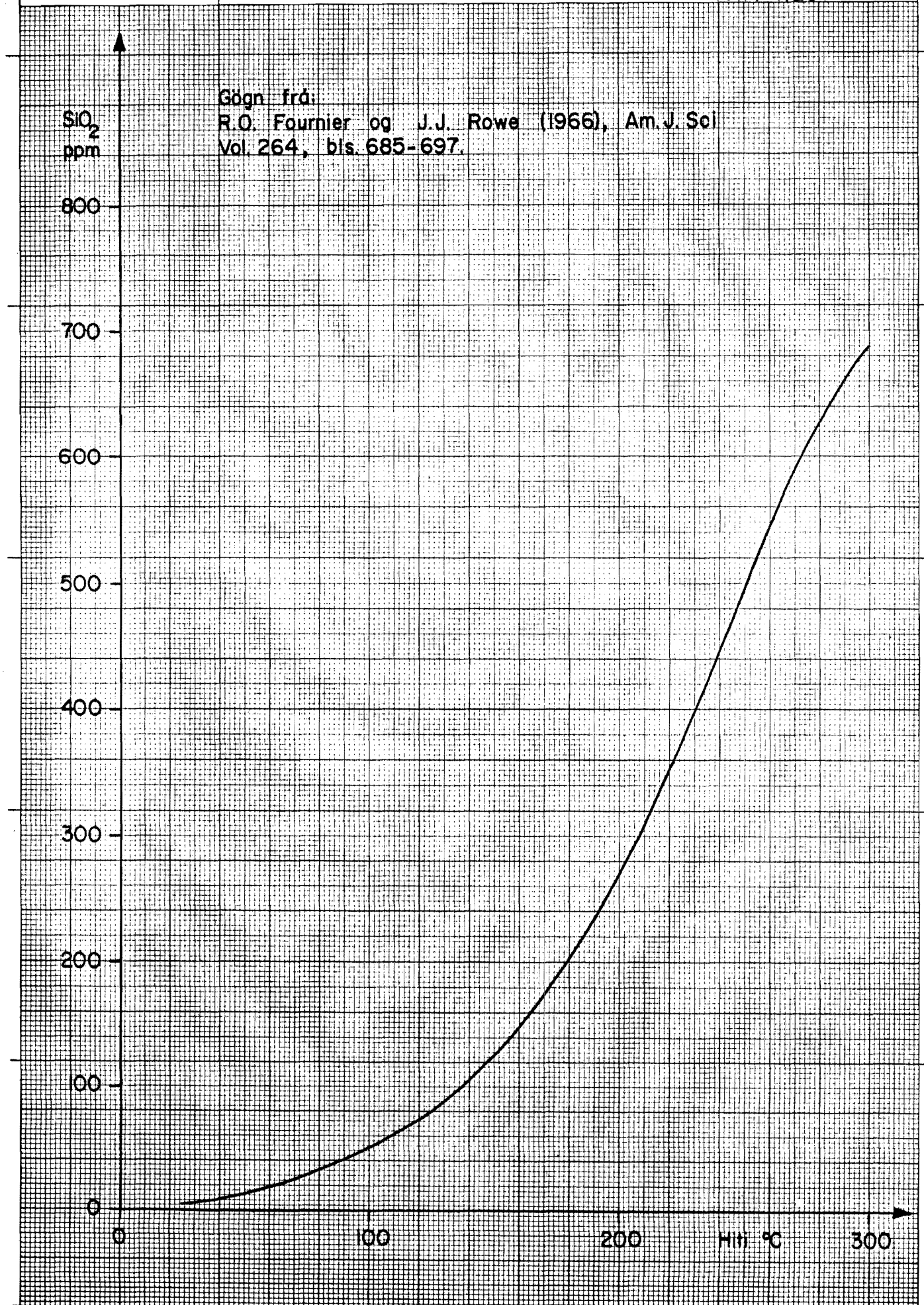
Efnavarmafræðileg túlkun á ástandi
og breytingum í berggrunni jarðhitakerfa



MYND 1.1

Upplýsanleiki kvars á hitabilinu
25-300 °C eftir 3-fasa ferlinum:
Kvars - vatn - gufa

Gögn frá:
R.O. Fournier og J.J. Rowe (1966), Am. J. Sci
Vol. 264, bls. 685-697.



MYND 1.2

Upplýsanleiki kalsedóns á
hitabilinu 20-160 °C eftir 3-fasa
ferlinum: Kalsedón - vatn - gufa

SiO₂
ppm

Gagn frd:
R.O Fournier (1969), pers. uppl.
 $-\log \text{SiO}_2 = \frac{1032}{T^{\circ}\text{K}} + 0.09$

200

50

100

50

0

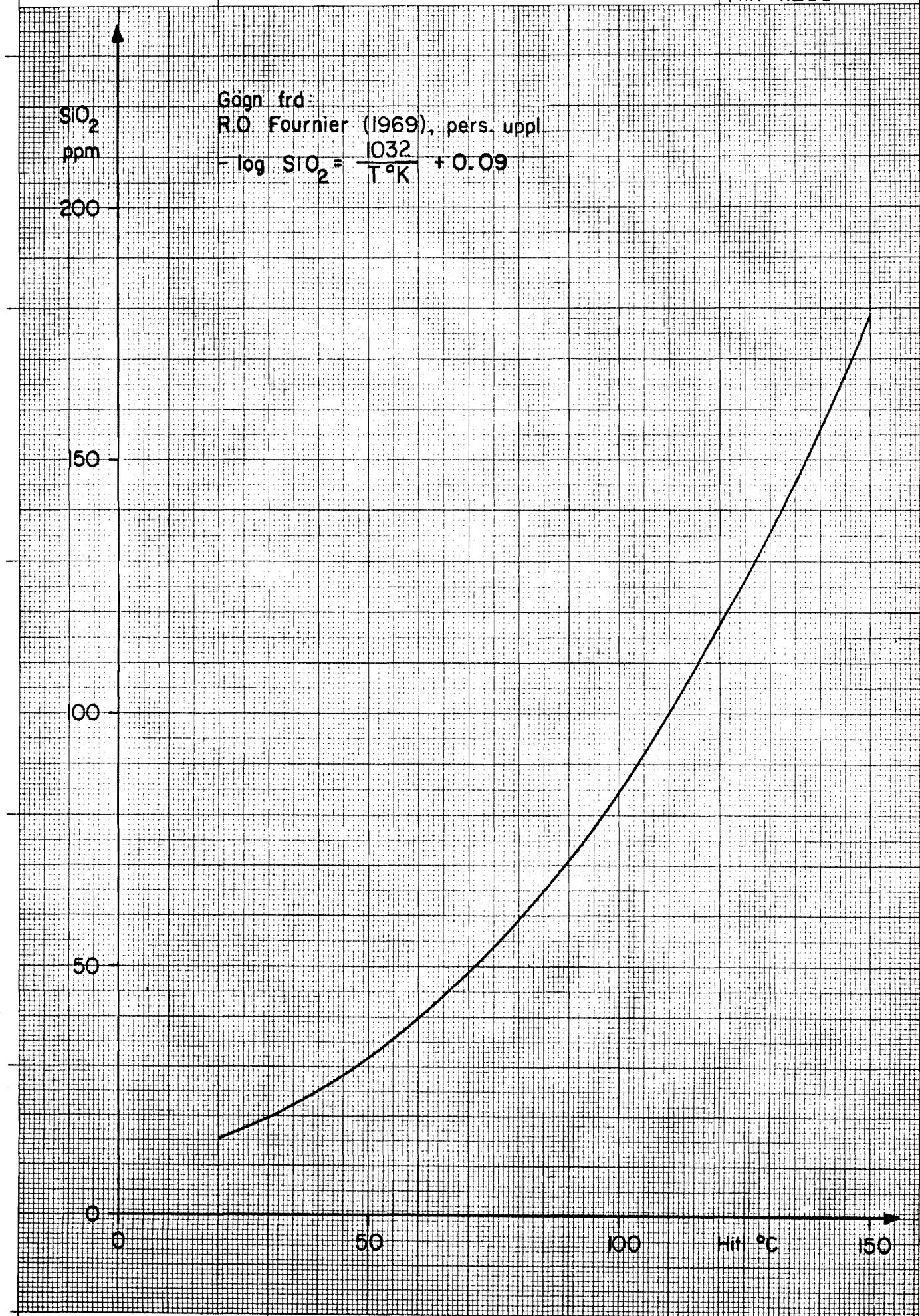
0

50

100

Hitl °C

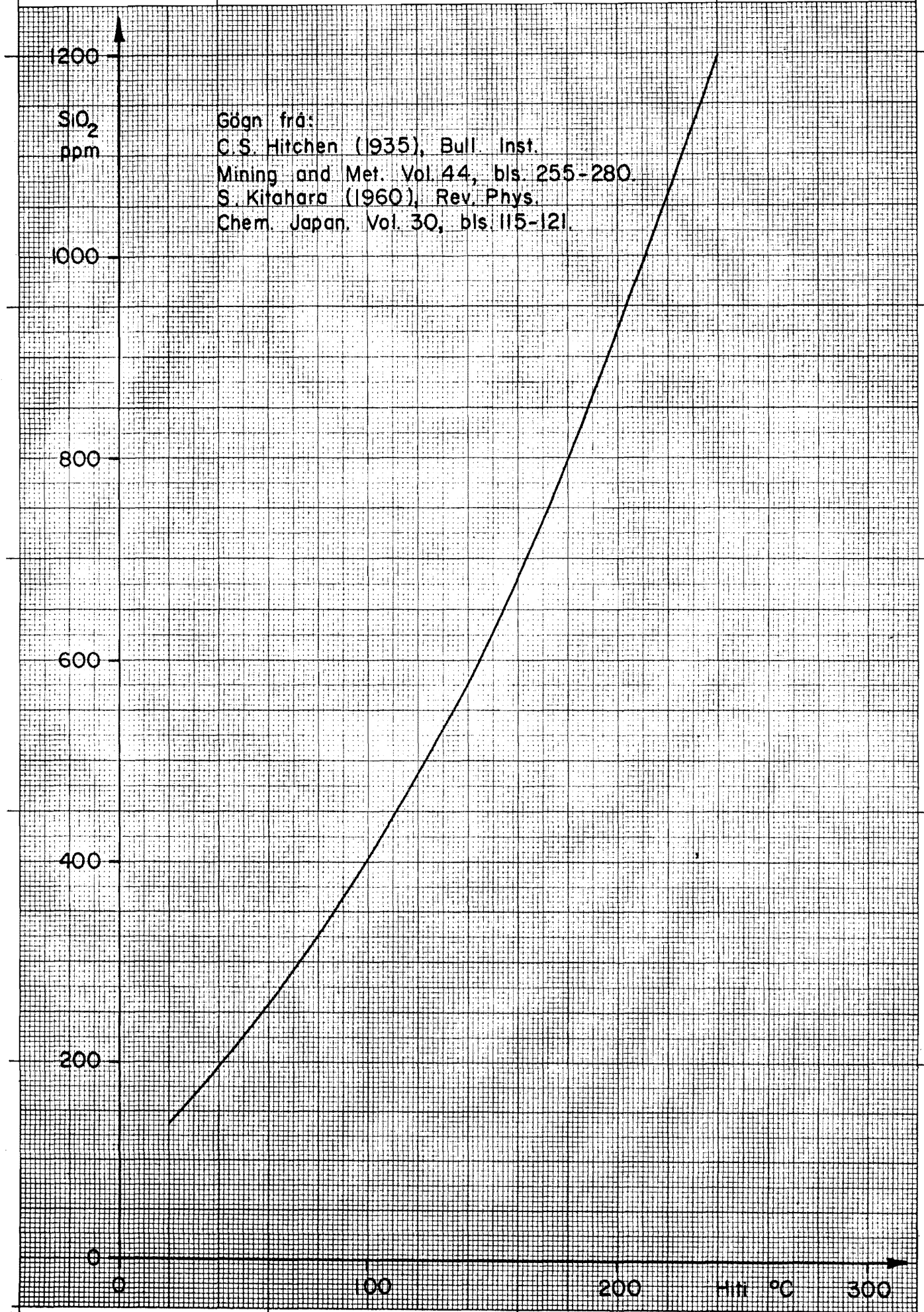
150



MYND 1.3

Upplýsanleiki ópals á hitabilinu
20-240 °C eftir 3-fasa
ferlinum: Ópal-vatn-gufa

Gögn frá:
C.S. Hitchen (1935), Bull. Inst.
Mining and Met. Vol. 44, bls. 255-280.
S. Kitahara (1960), Rev. Phys.
Chem. Japan, Vol. 30, bls. 115-121.



73 25 01 - 533 A4 - 1 x 1 mm

MYND 1.4

Samanburður á uppleysanleika kvars
við mismunandi hita og ① þrýsting
mettaðrar vatnsgufu og ② 1000 atm.

Gagn frá:
R. O. Fournier og J. J. Rowe (1966), Am. J. Sci.
Vol. 264, bls. 685-697
C. W. Morey et. al (1962) Geochim.
Cosmochim. Acta, Vol. 26, bls. 1029-1043

SiO₂
ppm

800

700

600

500

400

300

200

100

0

0

100

200

Hitu °C

300

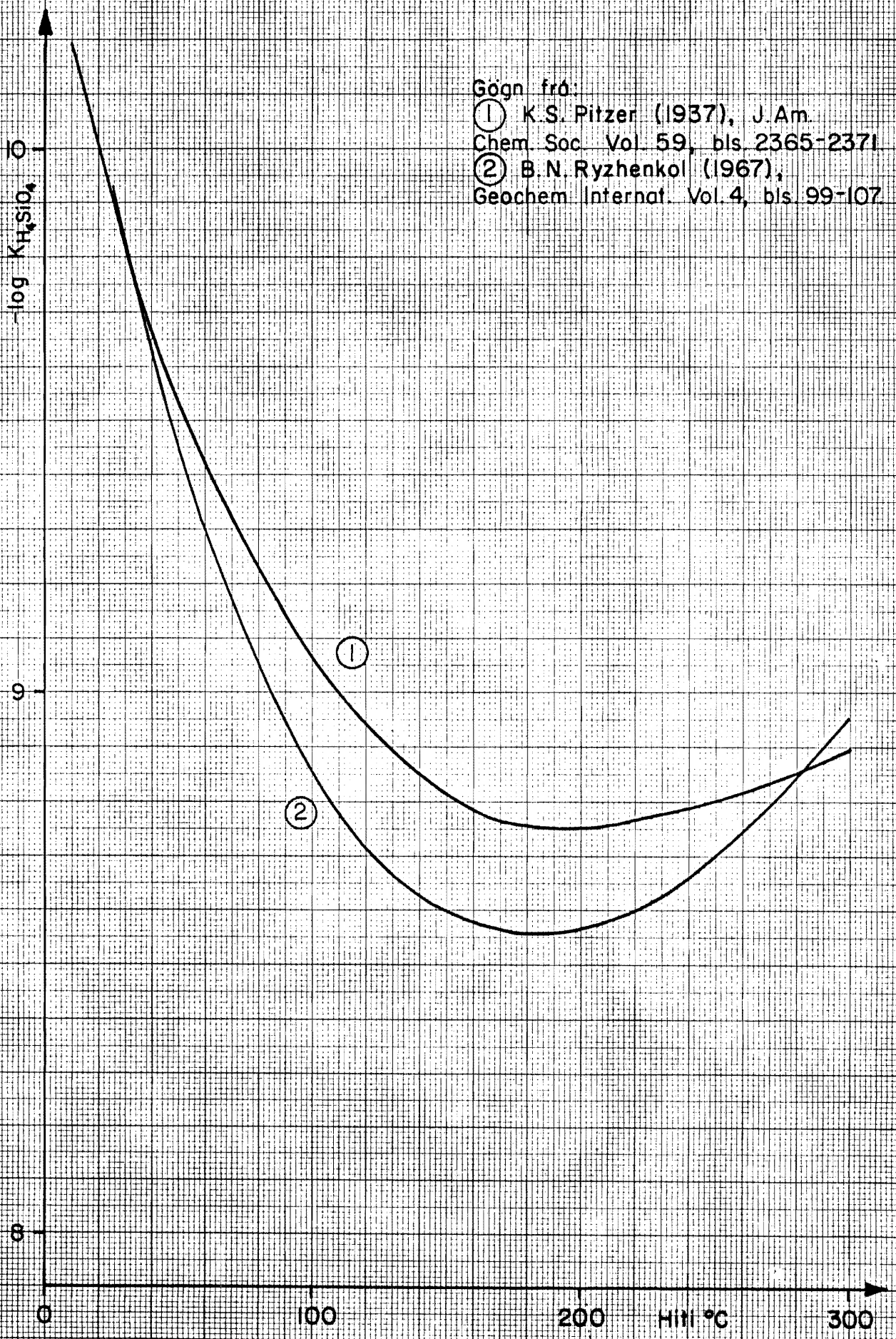
②

①

MYND 1.5

Gildi á kleyfnistuðli kísilsýru
(KH_4SiO_4) á hitabilinu 25-300 °C

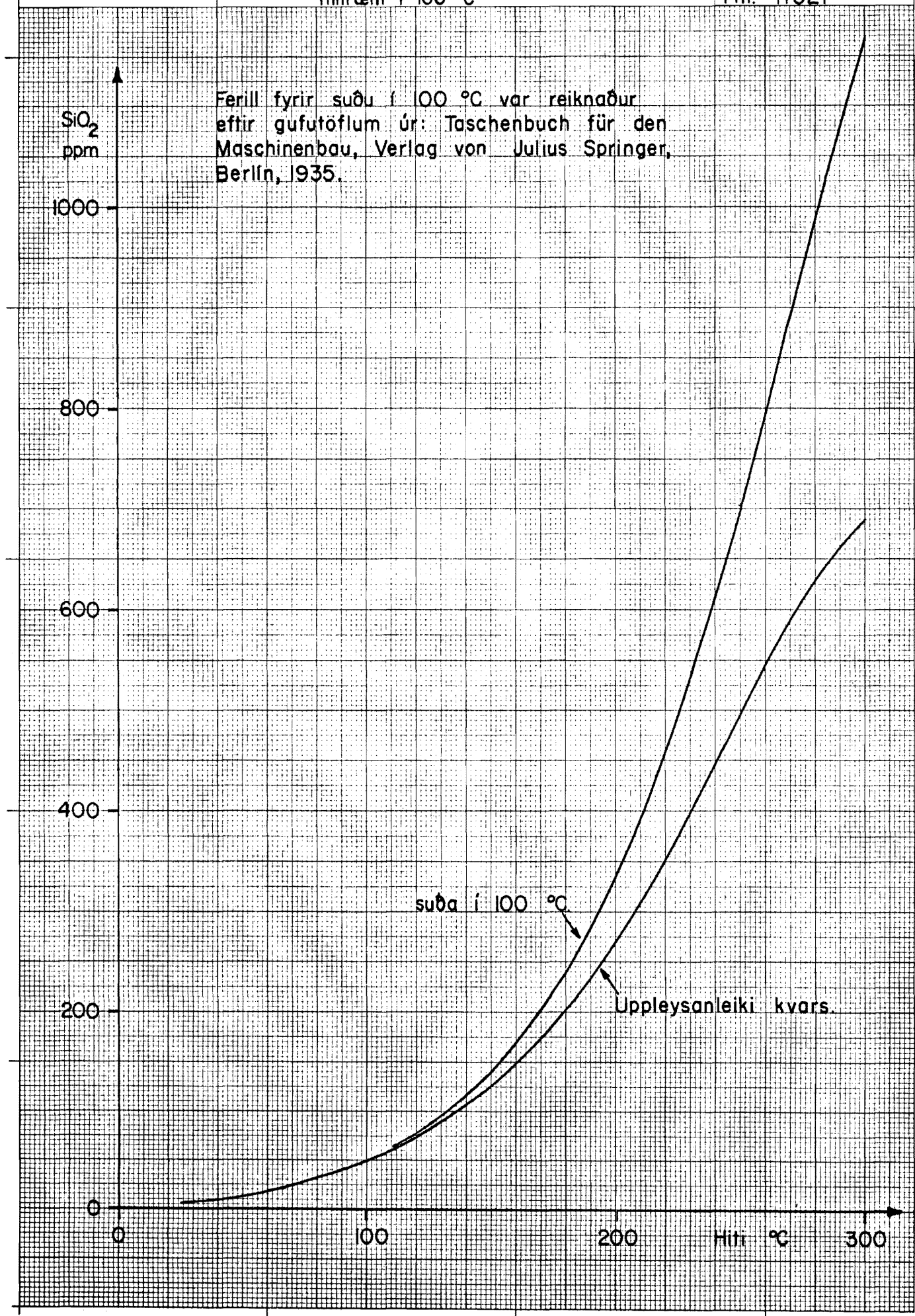
Gögn frá:
① K.S. Pitzer (1937), J. Am. Chem. Soc. Vol. 59, bls. 2365-2371
② B.N. Ryzhenkol (1967), Geochem. Internat. Vol. 4, bls. 99-107.



73 25 01 - 523 A4 - 1 x 1 mm

Upplýsanleiki kvars á ferlinum: gufa-
vatn-kvars og kísilinnihald í vatni, sem
var í jafnvægi við kvars og hefur söðið
innrænt í 100 °C

Ferill fyrir söðu í 100 °C var reiknaður
eftir gufutöflum úr: Taschenbuch für den
Maschinenbau, Verlag von Julius Springer,
Berlin, 1935.



73 25 01 - 523 A4 - 1 x 1 mm

MYND 2.1

Kleyfnistuðull kolsýru (H_2CO_3)
á hitabilinu 25-300 °C

Gögn frá:
H.C. Helgeson, Am. J. Sci. Vol. 267 bls. 729-804.

$-\log K_{H_2CO_3}$

8

7

6

5

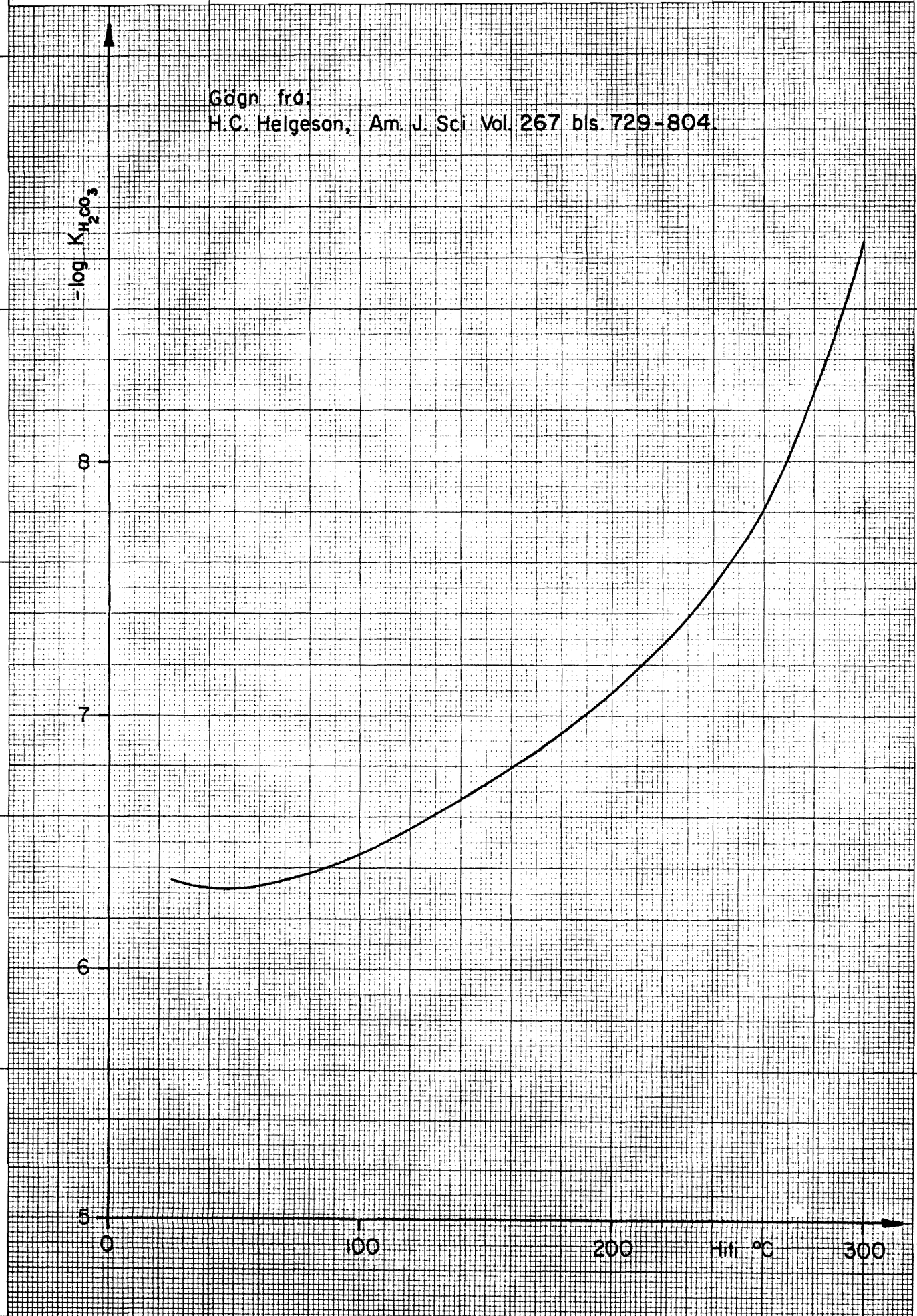
0

100

200

Hitn °C

300



auð 732501 - 523 A4 - 1 x 1 mm

MYND 2.2

Samband suðumarks vatns og
þrýstings / dýpis á hitabilinu 100-325 °C

Gögn frá:
Taschenbuch für den Maschinenbau,
Verlag von Julius Springer, Berlin 1935.
Skýrsla J.H.D. Suðuhiti í borholum, 1966.

Þrýst.
ata.

Dýpi
m.

100
1800
80
1400
60
1000
40
600
20
200
0

Þrýstingur →

← Dýpi

100 200 300 400 Hit °C

7325 01 - 523 A4 - 1 x 1 mm

MYND 2.3

Gildi á A_{H_2S} og A_{CO_2} á
hitabilinu 100-300 °C

slóg A

4

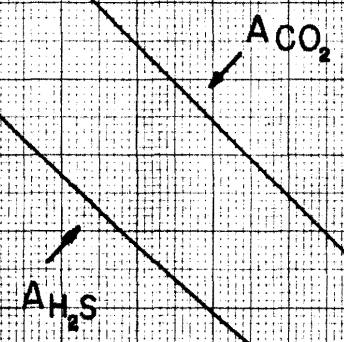
3

2

1

0

Gögn frá:
H. C. Helgeson (1969),
Am. J. Sci., Vol 267,
bls. 729-804.
H. C. Helgeson (1969),
og Ellis (1959), ber
vel saman við gildi á
 A_{CO_2} .



NB. (sjá Ellis 1959)

$$A = \frac{D}{1 + (n^V_o / n^V_{H_2O})(1-D)}$$

Fyrir hita og samsetn. háhitavatns
gildir $D \ll 1, n^V_o \ll n^V_{H_2O}$,

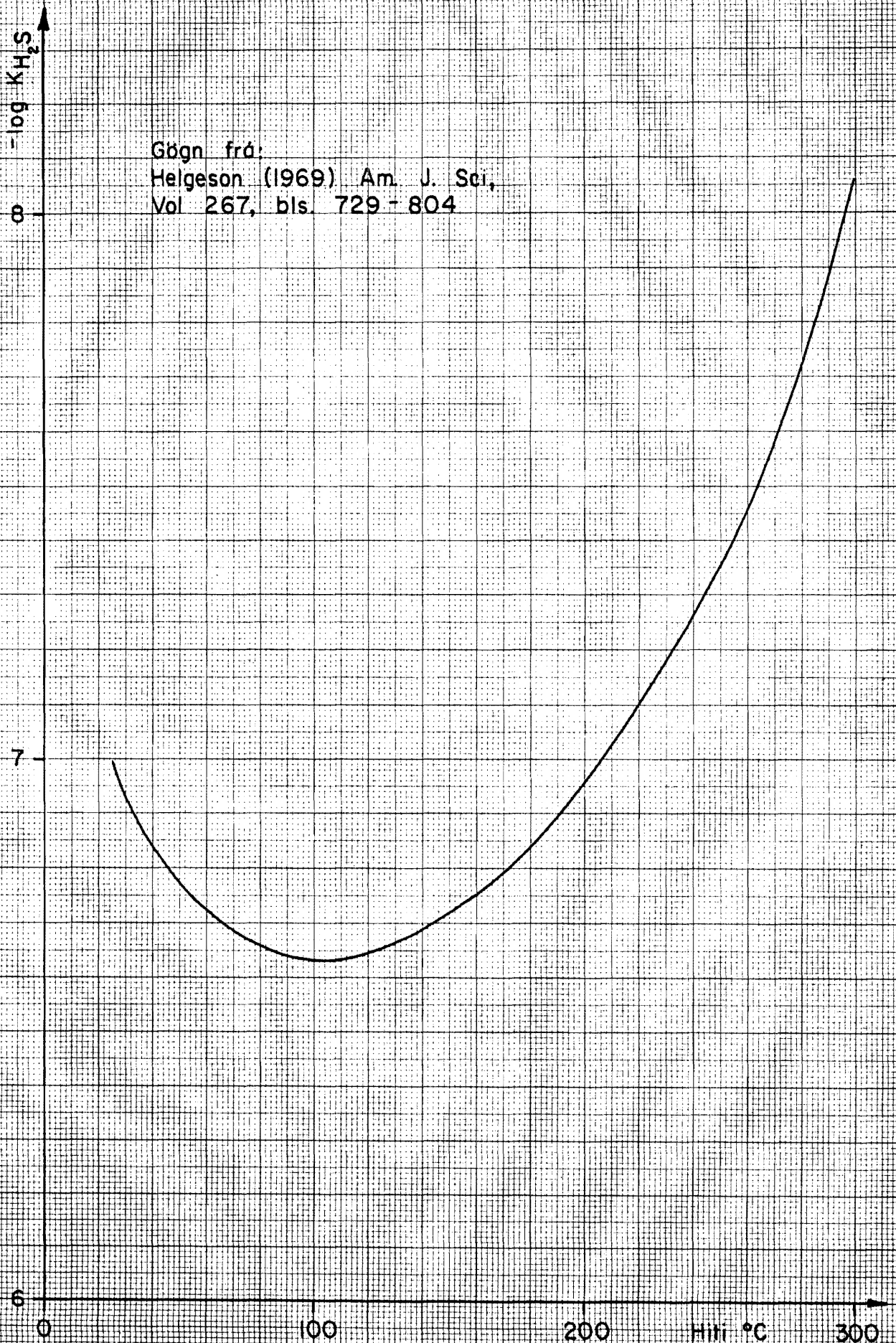
því $A \approx D$

0 100 200 300 Hitir °C

MYND 2.4

Kleyfnistuðull brennisteinsvetnis
(K_{H_2S}) á hitabilinu 25 - 300 °C

Gögn frá:
Helgeson (1969) Am. J. Sci.,
Vol 267, bls. 729 - 804

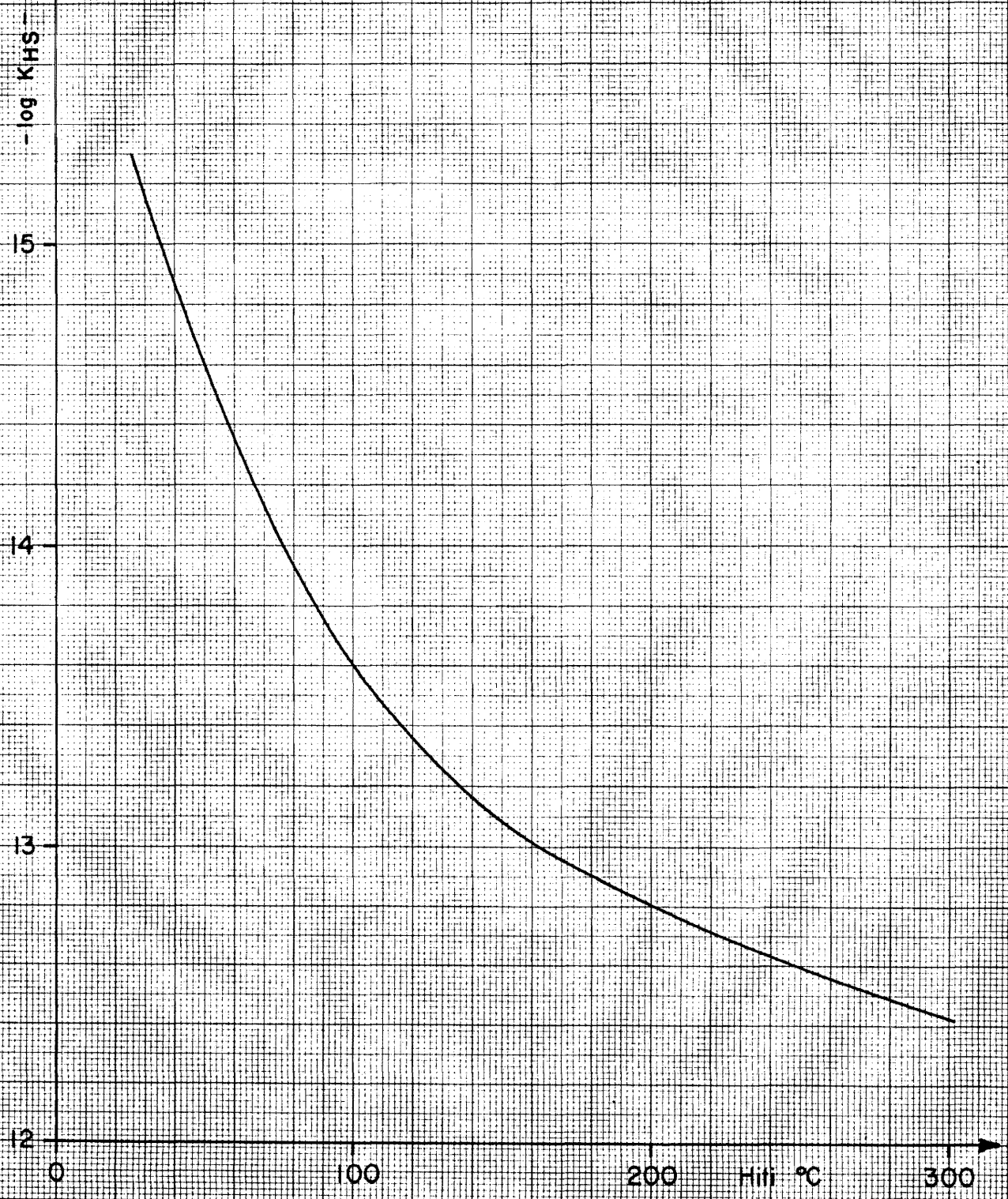


1:25.01-523 A4-1x1 mm

MYND 2.5

Kleyfnistuðull kísúlfíðs (K_{HS^2})
á hitabilinu 25-300 °C

Gögn frá:
F. W. Dickson (1966) Bull. volcanologique,
Vol 29, bls. 605-628



MYND 2.6

Kleifnistuðull bíkarbonats (KHCO_3^-)
á hitabilinu 25-300 °C

Gögn frá:
H. C. Helgeson (1969), Am. J. Sci.,
Vol. 267, bls. 729-804.

$-\log \text{KHCO}_3^-$

13

12

11

10

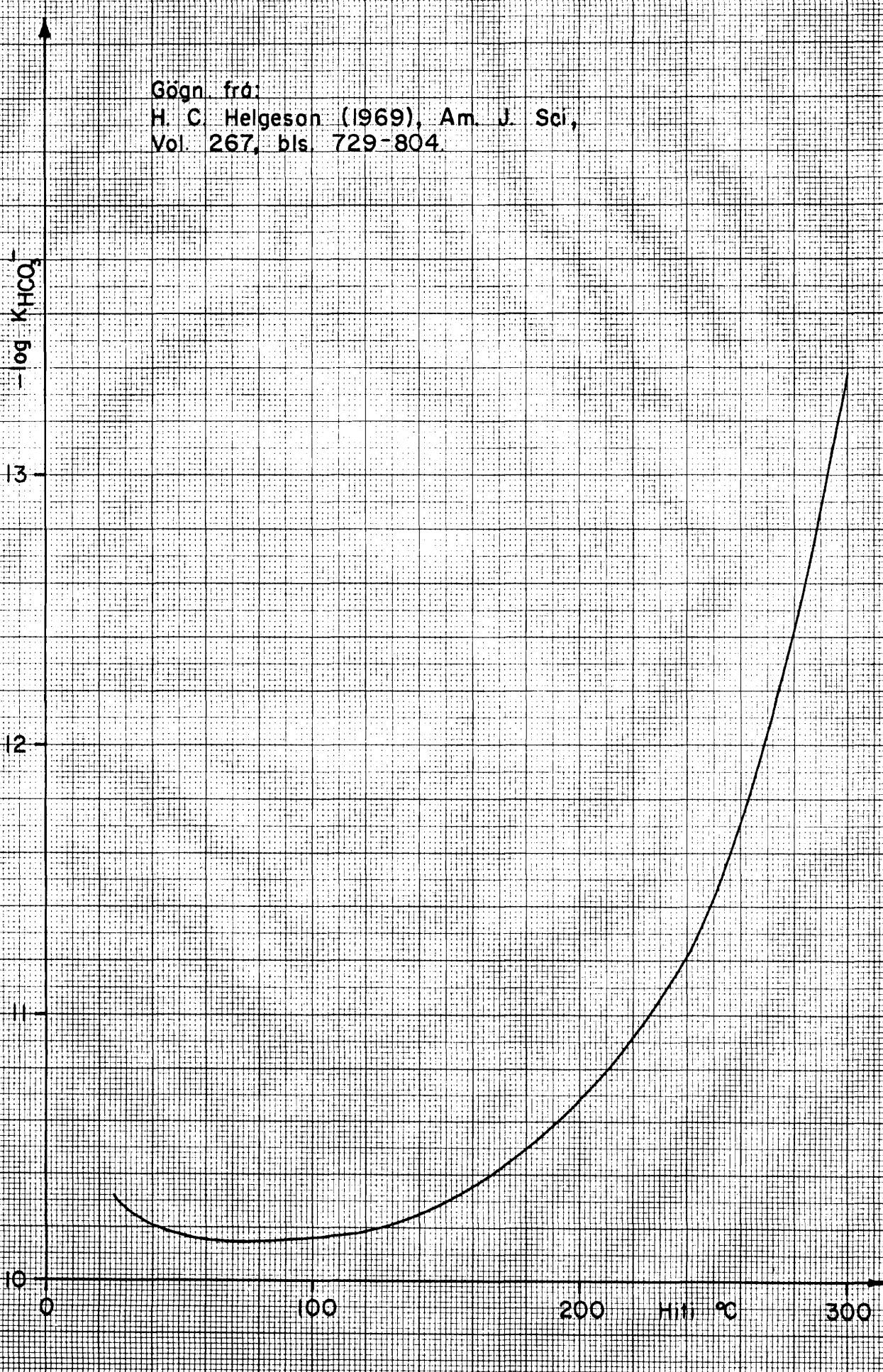
0

100

200

Hitu °C

300

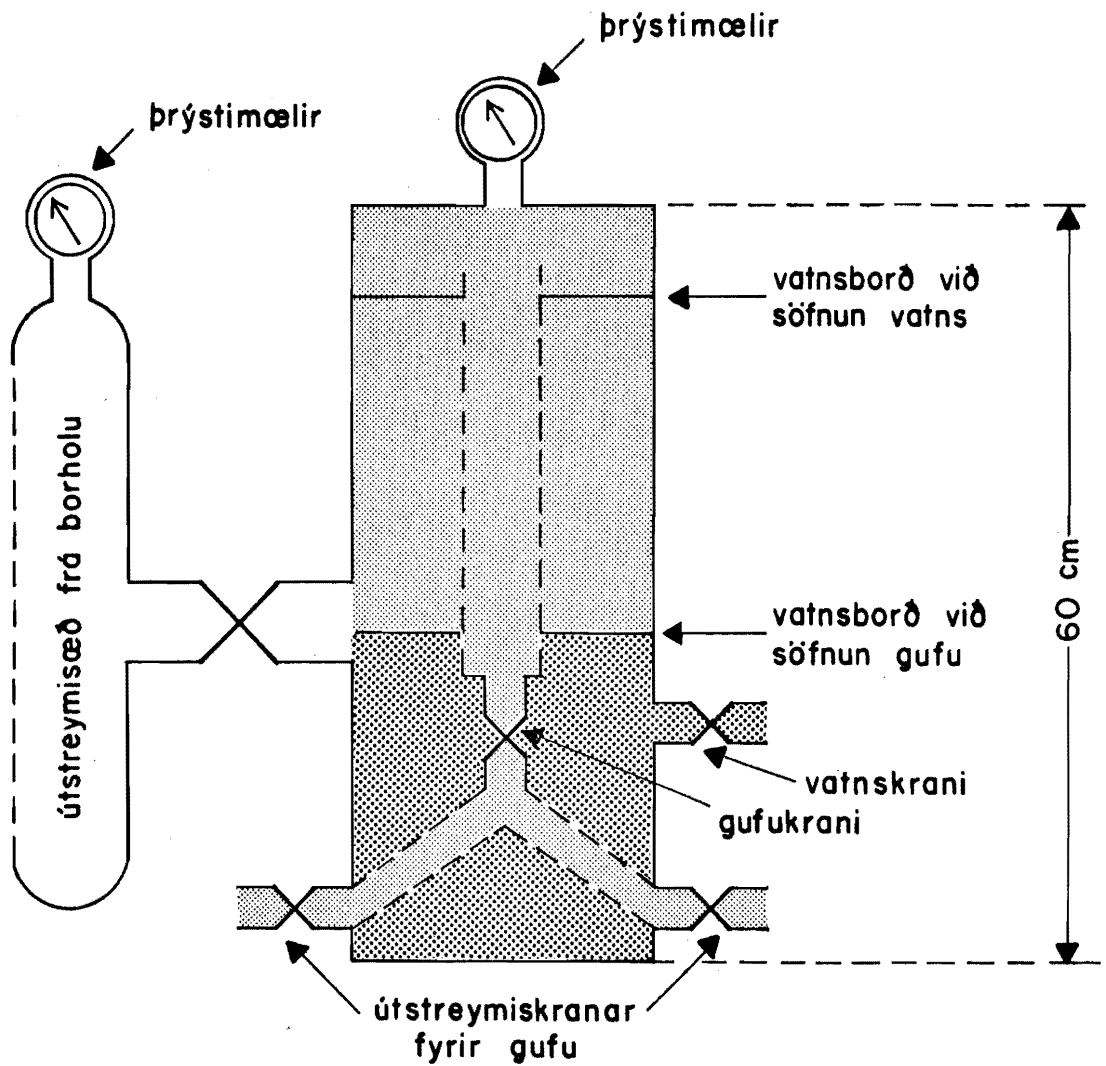


100 150 200 250 300 350 400 450 500 550 600 650 700 750 800 850 900 950 1000



Þversnið af skilju notuð við söfnun vatns, gufu og gass úr gufuborholum.

Mynd 3.1



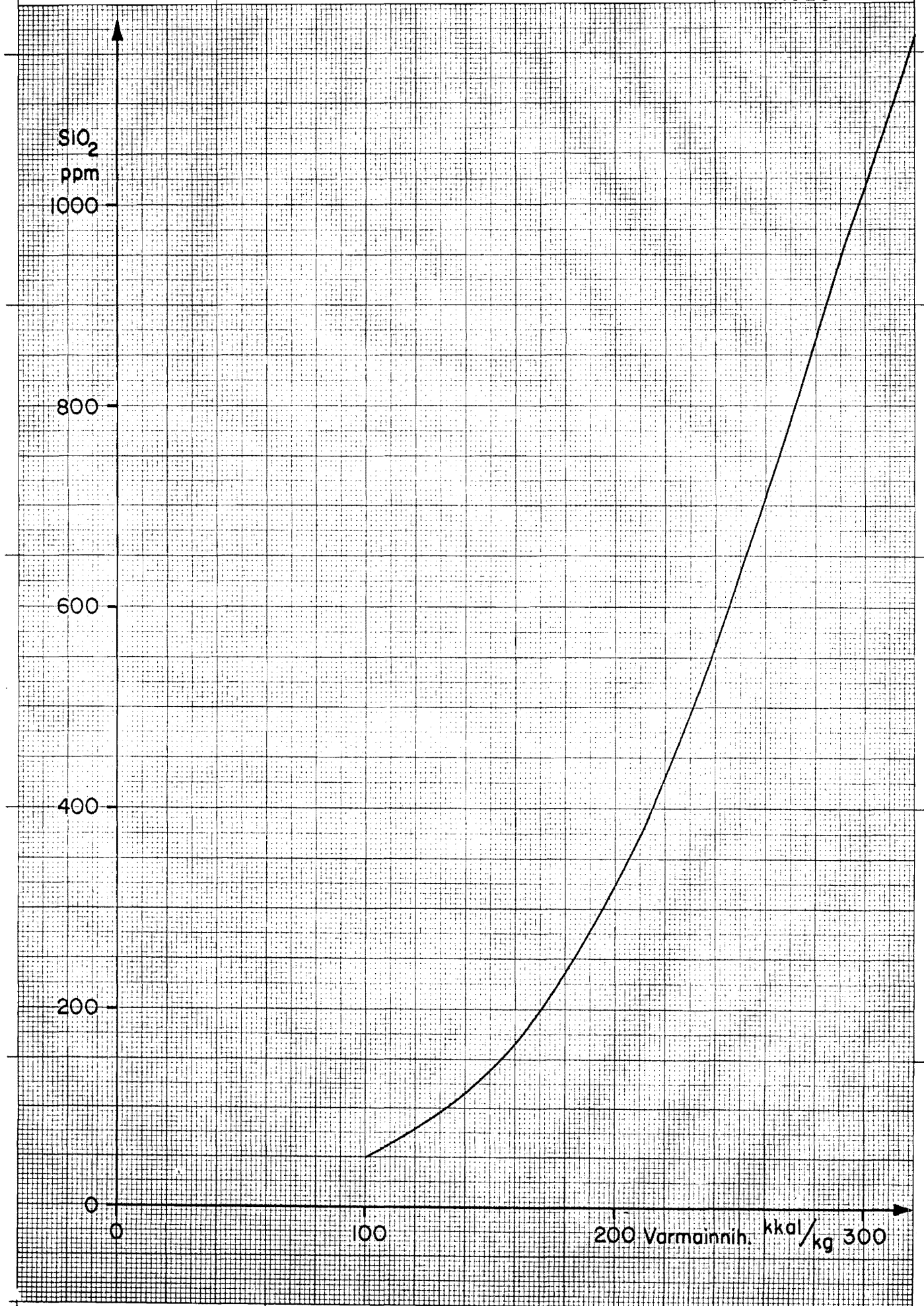
 vatn

 gufa

Skiljan er einangruð.

MYND 3.2

Samband varmáinnihalds og kísilinnihalds
í vatni, sem hefur sodið innrænt í 100 °C



MYND 4.1

Upplýsanleiki Kalsts (CaCO_3)
á hitabilinu 25-300 °C

Gögn frá:
H. C. Helgeson (1969) Am. J. Sci.,
Vol. 267, bls. 729-804

- log K_{CaCO_3}

14

13

12

11

10

9

8

7

0

100

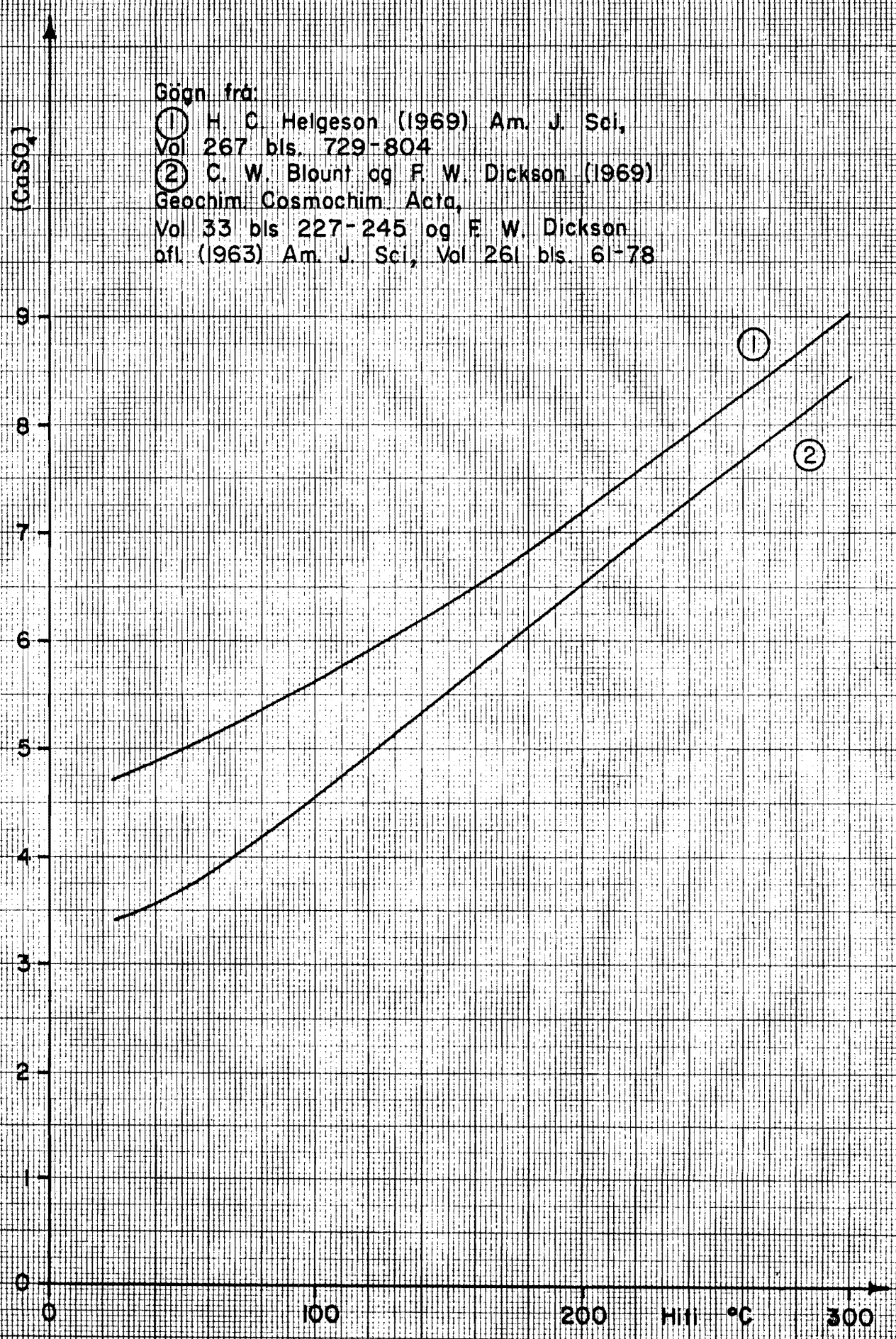
200

Hitn °C

300

MYND 4.2

Uppleysanleiki anhydrits (CaSO_4)
á hitabilinu 25-300 °C



73 25 01 - 523 A4 - 1 x 1 mm

MYND 4.3

Uppleysanleiki flúoríts (CaF_2)

á hitabilinu 25-300 °C

Gögn frá:

H. C. Helgeson (1969) Am. J. Sci.,

Vol. 267, bls. 729-804

$-\log \text{CaF}_2$

2

11

0

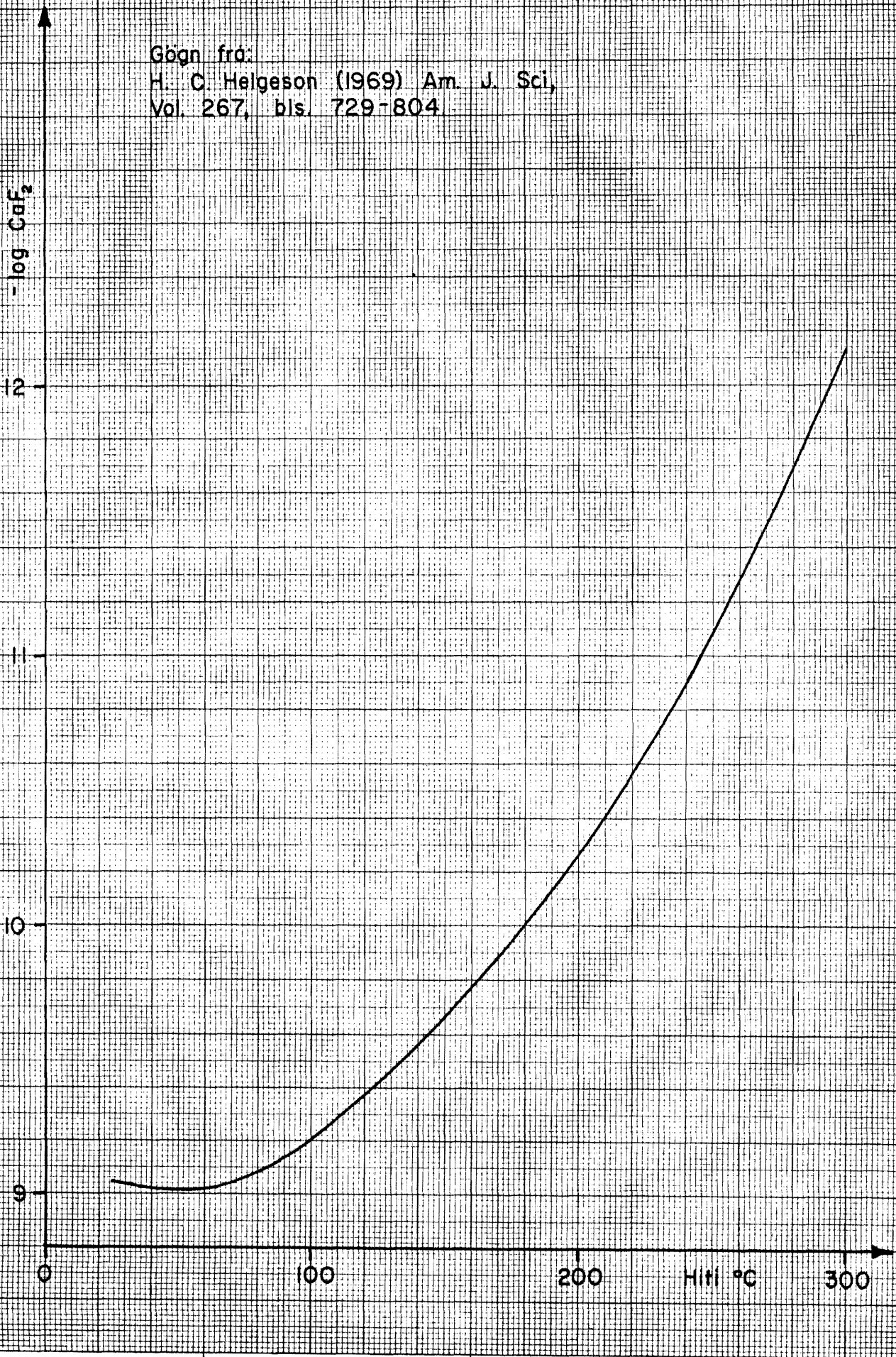
0

100

200

Hití °C

300



MYND 5.1

Upplýsanleisanleiki kvars
og ópals á hitabilinu 25-300 °C
og útfellingar kísils

Þegar ópalmettun næst
má búast við kísilútfellingum
nema súða hækki pH nóg
til að falsverður hluti hinnar
uppleystu kísilsýru klofni.

SiO₂
ppm

1000

800

600

400

200

0

jafnvægi við ópal
(ópalmettun)

jafnvægi við kvars

100

200

Hitil °C

300

MYND- 6.1

ORKUSTOFNUN
Jarðhitadeild

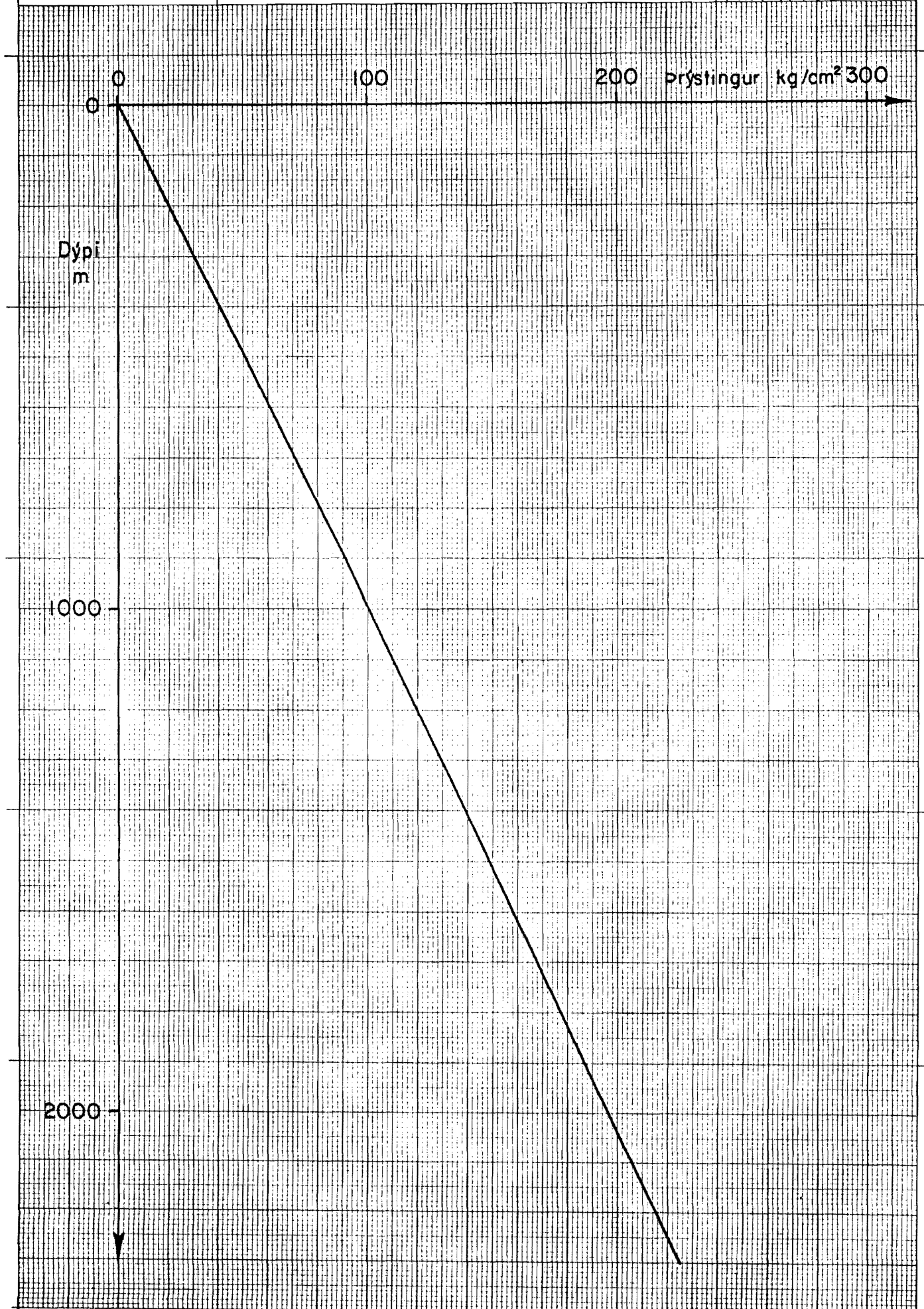
Samband þrýstings og dýpis vatnssúlu
með hitastigulinn 60°C/km

29. 8 '73 St.A/SPH

Tnr. 75 Tnr. 390

J-Jarðefnafr. J-Ým

Fnr. 11409



815 732501 - 523 A4 - 1 x 1 mm

MYND 6.2

ORKUSTOFNUN
Jarðhitadeild

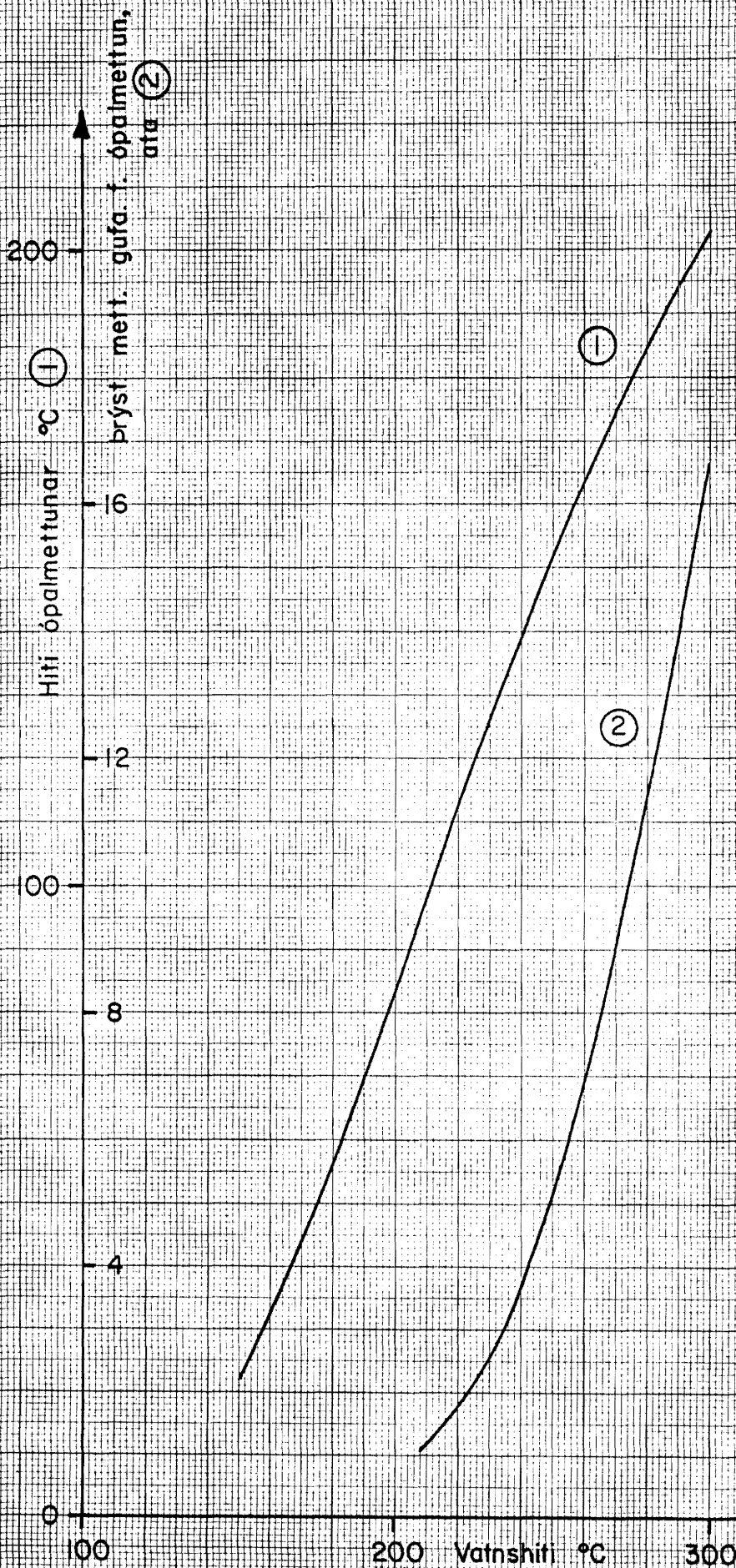
Samband vatnshita, áður en
suða hefst og hita/þrýstings
kísilútfellinga (óþalmettunar)

24.7. '73 StA/SbH

Tnr. 73 Tnr. 379

J- Jarðefnafr. J-Ym.

Fnr. 11334



MYND 6.3

ORKUSTOFNUN
Jarðhitadeild

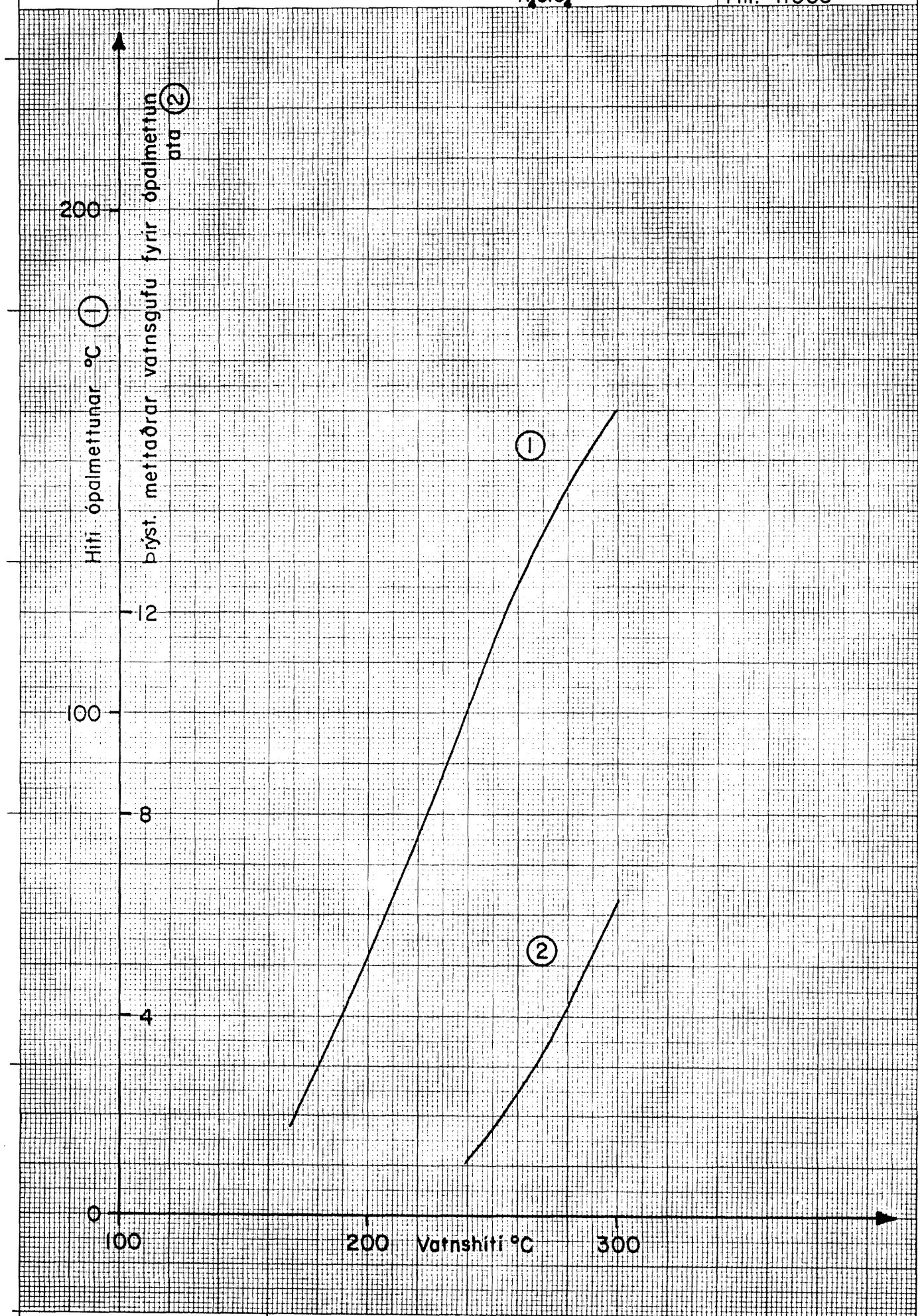
Samband vatnshita, dæur en suða hefst,
og hita/þrýstings ópalmettunar miðað
við $(H^*) 10^{0.3}$ lægra en $K_H SiO_2$

24.7 '73 SIA/SbH

Tnr. 74 Tnr. 380

J-Jarðefnafr. J-Ym.

Fnr. 11335



73 25 01 - 523 A4 - 1 x 1 mm

1

ORKUSTOFNUN
Jarðhitadeild

28.8 '73 St.A/SÞH

Tnr. 77 Tnr. 392

J-Jarðefnafr. J-Ym.

Fnr. 11411

MYND 6.4

Vinnsluferlar H.4 í Námafjalli
og H.8 á Reykjanesi

heildarrensni
kg/sek

80

60

40

20

0

0

10

20

P₀ atg

H.8

H.4