

Upplausnar- og útfellingarhraði kísils og  
forritið PTC3

Jón Örn Bjarnason

Greinargerð JÖB-89-01

## UPPLAUSNAR- OG ÚTFELLINGARHRAÐI KÍSILS OG FORRITID PTC3.

Í þeirri gerð hermireikningaforritsins PTC3 (Guðmundur Böðvarsson, 1982) sem Helga Tulinius kom með hingað utan frá Kaliforníu er undirforrit, sem kallast *silikin* (Spencer, 1986), og reiknar það áhrif upplausnar og útfellingar kísils. Þetta undirforrit byggir á mældum gögnum, og eru þau gögn tvenns konar.

Annars vegar eru gögn um leysni kísilsteinda, en mikið er til af góðum gögnum af þessu tagi, enda hafa þar margir lagt hönd á plóg. Rimstidt og Barnes (1980) hafa felld jöfnur að þessum gögnum fyrir kvars,  $\alpha$ - og  $\beta$ -kristóbalít og myndlausan kísil (ópal), og eru þær notaðar í *silikin*. Með þessar jöfnur er ég fyllilega ánægður.

Hins vegar eru gögn um leysnihraða og útfellingarhraða og um þau gegnir öðru máli. Bæði er miklu minna til af slíkum gögnum, en hitt er verra að oft er ýmislegt við þau að athuga. Ein ástæða þessa er vafalaust sú, að ýmsir þeir sem við mælingar hafa fengist, hafa ekki fyllilega gert sér grein fyrir því hversu flókinn hvarfgangurinn er, einkum útfellingin.

Við útfellingu ópals er það ekki einungis styrkur uppleysts kísils og hitastig, sem ræður útfellingarhraðanum, svo sem við má búast, heldur einnig sýrustig og í minna mæli selta og styrkur flúoríðs. Sé flúoríð fyrir hendi í talsverðum styrk, skiptir styrkur áls einnig máli. Útfellingarhraðinn er einnig háður því í hvaða mæli kjarnar hafa náð að myndast, en myndunarhraði þeirra er m.a. háður yfirmettunarstigi. Vandaðasta yfirlit yfir þetta, sem ég hefi undir höndum, er *Kinetics of Silica Polymerization* eftir Oleh Weres, Andrew Yee og Leon Tsao (1980), og er í þeirri skýrslu reyndar fjallað um ýmislegt fleira.

Í tilvitnaðri grein Rimstidt og Barnes er gengið út frá því að "smásæ afturkvæmni" (þ.e. "microscopic reversibility", líka kölluð "detailed balancing") gildi fyrir upplausnar- og útfellingarjafnvægið í heild. Þessi forsenda er harla vafasöm, svo ekki sé meira sagt, enda hefur verið á það bent í a.m.k. tveim skýrslum þar sem vitnað er í Rimstidt og Barnes (Weres et. al., 1980; Robinson, 1982). (Smásæ afturkvæmni gildir vafalaust við stofnun eða slit einstakra efnatengja, en það er annað mál.) Rimstidt og Barnes ganga út frá því að afleiðu kísilstyrks í upplausn með tilliti til tíma megi tjá sem  $da/dt = (k_+ - k_-a) \cdot A/M$  og að  $k_+/k_- = K$ , þar sem  $K$  er jafnvægisfastinn, sem í þessu tilviki er jafn mólarseyni. Hér eru  $k_+$  og  $k_-$  hraðastuðlar upplausnar og útfellingar, og  $A$  er útfellingaryfirborð það sem massi  $M$  af lausn hefur aðgang að. Þetta þýðir að  $da/dt = k_- \cdot (K - a) \cdot A/M$ .

Ekki verður séð, að Rimstidt og Barnes hafi reynt að stjórna sýrustiginu né heldur mæla það.

Það að útfellingar- eða upplausnarhraði sé í réttu hlutfalli við  $(K - a)$  er út af fyrir sig alls ekki fráleitt og í mörgum tilvikum sennilega nærri lagi. Hins vegar er nærri örugglega rangt að gefa sér að  $k_+/k_-$  sé jafnt  $K$ . Sú forsenda leiðir til þeirrar ályktunar að útfellingarhraði kvars sé meiri en útfellingarhraði annarra kísilsteinda, þ.m.t. ópals, við öll hitastig. (Sjá mynd 9 í grein Rimstidt og Barnes.) Þessi niðurstaða er fráleit, enda er það aðallega myndlaus kísill, sem fellur út ef hitastigið er um  $100^\circ\text{C}$ , eins og sannreyna má á flestum jarðhitasvæðum. Raunar má búast við að útfellingarhraði ópals sé meiri en  $\beta$ -kristóbalíts, sem sé aftur meiri en útfellingarhraði  $\alpha$ -kristóbalíts, og að útfellingarhraði kvars sé minnstur. Við þennan samanburð er að sjálfsögðu gert ráð fyrir sama hitastigi og kísilstyrk, svo og því að kísilstyrkur sé ofan við metnunarmörk viðkomandi steindar. Hjá Rimstidt og Barnes er röðin öfug.

Robinson (1982) gengur út frá því að upplausnarhraði kvars sé í réttu hlutfalli við  $(K - a)$  svo og því að hraðastuðullinn fylgi Arrheniusarlíkingu. Hann endurreiknar síðan gögn frá ýmsum, þ.á.m. Rimstidt og Barnes, til að finna virkjunarorkuna og tíðnistuðulinn fyrir upplausn kvars. Um útfellingu kísils er lítið fullyrt í skýrslu hans, enda virðist Robinson gera sér vel grein fyrir því hversu flókið mál hún er.

Niðurstaðan af þeirri heimildakönnun sem ég hefi gert er þá þessi: Nothæf gögn virðast vera til fyrir upplausnarhraða kvars, og er hraðajafnan  $da/dt = k \cdot (K - a) \cdot A / M$ , þar sem  $\log(k) = 0.392 - 4087/T$  (Robinson, 1982). Góð gögn eru til yfir útfellingarhraða myndlauss kísils (Weres et al., 1980), þótt jöfnur fyrir það ferli séu talsvert flóknari.

Í þeirri gerð PTC3 sem hingað kom er því miður fetað í fótspor Rimstidt og Barnes og breytingin á styrk uppleyst kísils táknuð sem  $da/dt = k \cdot (K - a) \cdot A / M$ , bæði fyrir upplausn og útfellingu, þótt stuðullinn  $k$  sé að vísu fenginn frá Robinson. Þetta leiðir til þeirrar óhæfu að útfellingarhraðinn reiknist ávallt mestur fyrir kvars, en minnstur fyrir ópal.

Ég hefi því endurskrifað undirforritið *silikin* að nokkru leyti.

Fyrir útfellingarhraða myndlauss kísils hefi ég notað jöfnur Weres et al., og vísast til skýrslu þeirra félaga (1980) um skýringar á þessum jöfnum, því ég hygg að þær séu ekki mjög gagnsæjar. Vegna þessa hefur ein inntaksbreyta bæst í forritið, nefnilega pH. Sé inntaksgildi pH minna en 1 eða stærra en 13 er pH sett jafnt 7. Fyrir útfellingarhraða annarra kísilsteinda hefi ég notað sömu jöfnur, en margfaldað með  $10^{-2}$  fyrir  $\beta$ -kristóbalít, með  $10^{-3}$  fyrir  $\alpha$ -kristóbalít,  $10^{-4}$  fyrir kalsedón og  $10^{-5}$  fyrir kvars. Þessir margföldunarstuðlar tryggja það að röð útfellingarhraða verði rétt, en eiga sér að öðru leyti enga stoð í raunveruleikanum. Þeir eru aðeins ágiskanir mínar og ástæðulaust að taka þá mjög hátíðlega, enda er gildi viðeigandi stuðuls geymt í breytu að nafni *afudge*.

Fyrir upplausnarhraðann hefi ég haldið sömu jöfnum og áður, enda þótt stuðullinn sé byggður á mælingum á kvarsí. Þannig hefi ég gert ráð fyrir því áfram, að hraðastuðull upplausnar sé sá sami fyrir aðrar kísilsteindir, því ég hefi ekki gögn um annað. Þátturinn (K - a) tryggir það hins vegar í þessu tilviki að upplausnarhraðinn sé minnstur fyrir kvars og mestur fyrir ópal.

Hvað varðar leysnijöfnurnar í *silikin* eru þær óbreyttar, að öðru leyti en því að smávægileg innsláttarvilla í jöfnunni fyrir  $\beta$ -kristóbalít hefur verið leiðrétt og leysnijöfnu fyrir kalsedón bætt inn (Fournier, 1977). Til að velja kalsedón er gildi breytunnar *nkin* sett jafnt 4.

Þá hefi ég hreinsað út nokkrar GOTO setningar, sem mér sýndust öldungis óþarfar.

Jón Örn Bjarnason

#### HEIMILDIR

Fournier, R.O., 1977: Chemical Geothermometers and Mixing Models for Geothermal Systems. *Geothermics*, Vol. 5, pp. 41–50.

Guðmundur Böðvarsson, 1982: Mathematical Modeling of the Behavior of Geothermal Systems under Exploitation. Ph.D. Thesis, LBL-13937, University of California, Berkeley.

Rimstidt, J.D., Barnes, H.L., 1980: The Kinetics of Silica-Water Reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 44, pp. 1683–1699.

Robinson, B.A., 1982: Quartz Dissolution and Silica Deposition in Hot-Dry-Rock Geothermal Systems. LA-9404-T, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, N.M.

Spencer, A.L., 1986: Modeling of Thermodynamic and Chemical Changes in Low-Temperature Geothermal Systems. M.S. Thesis, LBL-22719, University of California, Berkeley.

Weres, O., Yee, A., Tsao, L., 1980: Kinetics of Silica Polymerization. LBL-7033, Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, CA.