

ΤΟ ΙΣΟΤΟΠΙΚΟ ΓΕΩΘΕΡΜΟΜΕΤΡΟΘΕΙΙΚΩΝ-ΝΕΡΟΥ: ΜΕΡΙΚΑ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣΣΕ ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΓΕΩΘΕΡΜΙΚΑ ΠΕΔΙΑ

Ε. Ντότσικα, J. Michelot και Δ. Πουτούκης*

ΣΥΝΟΨΗ

Το ισοτοπικό γεωθερμόμετρο, που βασίζεται στην αρχή της ισορροπίας του ^{18}O ανάμεσα στα υδατικά θειικά και στο νερό, αποτελεί ένα χρήσιμο μέσο για την αξιολόγηση της θερμοκρασίας του βαθιού ταμιευτήρα. Δευτερογενή φαινόμενα όμως επηρεάζουν τις τιμές του ^{18}O των θειικών και του νερού. Αυτά τα φαινόμενα πρέπει να εξακριβωθούν και αν είναι δυνατόν να ποσοτικοποιηθούν πριν τη χρήση του ισοτοπικού γεωθερμομέτρου θειικών - νερού.

Με σκοπό να διερευνηθεί η συμπεριφορά του ισοτοπικού γεωθερμομέτρου σε διαφορετικές γεωθερμικές συνθήκες πάρθηκαν θερμά νερά από διαφορετικές περιοχές της Βόρειας και νησιωτικής Ελλάδας.

Η χρήση φυσικών σταθερών ιχνηθετών, χημικών (Br^- , Cl^-) και ισοτοπικών [^{18}O , (H_2O), ^2H , ^{34}S , $^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$], επέτρεψε τόσο τον καθορισμό της προέλευσης του νερού και των υδατικών θειικών όσο και την αναγνώριση των φαινομένων που διαφοροποιούν την αρχική ισοτοπική τους σύνθεση.

Αυτά τα φαινόμενα μπορεί να είναι η ανάμιξη (Πολύχνιτος, εξάτμιση (Άγιος Φωκάς), οξειδοαναγωγή (Λαγκαδάς, Βόλβη, Ελαιοχώρια, Νιγρίτα) και ισορροπία $\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (Πολύχνιτος, Άγιος Φωκάς).

Για τις περιοχές Λαγκαδά, Βόλβη, Ελαιοχώρια η αδυναμία να αναγνωρισθούν με σιγουριά και να ποσοτικοποιηθούν επακριβώς τα παραπάνω φαινόμενα συνιστά να λαμβάνονται με επιφύλαξη οι θερμοκρασίες που προτείνει το ισοτοπικό γεωθερμόμετρο. Αντίθετα στις περιοχές Πολύχνιτος, Άγιος Φωκάς, Νιγρίτα η συνδυασμένη χημική και ισοτοπική μελέτη καθιστά δυνατή την απόδοση της πιθανής θερμοκρασίας του γεωθερμικού συλλέκτη.

ABSTRACT

Based on the principle of the isotopic equilibrium between aqueous sulphate and water, the ^{18}O geothermometer is a useful tool for the evaluation of geothermal reservoir temperatures. However, secondary processes may affect the ^{18}O contents of sulphate and/or water subsequently to the equilibration. These processes must be indentified and, as far as possible, quantified before applying the sulfate-water geothermometer.

Water sampling in Northern and insular Greece have been carried out in order to examine the behaviour of the sulfate-water geothermometer in various geothermal environments.

Natural indicators, both chemical (Br^- , Cl^-) and isotopic (^{18}O and ^2H in water, ^{18}O and ^{34}S in sulfate) have been used to define the origin of water and of aqueous sulfate and to detect the phenomena modifying their initial isotopic

* Lab. d' Hydrologie et de Geochimie Isotopique, Univ. Paris-Sud, Bât. 504, 91405 Orsay Cedex, France. Present address: 10 Gr. Zaliki St., 53146 Thessaloniki, Greece.
Ψηφιακή Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.

composition.

These phenomena may be mixing (Polichnitos, evaporation (Aghios Fokas), oxidation-reduction (Lagada, Volvi, Eleochoxia, Nigrita) and SO_4-H_2O equilibration (Polihnitos, Aghios Fokas).

For the areas of Lagada, Volvi and Eleochoxia it is advisable to keep ones reservation concerning the temperatures suggested by the sulfate-water geothermometer, given the detection of the above mentioned processes and the inability to precisely quantify their effects. On the contrary, the combined chemical and isotopic study has confirmed the temperatures estimates to be reliable in the cases of Polichnitos, Aghios Fokas, and Nigrita.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η γνώση της θερμοκρασίας του βαθιού ρεσερβουάρ ενός γεωθερμικού συστήματος είναι απαραίτητη στη διερεύνηση και στην εκτίμηση του γεωθερμικού δυναμικού μιας περιοχής.

Διάφορα γεωθερμόμετρα χρησιμοποιούνται γι' αυτό το σκοπό. Τα χημικά γεωθερμόμετρα (Na-K, Na-Li, Na-K-Ca, SiO_2), βασισμένα στα φαινόμενα της χημικής ισορροπίας μπορούν να δώσουν εσφαλμένα αποτελέσματα όταν διάφορες φυσικοχημικές διεργασίες επηρεάζουν τα ρευστά κατά την άνοδό τους.

Το ισοτοπικό γεωθερμόμετρο SO_4-H_2O , που βασίζεται σε μια διαφορετική αρχή, την ισορροπία του ^{18}O ανάμεσα στα υδατικά θειικά και στο νερό, παρουσιάζεται σαν ένα αναγκαίο εργαλείο στην αξιολόγηση της θερμοκρασίας του βαθιού ταμιευτήρα ενός γεωθερμικού πεδίου. Τα αποτελέσματα τα οποία δίνει είναι μερικές φορές διαταραγμένα από δευτερογενή φαινόμενα, που όμως είναι διαφορετικά από αυτά που επηρεάζουν τα χημικά γεωθερμόμετρα.

Με σκοπό τη σωστή χρήση του ισοτοπικού γεωθερμόμετρου SO_4-H_2O εξετάζονται μερικές γεωθερμικές περιοχές της Ελλάδας (Νιγρίτα, Λαγκαδάς, Βόλβη, Ελαιοχώρια, Πολύχνιτος και Άγιος Φωκάς) όπου η ισοτοπική σύνθεση των δειγμάτων αντανακλά τα κύρια φαινόμενα που επηρεάζουν αυτό το γεωθερμόμετρο.

2. ΤΟ ΙΣΟΤΟΠΙΚΟ ΓΕΩΘΕΡΜΟΜΕΤΡΟ SO_4-H_2O

2.1. Αρχή λειτουργίας

Το ισοτοπικό γεωθερμόμετρο βασίζεται στην ισορροπία των ισοτόπων του οξυγόνου ανάμεσα στο νερό και στα υδατικά θειικά.

Η ισοτοπική εξίσωση που εκφράζει αυτή την κατανομή εξαρτάται από τη θερμοκρασία και είναι η παρακάτω:



Οι εξισώσεις που δίνουν την ισοτοπική κλασμάτωση (α) αυτής της ισορροπίας με τη θερμοκρασία είναι:

$$(1) 10^3 \ln \alpha = 3.251 (10^5/T^2) - 5.6 \text{ (Lloyd, 1968)}$$

$$(2) 10^3 \ln \alpha = 2.88 (10^6/T^2) - 4.1 \text{ (Mizoutani and Rafter, 1969)}$$

$$\text{όπου } \alpha (SO_4-H_2O) = (^{18}O/^{16}O)_{SO_4} / (^{18}O/^{16}O)_{H_2O} \text{ ή}$$

$$\alpha (SO_4-H_2O) = 1 + \delta SO_4/1 + \delta H_2O$$

$$\delta (\text{‰}) = ((R_{\text{δείγματος}}/R_{\text{πρότυπου}}) - 1) 10^3$$

$$R = ^{18}O/^{16}O$$

Η ισορροπία επιτυγχάνεται τόσο πιο γρήγορα όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία και το pH όξινο. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι για ρευστά υψηλής ενθαλπίας η ισορροπία επιτυγχάνεται μετά πέντε χρόνια για $t^\circ = 200^\circ C$ και $pH = 5.5$, αντίθετα για έναν ταμιευτήρα του οποίου η θερμοκρασία είναι $100^\circ C$ και το $pH = 7$ χρειάζο-

νται 500 χρόνια (Lloyd, 1968). Η ισορροπία μπορεί να απαιτεί χρόνο για να πραγματοποιηθεί αλλά διατηρείται κατά την άνοδο των ρευστών (ο χρόνος ισορροπίας είναι πολύ μεγαλύτερος από τον χρόνο της ανόδου του θερμού νερού), όμως άλλα φαινόμενα μπορούν να επηρεάζουν το ^{18}O του νερού και το ^{18}O των υδατικών θειϊκών.

Τα πρότυπα που χρησιμοποιούνται για τα ισότοπα του νερού και του $^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ είναι το SMOW (Standard Mean Ocean Water), ενώ για το ^{34}S γίνεται χρήση του CD (Canyon Diablo).

2.2. Φαινόμενα που επηρεάζουν το ισοτοπικό γεωθερμόμετρο

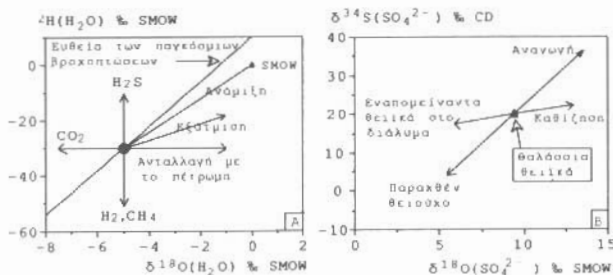
Τα σπουδαιότερα φαινόμενα που επηρεάζουν το ^{18}O των υδατικών θειϊκών και του νερού συνοψίζονται στα σχήματα 1A και 1B και είναι:

α) Ανάμιξη: η ανάμιξη του γεωθερμικού ρευστού με νερά άλλου τύπου προκαλεί μια αλλαγή στην αρχική ισοτοπική του σύνθεση που εξαρτάται από το ποσοστό ανάμιξης και την ποσότητα των υδατικών θειϊκών (Dotsika, 1991, Dotsika et Michelot, 1992).

β) Ισοτοπική ανταλλαγή ανάμεσα σε νερό-πέτρωμα και νερό-αέρια:

- νερό-πέτρωμα: Η επίτευξη της ισορροπίας νερού-πετρώματος στη θερμοκρασία του γεωθερμικού ταμιευτήρα (Craig, 1963, Gonfiantini et al., 1973) επηρεάζει κυρίως το ^{18}O του νερού (τα πετρώματα περιέχουν μικρές ποσότητες ^2H). Η ισοτοπική ανταλλαγή γίνεται σημαντική σε υψηλές θερμοκρασίες και εμπλουτίζει το οξυγόνο του νερού με βαριά ισότοπη (Panichi et al., 1974, Michelot, 1993).

- νερό-αέρια: Η ανταλλαγή νερού - CO_2 ($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} > 1$) (Bottinga, 1968, O'Neil et al., 1975) και νερού με H_2 ή CH_4 επιφέρει μια ελάττωση στο ^{18}O και ^2H αντίστοιχα του νερού. Αντίθετα η αλληλεπίδραση με το H_2S αυξάνει τα βαριά ισότοπα του υδρογόνου του νερού.



Εχ. 1: Κύριες αιτίες μεταβολής της ισοτοπικής σύνθεσης των σταθερών ισωτόπων του νερού (A) (Fontes, 1976) και των υδατικών θειϊκών (B) (Fontes and Michelot, 1983).

Fig. 1: The main modifications of the isotopic compositions of the stable isotopes of water (A) (Fontes, 1976) and of the aqueous sulphates (B) (Fontes and Michelot, 1983).

γ) Εξάτμιση-βρασμός: Η εξάτμιση στην επιφάνεια ή ο βρασμός του γεωθερμικού νερού αυξάνει την τιμή του οξυγόνου-18 του νερού. Ο διαχωρισμός αέριας και υγρής φάσης κατά την άνοδο του ρευστού προκαλεί μια ισοτοπική κλασμάτωση με συμπύκνωση των ελαφρών ισωτόπων στην αέρια φάση. Το υγρό που απομένει εμπλουτίζεται τότε σε βαριά ισότοπα για όλες τις θερμοκρασίες κάτω των 374°C (κριτικό σημείο του καθαρού νερού) (Bottinga and Craig, 1968, Giggenbach, 1971, Arnorsson, 1975).

δ) Καθίζηση βραποριτών: Η καθίζηση του ανυδρίτη και της γύψου προκαλεί μείωση του ^{18}O των υδατικών θειϊκών (Kusakabe and Chiba, 1979).

ε) Οξείδωση των θειούχων: Πολλοί μηχανισμοί, χημικοί ή/και βιολογικοί,

παίρνουν μέρος στη διαδικασία της οξειδωσης των θειούχων σε θειϊκά. Η τιμή του ^{18}O των SO_4^{2-} θα εξαρτάται τότε από την ισοτοπική σύνθεση και το βαθμό συμμετοχής του ^{18}O του διαλυμένου οξυγόνου και του οξυγόνου του νερού και από τους συντελεστές κλασμάτωσης $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ και $\text{SO}_4\text{-O}_2$.

στ) Αναγωγή: Η μερική αναγωγή των θειϊκών προκαλεί ένα σημαντικό εμπλουτισμό των ισοτόπων των υδατικών θειϊκών που απέμειναν στο διάλυμα.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1. Προέλευση των υδατικών θειϊκών

Με σκοπό να διερευνηθεί η συμπεριφορά του ισοτοπικού γεωθερμομέτρου σε διάφορες γεωθερμικές συνθήκες συλλέχθηκαν δείγματα νερού από τις περιοχές Λαγκαδά (Θεσ/νίκη), Βόλβη (Θεσ/νίκη), Ελαιοχώρια (Χαλκιδική), Νιγρίτα (Σέρρες), Άγιος Φωκάς (Κως) και Πολύχνιτος (Λέσβος) (Σχ. 2).

Οι τιμές των σταθερών ισοτόπων των υδατικών θειϊκών των δειγμάτων καθώς επίσης και αυτές του θαλάσσιου νερού παρατίθενται σε ένα διάγραμμα $\delta^{34}\text{S}$ σε σχέση με το $\delta^{18}\text{O}$ (Σχ. 3). Η ισοτοπική σύνθεση των θειϊκών των διαλυμάτων είναι το αποτέλεσμα των παρακάτω διεργασιών: οξειδοαναγωγή, ανάμιξη, ανταλλαγή νερού-πετρώματος, ισορροπία και συμμετοχή θειϊκών θαλάσσιας προέλευσης.

Λαγκαδάς, Βόλβη, Ελαιοχώρια: Τα δείγματα που προέρχονται από τις περιοχές Λαγκαδά, Βόλβη, Ελαιοχώρια παρουσιάζουν ομοιόμορφες τιμές του $\delta^{34}\text{S}$ οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι όλα τα διαλύματα έχουν την ίδια πηγή προέλευσης των θειϊκών. Συμβολή θαλάσσιων θειϊκών δεν διαφαίνεται αφενός διότι οι λόγοι των διατηρημένων χημικών ιχνηθετών (concentrative ion) Br^-Cl^- ($6 \cdot 10^{-3}$ μέχρι $1.5 \cdot 10^{-2}$), Na^+Cl^- (6 μέχρι 10) δεν συμφωνούν με αυτούς της θάλασσας αλλά και γιατί τα σταθερά ισότοπα του νερού έχουν καθαρά μετεωρική προέλευση (Πουτούκης και Ντότσι-κα, 1993).

Επομένως η διαμόρφωση των τιμών του $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ καθορίζεται από το φαινόμενο της οξειδωσης θειούχων αλάτων της Σερβομακεδονικής μάζας ($\delta^{34}\text{S} = 0$ μέχρι 7‰ CD, Frei, 1992) σε θειϊκά (Σχ. 3). Επειδή όμως η οξειδωση δεν επηρεάζει τις ισοτοπικές τιμές του θείου-34, οι υψηλές του περιεκτικότητες υποδεικνύουν τη μεσολάβηση του φαινομένου της αναγωγής (Πουτούκης και Ντότσι-κα, 1993).

Πράγματι ο λόγος εμπλουτισμού [$^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})/^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-}) = 4$] είναι σύμφωνος με αυτόν που προτείνεται από τη διεθνή βιβλιογραφία για τη διαδικασία της αναγωγής (Raftar and Mizoutani, 1967). Η διάσπαρτη όμως κατανομή των σημείων, που εκπροσωπούν τα δείγματα κατά μια θετική τάση με μια αρκετά σημαντική κλίση υποδεικνύει τη μεσολάβηση διαφόρων σταδίων αναγωγής της ίδιας πηγής θειϊκών. Έτσι η αναγωγή που υπέστη το δείγμα Ελαιοχωρίων φαίνεται να είναι λιγότερο εξελιγμένη απ' ό,τι των δειγμάτων Λαγκαδά και Βόλβης (Σχ. 3).

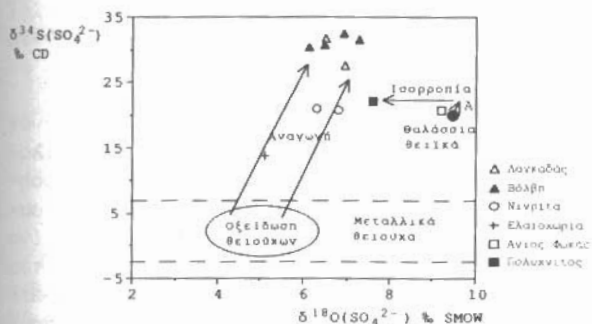
Νιγρίτα: Οι τιμές $\delta^{34}\text{S}$ των δειγμάτων Νιγρίτας μπορούν να αποδοθούν σε ιζηματογενή θαλάσσια προέλευση (διάλυση τριτογενών ή τεταρτογενών θειϊκών ορυκτών) ή σε συμμετοχή θαλάσσιων θειϊκών. Η διάλυση ενός θειϊκού άλατος δεν προκαλεί ισοτοπική κλασμάτωση και επομένως οι ισοτοπικές τιμές των υδατικών θειϊκών αντανακλούν τις τιμές του ιζήματος. Στην περίπτωση μας η τιμή του $\delta^{34}\text{S}$ συμφωνεί με τα παραπάνω, αυτή όμως του $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ είναι κατά πολύ χαμηλότερη, γεγονός που θα μπορούσε να εξηγηθεί με την ισορροπία $\text{H}_2\text{O-SO}_4^{2-}$. Στο μοντέλο αυτό δεν φαίνεται να συνηγορεί η γεωλογία της περιοχής, (σειρά Βερτίσκου και ιζήματα της λεκάνης Στρυμόνα), αλλά και οι λόγοι Br/Cl ($5 \cdot 10^{-3}$) και Ca/SO_4 (1,35).

Επομένως οι παραπάνω ισοτοπικές τιμές είναι πιθανό να καθορίζονται από το φαινόμενο της οξειδωσης θειούχων αλάτων, που συναντώνται στη σειρά Βερτίσκου (Kockel et al., 1977, Frei, 1992), και της αναγωγής τους μέσα στο γεωθερμικό σύστημα, όπως συμβαίνει στην περίπτωση Λαγκαδά και Βόλβης. Ο βαθμός όμως αναγωγής φαίνεται να είναι λιγότερο ανεπτυγμένος (κατά 10% για το ^{34}S) απ' ό,τι αυτός των ρευστών της λεκάνης Μυγδονίας (Σχ. 3). Σ' αυτή την περίπτωση είναι α-



- 1: Νιφρίτα
- 2: Βόλβη
- 3: Λαγκαδός
- 4: Ελαιοχωρία
- 5: Πολύκνιτος
- 6: Άγιος Φωκάς

Σχ. 2: Περιοχές δειγματοληψίας.
Fig. 2: Location of sampling sites.



Σχ. 3: $\delta^{34}\text{S}$ σε σχέση με το $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ A: Αναγωγή.
Fig. 3: $\delta^{34}\text{S}$ versus $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$. A: Reduction.

δύνατο να προσδιοριστεί ποσοτικά η παρεμβολή της οξειδοαναγωγής και ενδεχομένως της ισορροπίας $^{18}\text{O}(\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O})$, αν βέβαια έλαβε μέρος. Με τα παρόντα αναλυτικά δεδομένα η δεύτερη υπόθεση φαίνεται να είναι η επικρατέστερη.

Πολύκνιτος: Τα ισότοπα των υδατικών θειϊκών που μετρήθηκαν στα δείγματα του Πολύκνιτου παρουσιάζουν έναν ελαφρό εμπλουτισμό του $\delta^{34}\text{S}$ σε σχέση με τα θαλάσσια θειϊκά απ' όπου προέρχονται (Br/Cl δειγμάτων = Br/Cl) (Michlelot et al., 1993). Αυτή η αύξηση συνοδεύεται από μικρή μείωση του λόγου SO_4/Cl (από 0.14 σε 0.10) σε σχέση πάντα με το θαλάσσιο νερό γεγονός που δείχνει ότι μια ελαφρά αναγωγή έλαβε μέρος. Οι τιμές αντίθετα του οξυγόνου-18 φαίνεται να είναι το αποτέλεσμα της ισορροπίας των υδατικών θειϊκών με το νερό.

Άγιος Φωκάς: Οι τιμές του δείγματος βρίσκονται σε άμεση γειτνίαση με τις τιμές των θαλάσσιων θειϊκών, δείχνοντας ότι τα υδατικά θειϊκά που περιέχει είναι θαλάσσια μη τροποποιημένα. Η θέση του δείγματος στο σχήμα 3 υποδηλώνει μια ελαφρά ελάττωση του ^{18}O στο όριο του ποσοστού λάθους της μέτρησης, που μπορεί να οφείλεται στην ισορροπία $\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$. Αυτή η τελευταία αν υπάρχει είναι σίγουρα πολύ περιορισμένη.

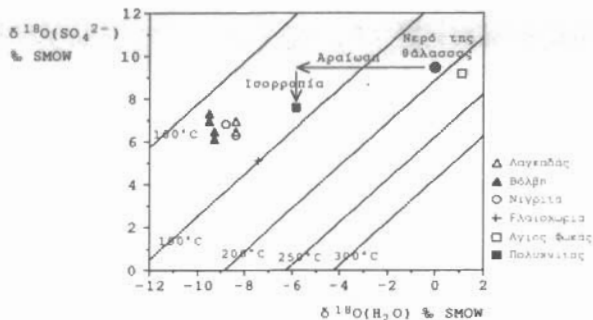
3.2. Γεωθερμομετρία

Στο διάγραμμα $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ σε σχέση με το $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ (Σχ. 4) τοποθετήθηκαν οι τιμές του συνόλου των δειγμάτων. Στον πίνακα 1 δίνονται οι θερμοκρασίες που προτείνουν τα χημικά και ισοτοπικά γεωθερμόμετρα για τις περιοχές έρευνας.

Από την όλη μελέτη φαίνεται ότι οι ισοτοπικές τιμές των θειϊκών των δειγμάτων κάθε περιοχής υπόκεινται σε τροποποιήσεις από δευτερογενή φαινόμενα. Η κριτική ανάλυση αυτών των φαινομένων θα επιτρέψει την αξιολόγηση του γεωθερμόμετρου $\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ και την προσέγγιση της θερμοκρασίας του βαθιού συλλέκτη.

3.2.1. Διεργασία της οξειδοαναγωγής

Η χρήση του ισοτοπικού γεωθερμόμετρου $\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ στα πεδία Λαγκαδά Βόλβης και Ελαιοχωρίων έδωσε θερμοκρασίες της τάξης των 110, 100 και 140°C αντίστοιχα για



Σχ. 4: $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ σε σχέση με το $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$
 Fig. 4: $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ versus $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$

τον βαθύ συλλέκτη (Σχ. 4). Οι θερμοκρασίες αυτές θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψη με επιφύλαξη, διότι η μελέτη της προέλευσης των υδατικών θειϊκών (§ 3.1.) έδειξε τη μεσολάβηση της αναγωγής.

Έτσι στην περίπτωση που διαπιστώνεται η συμμετοχή τέτοιων δευτερογενών φαινομένων είναι αδύνατο να προσδιοριστούν ποσοτικά οι παρεμβολές που οφείλονται σε αυτές τις διεργασίες και επομένως να εξακριβωθεί εάν η ισορροπία προηγείται ή ακολουθεί της διαδικασίας της αναγωγής. Ωστόσο οι παραπάνω θερμοκρασίες θα μπορούσαν να θεωρηθούν ενδεικτικές των περιοχών και να αποτελέσουν ένα μέτρο σύγκρισης με τις θερμοκρασίες που προτείνουν τα χημικά γεωθερμόμετρα σύγκρισης με τις θερμοκρασίες των 110°C και 100°C που υπολογίστηκαν για την περιοχή Λαγκαδά και Βόλβης αντίστοιχα περιλαμβάνονται ανάμεσα σε αυτές που προτείνονται από τα χημικά γεωθερμόμετρα του SiO_2 -Na-K-Ca (Πίνακας 1).

3.2.2. Θειϊκά θαλάσσιας προέλευσης

Μία από τις μεγαλύτερες αιτίες διαταραχής του ισοτοπικού γεωθερμόμετρου εί-

Πίν. 1: Εκτίμηση των θερμοκρασιών (°C) από χημικά και ισοτοπικά γεωθερμόμετρα. Λ: Λαγκαδάς, Β: Βόλβη, Ε: Ελαιχώρια, Ν: Νιγρίτα, ΑΦ: Άγιος Φώκας, Π: Πολύχνιτος. (1): Fournier, 1981, (2): Arnorsson et al., 1983, (3): Fouillac and Michard, 1981, (4): Fournier and Truesdell, 1973, (5): Lloyd, 1968, Mizutani and Rafter, 1969,

Tab. 1: Temperatures (°C) estimated from chemical and isotopic geothermometers. Λ: Lagadsas, Β: Volvi, Ε: Eleochoria, Ν: Nigrita, ΑΦ: Agios Focas, Π: Polichnitos. (1): Fournier, 1981, (2): Arnorsson et al., 1983, (3): Fouillac and Michard, 1981, (4): Fournier and Truesdeill, 1973, (5): Lloyd, 1968, Mizutani and Rafter, 1969.

| Δείγμα (1) | SiO_2 | Na-K (2) | Na-Li (3) | Na-K-Ca (4/3) (4) | Na-K-Ca (1/3) (4) | $^{18}\text{O}(\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O})$ (5) |
|------------|----------------|----------|-----------|-------------------|-------------------|---|
| Λ1 | 78 | 193 | 170 | 89 | | 111 |
| Λ2 | 77 | 110 | 65 | 58 | | 116 |
| Β1 | 94 | 69 | | | 116 | 98 |
| Β2 | 91 | 72 | | | 122 | 102 |
| Β3 | 89 | 67 | | | 114 | 107 |
| Β4 | 86 | 62 | | | 111 | 111 |
| Ε | 102 | | 132 | | 313 | 144 |
| Ν1 | 137 | 229 | 136 | | 200 | 116 |
| Ν2 | 138 | 231 | 83 | | 201 | 126 |
| ΑΦ | 63 | 152 | | | 200 | 213 |
| Π | 120 | 138 | 223 | | 171 | 137 |

ναι η θαλάσσια συμμετοχή στα γεωθερμικά ρεζερβουάρ, διότι η εφαρμογή και μόνο του γεωθερμομέτρου δίνει για ένα κρύο θαλάσσιο νερό τη θερμοκρασία των 197°C. Οι ισοτοπικές τιμές του δείγματος Αγίου Φωκά δείχνουν να διαχωρίζεται ελαφρά από το θαλάσσιο νερό ως προς την τιμή του $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ (Σχ. 4).

Οι συγκεντρώσεις των ισοτόπων του ^{18}O (1.1%) και ^2H (3.1%) του νερού και αυτές των διαφόρων ιόντων ($\text{Br}/\text{Cl} = 3.4 \cdot 10^{-3}$, $\text{Na}/\text{Cl} = 0.65$) υποδεικνύουν ότι προέρχονται από την εξάτμιση θαλάσσιου νερού συνοδευμένης ενδεχομένως από την ισορροπία του ^{18}O με τα ορυκτά.

Πράγματι, η θερμοδυναμική μελέτη έδειξε ένα αρκετά υψηλό $p\text{CO}_2$ ($p\text{CO}_2 = 0.41$) (Truesdell and Jones, 1974).

Εάν η εξάτμιση έγινε κατά τρόπο συνεχή και παραβλέσουμε την πιθανή ανταλλαγή νερού-πετρώματος, η περιεκτικότητα σε ^2H εκφράζεται από την εξίσωση του Rayleigh (Fritz and Fontes, 1980):

$$\delta - \delta_0 = \epsilon \ln f$$

όπου δ η τιμή του ^2H και του ^{18}O του νερού που απέμεινε

δ_0 η τιμή ^2H και του ^{18}O αρχικού νερού

ϵ ο συντελεστής κλασμάτωσης των ισοτόπων του νερού και

$f = \text{Cl}^-$ θαλάσσιου νερού/ Cl^- του νερού που απέμεινε.

Παίρνοντας $f = 0.77$, $\delta^2\text{H} = 3.1\%$ και $\delta^{18}\text{O} = 1.1\%$, υπολογίστηκε ο ϵ και επομένως η θερμοκρασία της εξάτμισης. Η θερμοκρασία που προκύπτει χρησιμοποιώντας το ^{18}O συμπεριλαμβάνεται ανάμεσα σε 30 και 145°C και είναι χαμηλότερη από αυτή που παίρνουμε χρησιμοποιώντας το ^2H : 130°C < t < 195°C (Friedman and O'Neil, 1977). Αν υποθέσουμε όμως ότι έχουμε ένα ελαφρό εμπλουτισμό του ^{18}O λόγω ισορροπίας τότε η διαφορά μηδενίζεται. Η θερμοκρασία των 195°C συμπίπτει με αυτή που προτείνει το ισοτοπικό γεωθερμόμετρο $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ αν διορθωθεί ο εμπλουτισμός που οφείλεται στην εξάτμιση και υποθέσουμε βέβαια ότι η ισορροπία $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ έλαβε μέρος. Οι λόγοι που επαυξάνουν αυτή την υπόθεση είναι επιπλέον οι υψηλές ιοντικές συγκεντρώσεις του διαλύματος σε σχέση με αυτές ενός θαλάσσιου κρύου νερού καθώς επίσης και η πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε Mg^{2+} που υποδεικνύει δευτερογενή φαινόμενα σε ένα περιβάλλον υψηλής θερμοκρασίας. Επομένως η συνδυασμένη ισοτοπική και γεωχημική προσέγγιση επιτρέπει να εκτιμηθεί η θερμοκρασία του βαθιού ταμιευτήρα.

Το χημικό γεωθερμόμετρο του πυριτίου για την ίδια περιοχή προτείνει θερμοκρασία πολύ χαμηλότερη. Η χαμηλή τιμή σε πυρίτιο θα μπορούσε να εξηγηθεί από τη μικρή περιεκτικότητα του πετρώματος σε πυρίτιο (η πηγή αναβλύζει μέσα από δολομιτικούς ασβεστόλιθους) ή/και στο σύντομο χρόνο επαφής νερού πετρώματος. Η θερμοκρασία του ισοτοπικού γεωθερμομέτρου είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτή του Na-K και Na-K-Ca (Πίνακας 1).

3.2.3. Ισορροπία

Στο σχήμα 4 μεταφέρθηκαν οι ισοτοπικές τιμές του δείγματος Πολυχνίτου. Φαίνεται καθαρά ότι διαχωρίζεται από το θαλάσσιο νερό όχι μόνο από την τιμή του $^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$, γεγονός που εξηγήθηκε με την ισορροπία $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (S.3.1), αλλά και από την ελάττωση του $^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$. Αυτή η ελάττωση δείχνει τη σημαντική συμμετοχή μεταωρικού νερού στο σύστημα (Michelot et al., 1993). Το ισοτοπικό γεωθερμόμετρο προτείνει τη θερμοκρασία των 140 ή 200°C εάν υποθέσουμε ότι η διάλυση των SO_4 προηγείται ή ακολουθεί της ισορροπίας. Τα χημικά γεωθερμόμετρα Na-K και Na-K-Ca προτείνουν αντίστοιχα θερμοκρασίες που μοιάζουν με τη χαμηλότερη και την υψηλότερη του ισοτοπικού γεωθερμομέτρου, κατατάσσοντας πιθανά την περιοχή Πολύχνιτου στα γεωθερμικά πεδία μέσης-υψηλής ενθαλπίας.

Οι θερμοκρασίες που αποδίδονται στο βαθύ ταμιευτήρα της περιοχής Νιγρίτας,

αν Δεχθούμε την τριτογενή-τεταρτογενή προέλευσης τω θειϊκών είναι 130°C χρησιμοποιώντας το ισοτοπικό γεωθερμόμετρο χωρίς διόρθωση από την ισοτοπική κλασμάτωση CO₂-H₂O. Επειδή όμως πρόκειται για νερά καθαρρά μετεωρικής προέλευσης πλούσια σε CO₂ (pCO₂ = 1.2) η διόρθωση (Fridman and O'Neil, 1977) θεωρείται απαραίτητη και η θερμοκρασία που προκύπτει είναι της τάξης των 140-150°C. Αν δεχθούμε την υποθέση της οξείδωσης θειούχων αλάτων και της αναγωγής τους τότε δεν μπορεί να βεβαιωθεί η ύπαρξη ισορροπίας. Όποια όμως και να είναι η προέλευση των υδατικών θειϊκών, η θερμοκρασία που προτείνει το ισοτοπικό γεωθερμόμετρο είναι πολύ κοντά σε αυτή που προτείνει το χημικό γεωθερμόμετρο του SiO₂ και του Na-Li (Πίνακας 1). Το θερμοδυναμικό μοντέλλο ισορροπίας ανάμεσα στα διαλύματα και τα ορυκτά συνηγορεί στην εφαρμογή του γεωθερμομέτρου του SiO₂ διότι το μοντέλο αυτό έδειξε τον υπερκορεσμό ως προς το πυρίτιο. Οι θερμοκρασίες που δίνουν τα γεωθερμόμετρα Na-K και Na-K-Ca είναι μεγαλύτερες, ίσως γιατί το μεν πρώτο εκφράζει την ισορροπία με τα ορυκτά της εξαλλοίωσης (Giggenban et al., 1983) ενώ το δεύτερο δείχνει να έχει επηρεαστεί από την πιθανή καθίζηση του ασβεστίτη όπως γίνεται συχνά σε ανθρακούχα νερά με απώλεια μέρους του CO₂. Επομένως η πιθανή θερμοκρασία του βαθιού ταμιευτήρα είναι της τάξης των 130-150°C.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η συνδυασμένη μελέτη των σταθερών ισοτοπικών ιχνηθετών, ²H, ¹⁸O(H₂O), ³⁴S, ¹⁸O(SO₄) και των διατηρημένων ιόντων (Cl⁻, Br⁻) επέτρεψε την εξακρίβωση της προέλευσης των υδατικών θειϊκών καθώς επίσης και τις διεργασίες που τροποποιούν την αρχική ισοτοπική τους σύνθεση, με τελικό σκοπό την εκτίμηση της θερμοκρασία του βαθιού ταμιευτήρα δια μέσου του ισοτοπικού γεωθερμομέτρου SO₄-H₂O.

Εξετάζεται η συμπεριφορά του ισοτοπικού γεωθερμομέτρου θειϊκών-νερού σε συνθήκες ανάμιξης (Πολύχνιτος), εξάτμισης (Άγιος Φωκάς), οξειδοαναγωγής (Νιγρίτα, Λαγκαδάς, Βόλβη και Ελαιοχώρια) και ισορροπίας (Πολύχνιτος και Άγιος Φωκάς).

Η εφαρμογή του ισοτοπικού γεωθερμομέτρου θειϊκών-νερού στα παραπάνω γεωθερμικά πεδία της Ελλάδας συμβάλλει κύρια

- στην εκτίμηση της θερμοκρασίας του γεωθερμικού ρεζερβουάρ,
- στη γνώση της προέλευσης του νερού και της μεταλλοποίησής του, ειδικά των υδατικών θειϊκών,
- στην αναγνώριση και ερμηνεία των φαινομένων που επηρέασαν την ισοτοπική σύνθεση των σταθερών ισοτόπων του νερού και του θείου,
- στην κατανόηση του τρόπου λειτουργίας του γεωθερμικού συστήματος.

Στις περιοχές Λαγκαδά, Βόλβη, και Ελαιοχώρια η αναγνώριση των δευτερογενών φαινομένων δεν επιτρέπει να αποδοθεί με βεβαιότητα μια θερμοκρασία στον βαθύ γεωθερμικό ταμιευτήρα. Σε άλλες όμως, Πολύχνιτος, Άγιος Φωκάς και Νιγρίτα, ο συνδυασμός ισοτοπικής και γεωχημικής μελέτης επιτρέπει τη διόρθωση τόσο του δ¹⁸O του νερού όσο και των θειϊκών από τα φαινόμενα που καθορίζουν την τελική τους ισοτοπική σύνθεση, έτσι ώστε να αποδοθεί μια πολύ πιθανή θερμοκρασία στο βαθύ ταμιευτήρα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ARNORSSON, S. (1975). Application of the silica geothermometer in low temperatures areas in Iceland. *Am. J. Sci.*, 275, 763-784,
- ARNORSSON, S., GUNNLAUGSSON, E. and SVAVARSSON, H. (1983). The chemistry of geothermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal investigations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 547-566.

- BOTTINGA, Y. (1968). Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide-water. *J. Phys. Chem.*, 72, 800-802.
- BOTTINGA, Y. and CRAIG, H. (1968). High temperature liquid-vapor fractionation factors for $H_2O-HDO-H_2O^{18}$. *Am. Geophys. Union Trans.*, 49, 356-357.
- CRAIG, H. (1963). The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. In : Nuclear geology in geothermal areas, C.N.R. Laboratorio di Geologia Nucleare, Pisa, 17-53.
- DOTSIKA, E. (1991). Utilisation du geothermomètre isotopique sulfate-eau en milieux de haute temperature sous influence marine potentielle : les systemes geothermaux de Grèce. Thèse de Doctorat en Sciences, Université Paris-Sud. 184p.
- DOTSIKA, E. et MICHELOT, J.L. (1992). Origine et temperatures en profondeur des eaux thermales d'Ikaria (Grèce). *C. R. Acad. Sci, Paris*, 315, II, 1261-1266.
- FONTES, J. Ch. (1976). Isotopes du milieu et cycles des eaux naturelles: quelques aspects. Thèse des Sciences, Univ. Paris VI, 208 p.
- FONTES, J. Ch. and MICHELOT, J. l. (1983). Stable isotope geochemistry in groundwater systems from Stripa. In : Geochemical and Isotope Characterization of the Stripa Groundwater - Progress Report. Stripa Project I.R. 83-01, SKBF/KBS, Stockholm, 74-104.
- FOULIAC, C. and MICHARD, G. (1981). Sodium lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs. *Geothermics*, 10, 55-70.
- FOURNIER, R. O. (1981). Application of water geochemistry to geothermal exploration and reservoir engineering. In: *Geothermal Systems: Principles and Case Histories*, Ryback L. and Muffler L. J. P. (Eds.), Wiley, New York, 109-143.
- FOURNIER, R. O. and RUESDELL, A.H. (1973). An empirical Na-K-Ca geothermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 1225-1275.
- FREI, R. O. (1992). Isotope (Pb, Rb-Sr, s, O, C, U-Pb) geochemical investigations on Tertiary intrusives and related mineralisations in the Serbo-macedonian Pb-Zn, Sb+Cu-Mo metallogenetic province in Northern Greece. Doctorat of Natural Sciences, Swiss Federal Institute of Technology (ETH) Zürich, 212p.
- FRIEDMAN, I. and O'NEIL, J. r. (1977). Complication of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. In : *Data of geochemistry*, 6th Ed. Geol. Survey Prof. Paper 440 KK. 106 p.
- FRITZ, P. and FONTES, J. Ch. (1980). Handbook of environmental isotope geochemistry (Vol. 1), The terrestrial environmental (A), FRITZ, P. and FONTES, J. Ch. (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 545p.
- GIGGENBACH, W.F. (1971). Isotopic composition of waters of the Broadlands Geothermal Field. *N. Z. J. Sci.*, 14, 959-970.
- GIGGENBACH, W. F., GONFIANTINI, R., LANGI, B., and TRUESDELL, A. H. (1983). Isotopic and chemical composition of Parbatti Valley geothermal discharges, North-West Himalaya, India. *Geothermics*, 12, 2/3, 199-222.
- GONFIANTINI, R. BORSI, S., FERRARA, G. and PANICHI, C. (1973). Isotopic composition of waters from the Danakil depression (Ethiopia). *Earth Planet. Sci. Lett.*, 18, 1, 13-21.
- KOCKEL, F., MOLLAT, H. and WALTHER, H. (1977). Erläuterungen zur geologischen Karte der Chalkidiki und angrenzender gebiete 1: 100000 (Nord-Griechenland). Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, 119p.
- KUSAKABE, M. and CHIBA, H. (1979). Oxygen isotope geothermometry applicable to sulfate minerals from the Kuroko deposits. *Mining Geology*, 29, 4, 257-264.
- LLOYD, R. M. (1968). Oxygen isotope behaviour in the sulfate-water system. *J.*

- Geophys, Res., 73, 6099-6110.
- MICHELOT, J. L., DOTSIKA, E. and FYTIKAS, M. (1993). A hydrochemical and isotopic study of thermal waters in Lesvos island (Greece). *Geothermics*, 22, 2, 91-99.
- MIZOUTANI, Y. and RAFTER, R. A. (1969). Oxygen isotopic composition of sulfates, 3. Oxygen isotopic fractionation in the disulfate-water system. *N. Z. Sci.*, 12, 54-59.
- NTOTSIKA, E. και MICHELOT, J. L. (1993). Υδροχημεία ισοτοπικοί λόγοι και προέλευση των γεωθερμικών ρευστών της Νισύρου (Δωδεκάνησος). 6^ο Συνέδριο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας, 25-27 Μαΐου 1992, Δελτ. Ελ. Γεω. Ετ., XXVIII, 2, 293-304.
- O'NEIL, J. R., ADAMI, L. H. and EPSTEIN, S. (1975). Revised value for the ¹⁸O fractionation between CO₂ and H₂O at 250c. *J. Res. U. S. Geol. Survey*, 3, 623.
- PANICHI, C., CELATI, R., NOTO, P., SQUARCI, P., TAFFI, L. and TONGIORGI, E. (1974). Oxygen and hydrogen isotope studies of the Larderello (Italy) geothermal system. In : *Isotope Techniques in Groundwater Hydrology*, A.I.E.A., Vienne, 2, 3-28.
- ΠΟΥΤΟΥΚΗΣ, Δ. και ΝΤΟΤΣΙΚΑ, Ε. (1993). Υδρογεωχημική και ισοτοπική έρευνα των νερών της περιοχής των Λουτρών Λαγκαδά και Βόλβης. 2^ο Συνέδριο Υδρογεωλογίας, 24-28 Νοεμβρίου 1993, Πάτρα, Δελτ. Ελ. Γεωλ. Ετ., (Υπό εκτύπωση).
- RAFTER, R. A. and MIZUTANI, Y. (1967). Oxygen isotope composition of sulfates, 2, Preliminary results on oxygen isotopic variation in sulphates and relationship of their environment and to their d34S values. *N. Z. Sci.*, 10, 816
- TRUESDELL, A. H. and JONES, B. F. (1974). WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. *J. Res. U. S. Geol. Survey*, 2, 233-248.