

Πρακτικά	βου	Συνεδρίου	Μάϊος	1992
Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ.	Τομ.	XXVIII/2	σελ.	Αθήνα
Bull. Geol. Soc. Greece	Vol.		293-304	1993
			pag.	Athens

HYDROCHEMISTRY, ISOTOPE CONTENTS AND ORIGIN OF GEOTHERMAL FLUIDS AT NISYROS (DODECANESE)

E.DOTSIKA, J.L.MICHELOT *

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι υδροχημικές και ισοτοπικές αναλύσεις των δειγμάτων νερού που λήφθηκαν στην Νίσυρο, δείχνουν ότι αυτό το γεωθερμικό σύστημα πιθανώς τροφοδοτείται από το νερό της θάλασσας που έχει τροποποιηθεί από τα φαινόμενα της εξατμίσης/εξαέρωσης, οξειδωαναγωγής και καθίζησης.

Οι θερμοκρασίες που υπολογίστηκαν από τα χημικά και ισοτοπικά γεωθερμόμετρα, περίπου 250°C, είναι σύμφωνες με αυτήν που μετρήθηκε στο βάθος της γεώτρησης.

ABSTRACT

Samples were taken at Nisyros from springs (3 water samples) and from a 1540m-deep borehole (1 liquid sample and 1 vapor sample) for environmental isotope and chemical analyses.

By their ionic contents (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} and Br^-), the three spring samples are intermediate between the borehole water and sea water. On the other hand, Br^-/Cl^- ratio in the borehole water is precisely that of sea water. Thus, this borehole water could simply derive from sea water, overconcentrated by evaporation/degassing. Cation contents were modified by water-rock interaction at high temperature and sulphate content decreased by reduction and/or by precipitation (due to Ca^{2+} content increase). Ionic contents of spring samples can be explained either by the same processes or by a mixing between "borehole type" water and sea water.

Stable isotope (^{18}O , ^2H) contents of samples confirm the primary marine origin of water with a "geothermal shift" in ^{18}O and evaporation effects. The condensed vapor sample from the borehole is enriched in deuterium with respect to the corresponding liquid water sample. This enrichment allows the calculation of the degassing temperature ($\approx 225^\circ\text{C}$).

Isotope contents (^{34}S , ^{18}O) of dissolved sulphate in spring water are not significantly different from those of recent marine sulphate. From its isotope composition, the low amount of sulphate in the borehole water can result from a slight re-oxidation of H_2S , resulting itself from total reduction of marine sulphate. Equilibrium temperature deduced from the difference between ^{18}O content of sulphate and ^{18}O content of water is close to 230-240°C.

In conclusion, hydrochemical and environmental isotope analyses indicate that Nisyros geothermal system is probably fed by sea water, modified by evaporation/degassing, interaction with rocks, redox and precipitation processes. Temperatures calculated from chemical and isotopic geothermometers are in good agreement with that measured at depth in the borehole ($\approx 210^\circ\text{C}$).

* Laboratoire d'Hydrologie et de Geochimie Isotopique,

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η Νίσυρος, νησί ηφαιστιακό ευρισκόμενο στο νότιο Αιγαίο (Δωδεκάνησος), παρουσιάζει ένα σημαντικό γεωθερμικό δυναμικό γεγονός που οδήγησε στην πραγματοποίηση, από την Δημόσια Επιχείρηση Ηλεκτρισμού (ΔΕΗ) και το Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (ΙΓΜΕ), ερευνητικής γεώτρησης στον κρατήρα του ηφαιστείου. Το βάθος της οποίας είναι περίπου 1540m.

Η παρούσα μελέτη ελιχειρεί να ανασυστήσει την προέλευση των ρευστών της γεώτρησης, και των θερμών πηγών του νησιού.

2. ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

Η Νίσυρος αποτελεί μέρος του Ελληνικού νησιωτικού τόξου. Τέσσερα διαδοχικά στάδια ηφαιστιότητας, όλα τεταρτογενή, επέτρεψαν αρχικά τον σχηματισμό του ηφαιστειακού κώνου και τελικά την καταστροφή-εγκατακρήμνιση του και την δημιουργία της καλδέρας (Παλανικολάου και Λέκκας, 1991).

Η ηφαιστειότητα της είναι όξινη έως ουδέτερη (Davis, 1967), τεταρτογενούς ηλικίας, και τα συναντούμενα πετρώματα είναι : ρυόλιθοι, δακίτες, λάβες, κίσηρης και πυροκλαστικά τεφρά (Σχ. 1).

3. ΜΕΘΟΔΟΙ-ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΕΠΙ ΤΟΠΟΥ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για να φθάσουμε στην προέλευση των διαλυμάτων είναι βαισιζμένοι πάνω στην χρήση των φυσικών ιχνηθετών, υδροχημικών (ιοντικές συγκεντρώσεις) και ισοτοπικών (λόγοι των σταθερών ισοτόπων του νερού και των υδατικών SO_4^{2-}).

Δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν σε τρεις παράκτιες πηγές καθώς επίσης και σε μία βαθιά γεώτρηση (νερό και ατμός συμπεκνωμένος) (Σχ. 1). Εκτός των δειγμάτων νερού που προοριζόνταν για αναλύσεις χημικές (ιόντα κοινά, Br^- , Li^+ , Si) και ισοτοπικές (^{18}O , ^2H), λήφθηκαν και δείγματα SO_4^{2-} (κατόπιν καθίζησης υπό μορφή Ba SO_4 , μετά από οξείκωση) για την μέτρηση των τιμών του $\delta^{34}\text{S}$ και $\delta^{18}\text{O}$. Τέλος το S^{2-} , διαλελυμένο στο νερό της γεώτρησης, συλλέχθηκε κατόπιν καθίζησης, μετά την προσθήκη οξεικού άλατος του καδμίου, για να αναλυθεί η περιεκτικότητά του σε ^{34}S .

Οι κυριότεροι παράμετροι που μετρήθηκαν επί τόπου δίδονται στον πίνακα 1.

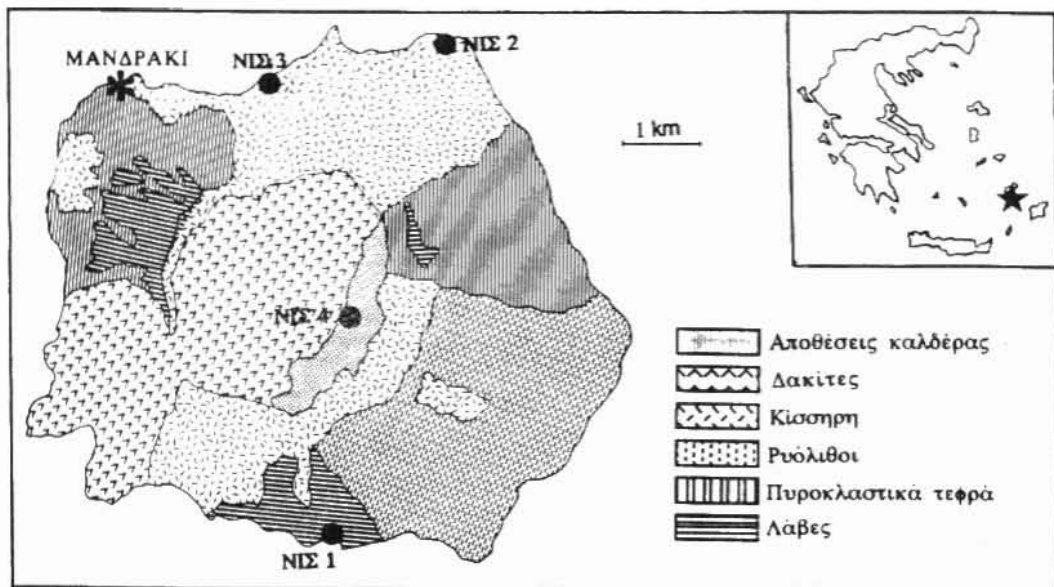
Πίνακας 1 : Φυσιοχημικοί παράμετροι που μετρήθηκαν επί τόπου. Μερικές παρατηρήσεις.

Όνομασία	N°	Αγωγιμότητα μScm^{-1}	t °C	pH	T.A.C. mg. l ⁻¹	Παρατηρήσεις
Νίσυρος (Αυλάκι)	ΝΙΣ 1	>20000	53	6,4	2,5	
Νίσυρος (Κατσούνι)	ΝΙΣ 2	>20000	40	6,3	8,3	
Νίσυρος (Θερμά)	ΝΙΣ 3	>20000	47	6,6	3,6	
Νίσυρος (ηφαιστειο)	ΝΙΣ 4A	>20000	43	4,5	0,5	Γεωθερμική γεώτρηση Υγρή φάση
Νίσυρος (ηφαιστειο)	ΝΙΣ 4B	280	54	6,7	0,9	Γεωθερμική γεώτρηση Ατμός συμπεκνωμένος

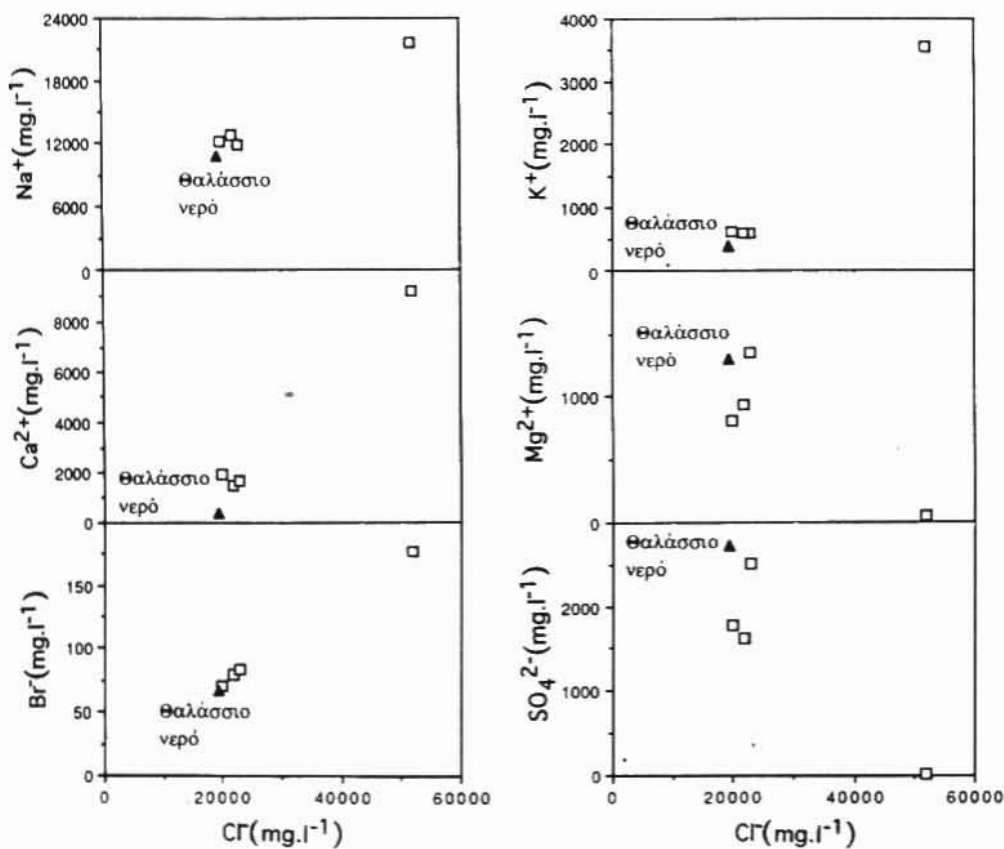
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1. Υδροχημεία.

Στα διάφορα σχήματα (Σχ. 2), όπου παρουσιάζονται οι ιοντικές συγκεντρώσεις Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Br^- , και SO_4^{2-} σε σχέση με την συγκέντρωση Cl^- , τα σημεία που εκπροσωπούν τις τρεις πηγές κατανέμονται ανάμεσα σε αυτό που αντιπροσωπεύει το θαλάσσιο νερό και στο σημείο της ερευνητικής γεώτρησης (ΝΙΣ 4), ευρισκόμενα πολύ πιο κοντά στο πρώτο.



Σχ. 1 : Συνοπτικός γεωλογικός χάρτης της Νισύρου (Παπανικολάου και Λέκκας, 1991) και θέσεις δειγματοληψίας.



Σχ. 2: Μεταβολή ιονοσφαιρικής σύστασης σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε Ca.

Από την άλλη πλευρά, το δείγμα ΝΙΣ. 4 παρουσιάζει ένα λόγο Br^-/Cl^- ($3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mg.mg}^{-1}$) ακριβώς ίδιο με εκείνον του θαλάσσιου νερού. Είναι επομένως πολύ πιθανό το νερό αυτό να προέρχεται απλά από ένα θαλάσσιο νερό που έχει συμπυκνωθεί από εξάτμιση/εξαέρωση κάτω από υψηλές θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα την τροποποίηση των κατιοντικών τιμών εξ αιτίας της χημικής αλληλοεπίδρασης με το πέτρωμα και μείωση των SO_4^{2-} εξ αιτίας της καθίζησης θεικών ορυκτών (που συνδέεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Ca^{2+}) που πιθανώς συνοδεύεται και από αναγωγή.

Οι χημικοί χαρακτήρες των τριών άλλων δειγμάτων (ΝΙΣ. 1, 2 και 3) μπορούν να εξηγηθούν ή από μία διαδικασία ίδιου τρόπου αλλά σε στάδιο λιγότερο προηγμένο ή από ένα μίγμα που περιέχει μία μεταβλητή ποσότητα του νερού ΝΙΣ. 4.

Οι κατιοντικές τους τιμές μπορούν να συγκριθούν με αυτές που μετρήθηκαν στα νερά των υποθαλάσσιων πηγών στο γειτονικό νησί Γιαλί, από τους Varnavas and Cronan (1991), οι οποίοι αποδίδουν τα χημικά χαρακτηριστικά τους στην ανταλλαγή ανάμεσα στο πέτρωμα και στο νερό της θάλασσας.

4.2. Τιμές των σταθερών ισότοπων του νερού.

Η τιμές των $\delta^{18}\text{O}$ και $\delta^2\text{H}$ των νερών των τριών πηγών, του νερού της γεώτρησης και του ατμού της που δειγματολήφθηκε στην έξοδο ενός συμπυκνωτή, μεταφέρθηκαν στο σχήμα 3. Στο ίδιο σχήμα τοποθετήσαμε την τιμή δ των βρόχινων νερών της περιοχής (IAEA, 1981), καθώς και εκείνη του θαλάσσιου νερού (SMOW) (Craig, 1961).

Γενικά οι ισωτοπικές τιμές των διαφόρων δειγμάτων είναι σύμφωνες με τα συμπεράσματα που βγάλαμε από την χημική μελέτη : όλα τα διαλύματα μπορούν να προέρχονται από ένα θαλάσσιο νερό, τροποποιημένο στην τιμή του $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ αφ ενός από ανταλλαγή, σε υψηλές θερμοκρασίες, με τα πετρώματα και αφ ετέρου από το φαινόμενο της εξάτμισης.

Όμως, αξίζει να σημειώσουμε ότι το υγρό δείγμα της γεώτρησης δεν παρουσιάζει ισωτοπικό εμπλουτισμό αλλά ελαφρά ελάττωση σε ^2H σε σχέση με το θαλάσσιο νερό, από το οποίο υποτίθεται ότι προέρχεται ύστερα από συμπύκνωση εξ αιτίας της διαφυγής σημαντικής ποσότητας ατμού. Οι σχετικές θέσεις των δύο δειγμάτων, υγρού και συμπυκνωμένου ατμού της γεώτρησης είναι επίσης αξιοσημείωτες διότι ο συμπυκνωμένος ατμός είναι ελαφρώς (οι μετρήσεις εαναληφθηκαν) εμπλουτισμένος σε ^2H σε σχέση με το υγρό δείγμα. Αυτές οι σχετικές θέσεις δεν θα μπορούσαν να είναι το αποτέλεσμα μίας μη ολοκληρωμένης συμπύκνωσης όπως δείχνει το σχήμα 4, διότι δεν παίρνει υπ' όψη του την ελάττωση σε ^2H της υγρής φάσης σε σχέση με το νερό της θάλασσας.

Πρέπει επομένως να δεχθούμε ότι η εξάτμιση μεταφράζεται από μία αρνητική κλίση σ' ένα διάγραμμα $\delta^2\text{H}$ versus $\delta^{18}\text{O}$. Αυτή η αρνητική κλίση μπορεί να επιτευχθεί σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 200°C (Merlivat et al., 1963) ή 220°C (Bottinga, 1968), όταν ο συντελεστής εμπλουτισμού ϵ σε ^2H , κατά την διάρκεια της αλλαγής φάσης νερό υγρό-νερό ατμός, γίνεται αρνητικός.

Στο σχήμα 5 το υγρό και ο ατμός ν αντιστοιχούν στα δύο δείγματα που λάρθηκαν στην έξοδο της γεώτρησης. Κατ' αυτό το σχήμα η τιμή του $\delta^2\text{H}$ κατευθύνεται από μία εξάτμιση πολλαπλών σταδίων, που δίδεται από την αίσιαση του Rayleigh με την παρακάτω εξίσωση (Fritz and Fontes, 1980) :

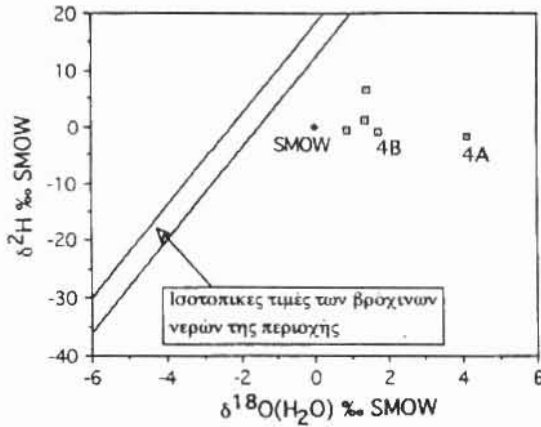
$$R = R_0 f^{(\alpha-1)} \quad \eta \quad \delta - \delta_0 = 1000(\alpha-1) \ln f$$

f , απομένον κλάσμα του υγρού, μπορεί να υπολογισθεί από τις περιεκτικότητες σε Cl^- ή σε Br^- . Στην περίπτωση μας είναι ίσο με 0,36. Κατά συνέπεια ϵ είναι περίπου -2‰ και αντιστοιχεί στην μέση θερμοκρασία των 235°C κατά την καμπύλη του Merlivat et al. (1963) και κατ'εκείνη του Bottinga (1968).

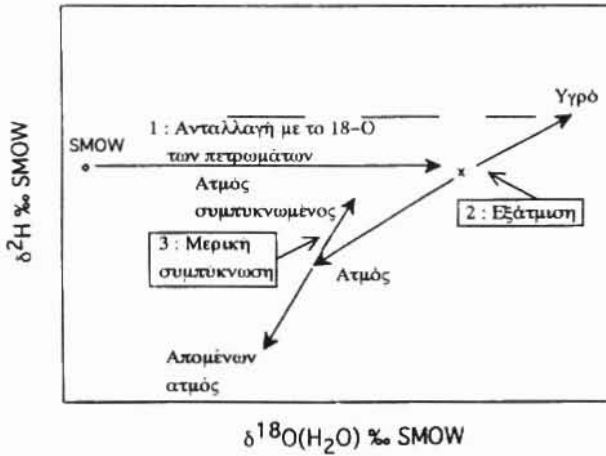
Γνωρίζοντας τις παροχές του ατμού και του υγρού στην έξοδο της γεώτρησης (16 t.h^{-1} και 46 t.h^{-1} αντιστοίχα, κατά την ΔΕΗ), είναι δυνατόν να ανασυστήσουμε την ισωτοπική σύνθεση του νερού πριν την εξαέρωση μέσα στην γεώτρηση :

$$\delta^2\text{H} = 3,5\% \text{ SMOW} \quad \delta^{18}\text{O} = -1,8\% \text{ SMOW.}$$

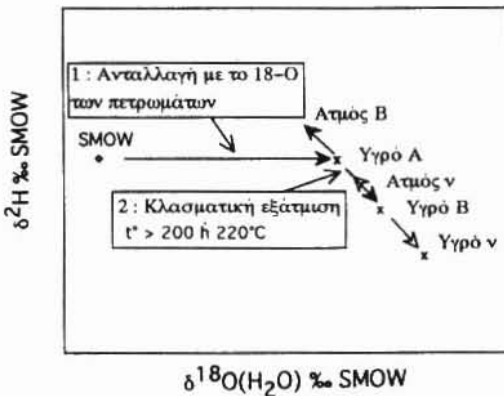
Επομένως το διάλυμα αυτό είναι ήδη τροποποιημένο σε σχέση με το νερό της θάλασσας από προηγούμενες λανθάνουσες (υποθαλάσσιες ...) απώλειες ατμού. Είναι επίσης δυνατόν να μετρήσουμε τις θερμοκρασίες της αλλαγής των φάσεων για την



Σχ. 3 : Τιμή του $\delta^2\text{H}$ σε συνάρτηση με την τιμή του $\delta^{18}\text{O}$ των νερών της Νισύρου.



Σχ. 4 : Πρώτη υπόθεση ερμηνείας των τιμών των σταθερών ισοτόπων του νερού.



Σχ. 5 : Δεύτερη υπόθεση ερμηνείας των τιμών των σταθερών ισοτόπων του νερού.
Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.

εξαέρωση που οφείλεται στην γεώτρηση και για τις(την) προηγούμενες(η) εξαερώσεις(η), υποθέτοντας μία συνεχή διαδικασία (Rayleigh) :

	συνεχής διαδικασία	
	^{18}O	^2H
Εξαέρωση οφειλόμενη στην γεώτρηση	225°C	225°C
Προηγούμενες(η) εξαερώσεις(η)	100°C	240°C

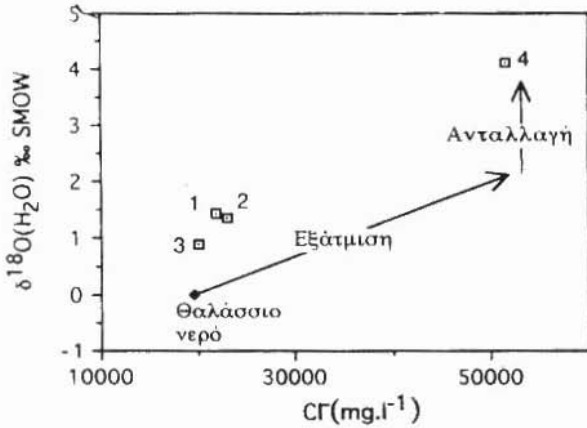
Οι υπολογιζόμενες θερμοκρασίες κατά την κλασμάτωση του ^2H είναι σύμφωνες με την θερμοκρασία, 210°C, που μετρήθηκε από το θερμόμετρο μέσα στην γεώτρηση στα 1100m και η οποία μπορεί να θεωρηθεί σαν ελάχιστη τιμή. Η θερμοκρασία που επιτύχαμε χρησιμοποιώντας την κλασμάτωση του οξυγόνου-18 για τις προηγούμενες εξαερώσεις είναι υποτιμώμενη, πιθανώς εξ αιτίας της ισοτοπικής ανταλλαγής με το πέτρωμα. Σε θερμοκρασίες παραπλήσιες των 240°C, ο εμπλουτισμός σε οξυγόνο -18 που προκλήθηκε από τις απώλειες ατμών θα είναι περίπου 2%, και αν τον συγκρίνουμε με την τιμή που μετρήσαμε 4,13%, ο εμπλουτισμός σε ^{18}O εξ αιτίας της ανταλλαγής με το πέτρωμα θα μπορούσε να είναι επίσης 2%.

Η θέση των σημείων που εκπροσωπούν τα τρία νερά των πηγών, στο σχήμα $\delta^2\text{H}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ δεν επιτρέπει να διαλεξουμε καθαρά ανάμεσα στην υπόθεση της ανάμιξης, εμπλέκοντας μία ποσότητα μεταβλητή του νερού της γεώτρησης ΝΙΣ. 4, και στην υπόθεση της εξέλιξης του θαλάσσιου νερού εξ αιτίας της ισοτοπικής ανταλλαγής και/η της εξάτμισης. Αντιθέτα, όταν βάλουμε σε συνάρτηση την τιμή του $\delta^{18}\text{O}$ με αυτήν του Cl^- (Σχ. 6) η δυνατότητα μίας μόνης ανάμιξης φαίνεται να απορρίπτεται γιατί ο δεύτερος πόλος δεν μπορεί να είναι ούτε ένα θαλάσσιο νερό, ούτε ένα μετεωρικό με χαμηλή ποσότητα χλωρίου. Τα φαινόμενα που κυριαρχούν θα είναι λοιπόν η ανταλλαγή του ^{18}O με το πέτρωμα (ΝΙΣ. 3) και η απώλεια του ατμού (ΝΙΣ. 1 και 2). Αυτή η απώλεια γίνεται πιθανώς σε μία χαμηλότερη θερμοκρασία από ότι στο δείγμα ΝΙΣ. 4, όπως το μαρτυρούν οι θέσεις των σημείων στο σχήμα $\delta^{18}\text{O}$ versus Cl^- και ο εμπλουτισμός σε ^2H στο δείγμα ΝΙΣ. 1 σε σχέση με το νερό της θάλασσας.

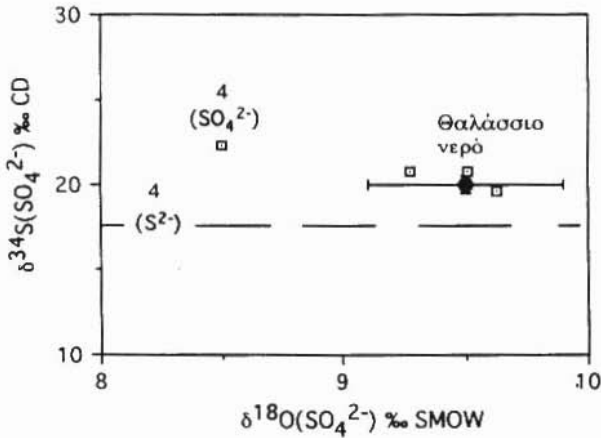
4.3. Σταθερά ισοτοπικά μεγέθη των SO_4^{2-}

Το σχήμα 7 δείχνει ότι τα ισοτοπικά μεγέθη των διαλελυμένων SO_4^{2-} στα νερά των πηγών δεν είναι σημαντικά διαφορετικά από τις τιμές των αντίστοιχων της θάλασσας, γεγονός που επιβεβαιώνει την συγγένεια αυτών των νερών με το νερό της θάλασσας. Τα(το) φαινόμενα(ο) που οδήγησαν(οδήγησε) στην μείωση της περιεκτικότητας σε SO_4^{2-} σε σχέση με το θαλάσσιο νερό (Σχ. 2) δεν προκάλεσαν σημαντικές ισοτοπικές αλλαγές. Αυτό το γεγονός υπαγορεύει ότι τα φαινόμενα που κυριαρχούν είναι η καθίζηση των θεικών ορυκτών, η οποία προξενεί μία ελαφρά ισοτοπική ελάττωση των SO_4^{2-} που παρέμειναν στο διάλυμα. Εφαρμόζοντας την εξίσωση του Rayleigh και χρησιμοποιώντας τον συντελεστή ισοτοπικού εμπλουτισμού της καθίζησης, διαπιστώνουμε ότι η τροποποίηση των ισοτοπικών μεγεθών είναι μικρή και διαγράφεται μέσα στο περιθώριο του αναλυτικού λάθους.

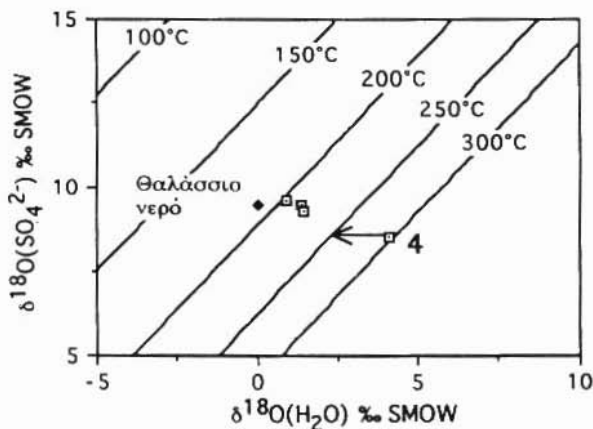
Το δείγμα της γεώτρησης (ΝΙΣ. 4) δείχνει επίσης μία μείωση, μεγαλύτερη από 200, της τιμής των SO_4^{2-} , γεγονός που μεταφράζεται από έναν φαινομενικό εμπλουτισμό της τάξης του 2% σε ^{34}S και μία φαινομενική ελάττωση περίπου 1% σε ^{18}O . Όμως, η μεγάλη περιεκτικότητα σε Ca^{2+} αυτού του νερού, υπαγορεύει μία δυνατή απώλεια των SO_4^{2-} από καθίζηση του γύψου ή του ανυδρίτη. Ομοίως η επέμβαση της αναγωγής φαίνεται από την παρουσία του H_2S στον ατμό που λήφθηκε στην έξοδο της γεώτρησης. Τέλος, είναι πάρα πολύ πιθανό η εξισορρόπηση του ^{18}O ανάμεσα στις SO_4^{2-} και στο H_2O να παίζει σ'αυτές τις θερμοκρασίες ένα ρόλο σημαντικό. Αν και αυτά τα τρία φαινόμενα έχουν αποτελέσματα ανταγωνιστικά στα βαριά ισότοπα των SO_4^{2-} που απομένουν στο διάλυμα, είναι βέβαιο ότι η καθίζηση του γύψου ή του ανυδρίτη είναι η κυρίαρχη διαδικασία.



Σχ. 6: Σχέση ανάμεσα στην τιμή του $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ και στην περιεκτικότητα σε Cl^- των νερών της Νισύρου.



Σχ. 7: Τιμές του $\delta^{34}\text{S}$ και του $\delta^{18}\text{O}$ των διαλελυμένων SO_4^{2-} και τιμή του $\delta^{34}\text{S}$ του S^{2-} των νερών της Νισύρου.



Σχ. 8: Διάγραμμα του ισοτοπικού γεωθερμομέτρου $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$.
Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.

Εάν υποθέσουμε ότι η γεώτρηση είναι η μοναδική έξοδος ενός συστήματος που τροφοδοτείται από το θαλάσσιο νερό, ένας απλός ισολογισμός εισόδου/εξόδου στις ροές του θείου

αντισταθμισμένες από την ροή του Cl^- , που υποθέτουμε διατηρημένο, δείχνει ένα καθαρό έλλειμμα του θείου στην έξοδο.

Πράγματι, σύμφωνα με τα δεδομένα της ΔΕΗ, η γεώτρηση παρέχει ανά μία ώρα 16 τόνους "αέρια" εκ των οποίων ο ατμός του νερού κατέχει το 92,9% της μάζας. Μεταξύ του 7,1% των άλλων αερίων, το H_2S κατέχει το 4,11% της μάζας. Αυτό αντιστοιχεί σε μία παροχή :

$$16 \cdot 10^6 \times 7,1 \cdot 10^{-2} \times 4,11 \cdot 10^{-2} = 46689 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \quad \text{ή } 1373 \text{ moles του θείου ανά ώρα.}$$

Πίνακας 2 : Ανασύσταση των ισοτοπικών και ιοντικών (ppmολ^l) περιεκτικότητων κατά την διάρκεια των τροποποιήσεων που υπέστησαν από το θαλάσσιο νερό (με καθίζηση των SO_4^{2-}). Οι τιμές που μετρήθηκαν είναι με χονδρούς αριθμούς.

	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻ H ₂ S	Na ⁺	Ca ²⁺	Ισ ¹⁸ τύπος Ανυδρίτης	δ ¹⁸ O H ₂ O	δ ³⁴ S H ₂ O	δ ¹⁸ O SO ₄ ²⁻	δ ³⁴ S SO ₄ ²⁻ H ₂ S
Θαλάσσιο νερό	550	28 (SO ₄ ²⁻)	470	10	<0	0	0	9,5	20 (SO ₄ ²⁻)
↓ Αναλλαγή με το πέρωμα : Αλλαγές των κατιονικών τιμών. Αύξηση του Ca ²⁺ . Καθίζηση του CaSO ₄ . Αναλλαγή ¹⁸ O.									
Διάλυμα 1	550	11 (SO ₄ ²⁻)	360	87	=0	+2,3	0	6,5 → 5,6	16,7 → 18,6 (SO ₄ ²⁻)
↓ Αναγωγή									
Διάλυμα 2	550	0 (SO ₄ ²⁻) 11 (H ₂ S)	360	87	=0	+2,3	0	-	16,7 → 18,6 (H ₂ S)
↓ Εξαίρεση(εις). Μέση t = 240°C.									
Διάλυμα 3	1080	0 (SO ₄ ²⁻) 21 (H ₂ S)	700	171	=0	+3,5	-1,8	-	16,7 → 18,6 (H ₂ S)
↓ Εξαίρεση γεώτρησης. Μέση t = 225°C. Μικρή εκανοξείδωση του H ₂ S									
Γεώτρηση υγρή φάση (46/62)	1460	0,3 (SO ₄ ²⁻)	940	230	=0	+4,1	-2,1	11,5 (SO ₄ ²⁻)	16,7 → 18,6 (SO ₄ ²⁻)
+ εξισορροπικό με H ₂ O									
Γεώτρηση αέρια φάση (16/62)	-	86 (H ₂ S)	-	-	-	+1,7	+0,9	-	16,7 → 18,6 (H ₂ S)
									17,8

Κατά τον ίδιο χρόνο, η γεώτρηση παράγει 46 τόνους υγρού που περιέχει 51733 mg.l⁻¹ του Cl⁻. Εάν αυτό το Cl⁻ είναι διατηρημένο ("conservative") και το υγρό προέρχεται από το νερό της θάλασσας, συμπτυκνωμένο από την εξαέρωση, η απαραίτητη ποσότητα του θαλάσσιου νερού είναι 122000 l.h⁻¹ (46.10³ x 51733 / 19500), πράγμα που οδηγεί σε μία εισφορά 329500 g.l⁻¹ σε SO₄²⁻ ή 3432 moles του θείου ανά ώρα. Μεσολαβεί μία απώλεια του θείου λοιπόν, πιθανόν πριν την άνοδο του νερού μέσα στην γεώτρηση.

Το θείο μπορεί να εγκαταλείψει το σύστημα υπό την μορφή H₂S, κατά την διάρκεια των λανθανόντων απωλειών του ατμού που προπορεύονται της εξαέρωσης, γεγονός που συνδέεται με την γεώτρηση όπως απεδείχθη με την μελέτη των ισοτοπικών λόγων του νερού. Η υπολογισμένη εξέλιξη των ισοτοπικών και ιοντικών τιμών σ'αυτήν την περίπτωση δίδεται στον πίνακα 2.

Μπορεί επίσης το θείο να ακινητοποιηθεί υπό την μορφή θεικών ορυκτών, που καθιζάνουν εξ αιτίας της αύξησης της περιεκτικότητας σε Ca²⁺ (σε σύγκριση με το νερό της θάλασσας), γεγονός που οφείλεται στις ιοντικές ανταλλαγές με τα πετρώματα. Αυτή η υπόθεση παρουσιάζεται αναλυτικά στον πίνακα 3, όπου η υπολογισμένη εξέλιξη των ισοτοπικών και ιοντικών περιεκτικότητων είναι συνέπεια της ακολουθίας "καθίζηση-αναγωγή-εξαέρωση".

Πίνακας 3 : Ανασύσταση των ισοτοπικών και ιοντικών (mmol.l⁻¹) περιεκτικότητων κατά την διάρκεια των τροποποιήσεων που υπέστησαν από το θαλάσσιο νερό (χωρίς καθίζηση των SO₄²⁻). Οι τιμές που μετρήθηκαν είναι με χονδρούς αριθμούς.

	Cl	SO ₄ ²⁻ H ₂ S	Na ⁺	Ca ²⁺	δ ¹⁸ O H ₂ O	δ ² H H ₂ O	δ ¹⁸ O SO ₄ ²⁻	δ ³⁴ S SO ₄ ²⁻ H ₂ S
Θαλάσσιο νερό	550	28	470	10	0	0	9,5	20
↓		(SO ₄ ²⁻)						(SO ₄ ²⁻)
Αλλαγές των κατιοντικών τιμών. Ανταλλαγή ¹⁸ O. Αναγωγή.								
↓								
Διάλυμα 1	550	28	360	87	2,3	0	-	20
↓		(H ₂ S)						(H ₂ S)
Εξαέρωση(εις). Μέση t ≈ 240°C.								
↓								
Διάλυμα 2	1080	21	700	171	+3,5	-1,8	-	20
↓		(H ₂ S)						(H ₂ S)
Εξαέρωση γεώτρησης. Μέση t ≈ 225°C. Μερική επανοξειδωση του H ₂ S								
↓								
Γεώτρηση υγρή φάση	1460	0,3	940	230	+4,1	-2,1	11,5	20
		(SO ₄ ²⁻)					(SO ₄ ²⁻)	(SO ₄ ²⁻)
							εξισορροπόμενο με H ₂ O	22,3
+								
Γεώτρηση αέρια φάση		86			+1,7	+0,9	-	20
		(H ₂ S)						(H ₂ S)
								17,8

Αυτά τα δύο σενάρια παρουσιάζουν δύο περιπτώσεις ακραίες, στην μία η καθίζηση του θεικού ασβεστίου δεν παίζει κανένα ρόλο και στην άλλη δεν έχουμε καμία απώλεια του H₂S πριν την άνοδο του ρευστού μέσα στην γεώτρηση. Η πρώτη που έχει το πλεονέκτημα της απλότητας, οδηγεί σε ένα λόγο H₂S/ατμός του νερού περίπου σταθερό κατά την διάρκεια των διαφόρων εξαερώσεων. Παιρνεί όμως λιγότερο έμφαση της από την δεύτερη περίπτωση τους ισοτοπικούς λόγους που μετρήθηκαν στα είδη του θείου.

Στην μία είτε στην άλλη περίπτωση, η μικρή ποσότητα των SO_4^{2-} , που μετρήθηκε στα νερά της γεώτρησης, θα είναι το αποτέλεσμα της επανοξειδωσης ενός μικρού μέρους του H_2S . Αυτές οι SO_4^{2-} δεν είναι σε ισοτοπική εξισορρόπηση, στους 225°C , με το νερό της γεώτρησης μετά την εξαέρωση. Ομως, εάν υποθέσουμε ότι η εξισορρόπηση έγινε πριν την εξαέρωση, τότε αυτή μπορεί και να τελειοποιήθηκε.

Αντίθετα, η εξισορρόπηση στους 225°C σε ^{34}S ανάμεσα στο H_2S και στις SO_4^{2-} δεν τελειοποιήθηκε, διότι διαφορετικά θα έδινε $45,4\%$ CO_2 για το ^{34}S των SO_4^{2-} (στην θέση του $22,3\%$ που μετρήθηκε). Αυτή η ισορροπία φαίνεται να θέλει πολύ χρόνο για τα νερά των οποίων το pH δεν είναι όξινο (Robinson, 1973 ; 1978 ; Wilson, 1966 ; Truesdell and Hulston, 1980). Όλα επομένως φαίνεται να οδηγούν στην άποψη ότι η επανοξειδωση ενός μικρού μέρους του H_2S είναι ένα φαινόμενο πρόσφατο, ίσως μάλιστα να είναι συνδεδεμένο με την άνοδο του ρευστού μέσα στην γεώτρηση.

4.4. Γεωθερμομετρία.

Ισοτοπικό γεωθερμόμετρο $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$: Η υπολογισμένη θερμοκρασία (Lloyd, 1968 ; Mizutani and Rafter, 1969) είναι περίπου 300°C για τα νερά της γεώτρησης. Αν την διορθώσουμε από τις διάφορες εξαερώσεις [$\mu\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O}) = 2\%$], αυτή γίνεται περίπου 250°C (Σχ. 8), δηλαδή παραπλήσια των θερμοκρασιών της εξαέρωσης που υπολογισαμε και στην θερμοκρασία που μετρήθηκε επί τόπου. Είναι λοιπόν δυνατόν οι SO_4^{2-} , της δευτερογενούς οξειδωσης, να είναι σε ισοτοπική ισορροπία με το νερό.

Για τις τρεις πηγές, οι θερμοκρασίες που δίνει αυτό το γεωθερμόμετρο είναι ανάμεσα σε 200°C και 220°C . Δεν είναι δυνατόν να επαληθεύσουμε την ορθότητα αυτών των θερμοκρασιών διότι δεν φαίνεται καμμία διαφορά ανάμεσα στην τιμή του $\delta^{18}\text{O}$ των SO_4^{2-} των πηγών και σ'αυτήν των SO_4^{2-} της θάλασσας. Επιπλέον, οι τιμές του $\delta^{18}\text{O}$ του νερού των πηγών διευθύνονται, πιθανώς, συγχρόνως από την εξάτμιση/εξαέρωση και από την ανταλλαγή με το ^{18}O των πετρωμάτων.

Επειδή είναι δύσκολο να βρούμε με ακρίβεια τα σχετικά μέρη στα δύο αυτά φαινόμενα, είναι αδύνατον να προτείνουμε δύο ξεχωριστές διορθώσεις. Εάν εφαρμόσουμε μία ολική διόρθωση, η υπολογισμένη θερμοκρασία είναι περίπου 186°C .

Χημικά γεωθερμόμετρα : Οι θερμοκρασίες που πήραμε (Πίνακας 4) με εφαρμογή του γεωθερμόμετρου του SiO_2 (Fournier, 1977 et 1981 ; Arnorsson *et al.*, 1983) είναι ομογενείς αλλά πολύ κατώτερες από τις εκτιμήσεις που ελετύχαμε με τις κλασματώσεις των σταθερών ισότοπων του νερού και από αυτές που μετρήθηκαν επί τόπου μέσα στην γεώτρηση.

Αντίθετα, για την ίδια γεώτρηση, οι θερμοκρασίες που δίνουν τα γεωθερμόμετρα Na-K (Amorsson *et al.*, 1983 ; Fournier and Truesdell, 1973) και Na-K-Ca (Fournier and Truesdell, 1973) είναι σύμφωνες με όλους τους άλλους δείκτες ($\approx 250^\circ\text{C}$). Από την άλλη πλευρά οι θερμοκρασίες που δίνει το γεωθερμόμετρο Na-K-Ca για τις τρεις πηγές ($\approx 180^\circ\text{C}$) θα μπορούσαν να είναι σύμφωνες με αυτές που προτείναμε, μετά από διόρθωση, χρησιμοποιώντας το ισοτοπικό γεωθερμόμετρο $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$.

Πίνακας 4 : Εκτίμηση των θερμοκρασιών του βαθιού συλλέκτη (σε $^\circ\text{C}$).

N°	$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C}$
	SiO_2	Na-K	Na-K-Ca (b = 4/3)	Na-K-Ca (b = 1/3)
ΝΙΣ 1	129	127		177
ΝΙΣ 2	134	132		179
ΝΙΣ 3	135	135		180
ΝΙΣ 4	121	252		248

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το γεωθερμικό σύστημα της Νισύρου τροφοδοτείται πιθανώς από θαλάσσιο νερό, υπερσυμπυκνωμένο από φαινόμενα εξαέρωσης και σχεδόν αποθειωμένο εξ αιτίας αναγωγής και, ενδεχομένως, καθίζησης θειικών ορυκτών.

Αν εξαιρέσουμε το γεωθερμόμετρο του SiO₂, όλοι οι χρησιμοποιούμενοι δείκτες συμφωνούν και αποδίδουν στο "ρεζερβουάρ", μία θερμοκρασία κοντά τους 250°C. Αυτή η θερμοκρασία είναι παραπλήσια με αυτήν που μετρήθηκε μέσα στην γεώτρηση.

Ευχαριστίες

Ευχαριστούμε τον καθηγητή Μ. Φυτίκα για τις καρποφόρες συζητήσεις και για την βοήθεια που είχαμε σε όλα τα επίπεδα αυτής της εργασίας, εργασία που ολοκληρώθηκε χάρη στην απόδοση μίας επιχορήγησης του Τμήματος Επιστημονικών Ερευνών του NATO (CRG 890575). Ευχαριστούμε επίσης την ΔΕΗ που μας επέτρεψε να πάρουμε δείγματα των ρευστών της γεωθερμικής γεώτρησης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Amorsson 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. and Graig H., 1968 - High temperature liquid-vapor fractionation factors for H₂O-HDO-H₂O¹⁸. *Am. Geophys. Union Trans.*, 49, 356-357.
- Craig H., 1961 - Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science*, 133, 1833-1934.
- Davis E.N., 1967 - Zur Geologie und Petrologie der Inseln Nisyros und Jali (Dodecanes). *Praktika Acad. Athens*, 42, 235-252.
- Fournier R.O. and Truesdell A.H., 1973 - An empirical Na-K-Ca geothermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 1255-1275.
- Fournier R.O., 1977 - Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics*, 5, 41-50.
- 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.
- Fritz P. and Fontes J.Ch. (eds), 1980 - Handbook of environmental isotope geochemistry (Vol. 1), The terrestrial environment (A), Elsevier, Amsterdam, 545pp.
- I.A.E.A., 1981 (International Atomic Energy Agency) - Statical treatment of environmental Isotope Data in Precipitation. Technical reports series n° 206, Vienna, 255pp.
- Lloyd R.M., 1968 - Oxygen isotope behaviour in the sulfate-water system. *J. Geophys. Res.*, 73, 6099-6110.
- Merlivat L, Botter et Nief, 1963 - Fractionnement isotopique au cours de la distillation de l'eau. *J. Chim. Phys.*, 2392, 56-59.
- Mizutani Y. and Rafter T.A., 1969 - Oxygen isotopic composition of sulfates, 3. Oxygen isotopic fractionation in the disulfate-water system. *N. Z. J. Sci.*, 12, 54-59.
- Παπανικολάου Δ. και Λέκκας Ε., 1991 - Γεωλογική δομή και εξέλιξη του ηφαιστείου της Νισύρου. *Πρακτ. 5ου Συνεδρ. Ελλην. Γεωλ. Εταιρ., Θεσ/νικη 1991, Δελτιο Ελλην. Γεωλ. Εταιρ.*, 25, 405-419.

- Robinson B.W., 1973 - Sulphur isotope equilibrium during sulphur hydrolysis at high temperatures. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 18, 443-450.
- Robinson B.W., 1978 - Sulfate-water and H₂S isotopic thermometry in the New Zealand geothermal systems. *In: Short Pap. 4th Int. Conf. Geochronol. Cosmochronol. Isotope Geol.*, 354-356.
- Truesdell A.H. and Hulston J.R., 1980 - Isotopic evidence on environments of geothermal systems. *In: Handbook of environmental isotope geochemistry, Vol. 1, The terrestrial environment*, A, Fritz P. and Fontes J.Ch. (eds.), Elsevier, Amsterdam, 179-226.
- Varnavas S.P. and Cronan D.S., 1991 - Hydrothermal metallogenic processes off the islands of Nisiros and Kos in the Hellenic Volcanic Arc. *Marine Geol.*, 99, 109-133.
- Wilson S.H., 1966 - Sulphur isotope ratios in relation to volcanological and geothermal problems. *Bull. Volcanol.* 29, 671-690.