

ΓΕΩΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΓΕΩΘΕΡΜΙΚΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΘΕΡΜΟΠΗΓΗΣ - ΣΙΔΗΡΟΚΑΣΤΡΟΥ (ΛΕΚΑΝΗ ΣΤΡΥΜΟΝΑ, ΜΑΚΕΔΟΝΙΑ)*

A. ΑΡΒΑΝΙΤΗΣ¹, Μ. ΦΥΤΙΚΑΣ¹, Θ. ΚΑΒΟΥΡΙΑΔΗΣ², Γ. ΚΑΡΥΔΑΚΗΣ²

ΣΥΝΟΨΗ

Τα γεωθερμικά νερά ($T > 29^{\circ}\text{C}$) της περιοχής Θερμοπηγής-Σιδηροκάστρου είναι $\text{Na}(\text{Ca})\text{-HCO}_3$ ενώ τα ψυχρά νερά $\text{Ca}(\text{Mg})\text{-HCO}_3$. Νερά χαμηλότερης θερμοκρασίας έχουν χημισμό παρόμοιο με τα γεωθερμικά. Τα γεωθερμικά νερά είναι εμπλουτισμένα σε SO_4^{2-} και σε F^- ενώ το SiO_2 κυμαίνεται 28-75 mg/l. Το Ca^{2+} φαίνεται να συνδέεται με τα μάρμαρα και με τους τραβερτίνες. Δεν παρατηρείται καμιά σχέση μεταξύ των διαφόρων συστατικών με τη θερμοκρασία. Τα γεωθερμικά νερά περιέχουν CO_2 και είναι ελαφρώς κορεσμένα ως προς ασβεσίτη. Από την εφαρμογή των χημικών γεω-θερμομέτρων εκτιμάται ότι η θερμοκρασία των ρευστών στο βάθος είναι της τάξης των 100°C .

ABSTRACT

The geothermal waters ($T > 29^{\circ}\text{C}$) in the Thermopigi-Sidirokastro area are classified in $\text{Na}(\text{Ca})\text{-HCO}_3$ type and the cold waters in $\text{Ca}(\text{Mg})\text{-HCO}_3$ type. The lower temperature waters have a similar chemical type with the geothermal ones. The geothermal waters have high concentrations in SO_4^{2-} and F^- ions. The SiO_2 contents range from 28 to 75 mg/l. The presence of Ca^{2+} seems to be related with the marbles and travertines. There is no relationship between components and temperature. The geothermal waters contain CO_2 and they are slightly saturated in calcite. By using chemical geothermometers it is found that the deep temperature is estimated in 100°C .

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: πεδίο, Σιδηρόκαστρο, τραβερτίνες, υδροχημεία, γεωθερμόμετρα

KEY WORDS: field, Sidirokastro, travertines, hydrochemistry, geothermometers

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η περιοχή Θερμοπηγής Σιδηροκάστρου είναι γνωστή για το αξιόλογο γεωθερμικό ενδιαφέρον, αφού εκεί αναβλύζουν οι γνωστές θερμές πηγές των Λουτρών Σιδηροκάστρου. Μία πρώτη προσπάθεια μελέτης των νερών των πηγών αυτό έγινε από τους Παναγιώτη & Χρήστου (1990). Η περιοχή βρίσκεται σε απόσταση περίπου 30 km ΒΒΔ των Σερρών, προς τα Ελληνοβουλγαρικά σύνορα, στα ΒΑ περιθώρια της λεκάνης του Στρυμόνα. Συστηματική γεωθερμική έρευνα πραγματοποιήθηκε από το Ι.Γ.Μ.Ε. την περίοδο 1979-1983 με την εκτέλεση ερευνητικών και παραγωγικών γεωτρήσεων και εργασιών θερμομετρήσεων, δειγματοληψιών και χημικών αναλύσεων. Κατά τα έτη 1995-99, ένα πρόσθετο ερευνητικό πρόγραμμα του ΙΓΜΕ εντόπισε γεωθερμικά ρευστά θερμοκρασίας 75°C σε βάθος 150 m.

Στην παρούσα εργασία αξιολογούνται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων νερών από την περιοχή, συνδέονται με τις τοπικές γεωλογικές συνθήκες και αξιολογούνται θερμοδυναμικά και γεωθερμομετρικά, για την εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων και την καλύτερη κατανόηση της λειτουργίας του γεωθερμικού πεδίου.

2. ΓΕΩΛΟΓΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

Η περιοχή ανήκει γεωλογικά στη μάζα της Ροδόπης και βρίσκεται κοντά στην τεκτονική επαφή με την Σερβομακεδονική ζώνη, που είναι επωθημένη πάνω σ' αυτήν της Ροδόπης.

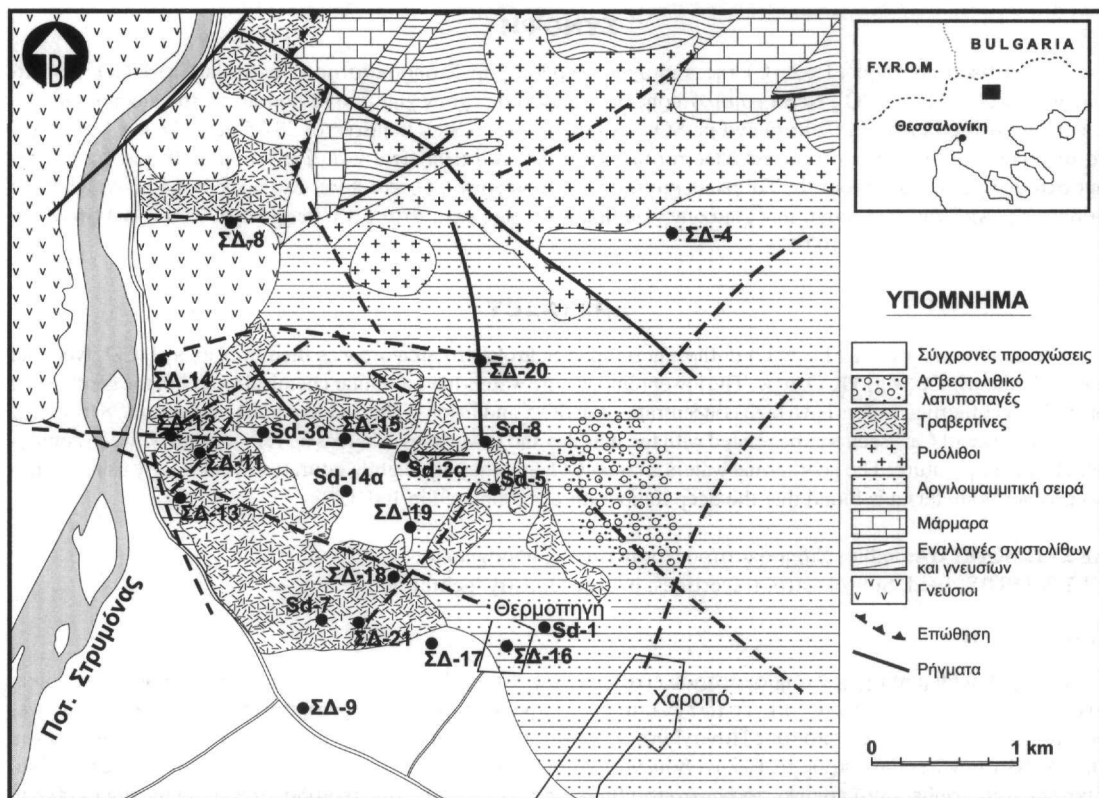
Τα μεταμορφωμένα πετρώματα της Ροδοπικής Μάζας διακρίνονται σε δύο σειρές: την κατώτερη των διμαρμαρυγιακών γνευσίων και την ανώτερη των μαρμάρων - διμαρ-μαρυγιακών γνευσίων - σχιστολίθων - σιλο-

* GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF GEOTHERMAL FLUIDS IN THERMOPIGI - SIDIROKASTRO AREA (STRYMON BASIN, MACEDONIA)

1. Τομέας Γεωλογίας & Φυσ. Γεωγραφίας, Τμ. Γεωλογίας, Α.Π.Θ., 54006, Θεσσαλονίκη

2. Ι.Γ.Μ.Ε., Μεσογείων 70, 11527, Αθήνα

λινών. Προς Δ επικρατούν γνεύσιοι - σχιστόλιθοι, ενώ προς Α παρατηρείται σταδιακή μετάβαση από αυτούς, μέσω ασβε-στολιθικών σχιστολίθων και σιπολινών, προς τα μάρμαρα. Μετά τη σταδιακή αυτή μετάβαση, παρατηρείται σημαντικό πάχος σειράς ανθρακικών πετρωμάτων. Από ερευνητικές γεωτρήσεις προέκυψε ότι το γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής συνίσταται από μάρμαρα, διμαρμαρυγικούς γνεύσιους και σχιστολίθους. Στην ορεινή μάζα του Αγκίστρου, Β και ΒΒΑ του γεωθερμικού πεδίου, αφθονούν ειδικά θειούχα άλατα και πολυμεταλλικά σουλφίδια. Πρόκειται (α) για πρωτογενή θειούχο φλεβική μεταλλοφορία (αρσено-πυρίτης, σιδηροπυρίτης και μαγνητοπυρίτης με συμμετοχή χαλκοπυρίτη, γαληνίτη, σφαλερίτη), που εντοπίζεται σε μάρμαρα, γνεύσιους, σχιστολίθους και πηγματίτες, (β) για μεταλλοφορία τύπου σκαρν (περιοχή Στενό-λακκος) και (γ) για οξειδωμένη μεταλλοφορία (Κατιζόγλου κ.ά. 1994).



Σχ.1. Γεωλογικός χάρτης περιοχής Θερμοπηγής - Σιδηροκάστρου με τις θέσεις δειγματοληψίας.
Fig.1. Geological map of the Thermopigi - Sidirokastro area with the sampling sites.

Τα Νεογενή ιζήματα της περιοχής περιλαμβάνουν το λατυποπαγές-κροκαλοπαγές βάσης και μία αργιλοψαμμιτική σειρά. Το λατυποπαγές βάσης, πάχους 50-100 m, αποτελείται από λατύπες και κροκάλες γνευσιακές και μαρμάρων (ΒΔ κυριαρχούν οι γνευσιακές ενώ Α οι των μαρμάρων) και αποτελεί τον κύριο γεωθερμικό ταμεικτήρα ρευστών. Συχνά εμφανίζεται κατακερματισμένο με αποθέσεις μεικτών θειούχων που συνδέονται με την κυκλοφορία των γεωθερμικών ρευστών. Η αργιλοψαμμιτική σειρά που ακολουθεί είναι λιμναίας - ποταμοχειμάρειας προέλευσης και αποτελείται από εναλλαγές χαλαζιακών άμμων, αργίλων αναμεμιγμένων με μικρολατυποπαγή. Έχει πάχος από λίγα m (στα Δ) μέχρι >350 m (στα Α). Κατά θέσεις συναντώνται λιγνιτικές ενστροφές, ως και ηφαιστειοϊζηματογενείς αποθέσεις.

Στους Τεταρτογενείς σχηματισμούς περιλαμβάνονται τα ηφαιστειακά (ρυολιθική σύσταση με χαλαζία, μο-σχοβίτη, σε-οικίτη και καολινι-ωμένους α-στρίους) του Σήτσι Κάμεν (Μαράτος 1966) μετα-πλειοκαινικής ηλικίας καθώς και λατυποπα-γείς σχηματισμοί με τεμά-χη μαρμάρων και τραβερτινικές αποθέ-σεις. Οι τρα-βερτινικές αποθέσεις συ-ναντώνται Β και Δ της Θερμοπηγής, έχουν έκταση 3 km² και πάχος από μερι-κά m μέχρι 35-40 m. Εί-ναι οι νεώ-τεροι ιζημα-τογενείς σχη-ματισμοί πά-νω από τις Πλειστο-καινι-κές αποθέ-σεις, άλλοτε συμπαγείς και άλλοτε πορώ-δεις ή καρ-στικοποιημέ-νοι, έντονα ρηγματωμένοι

ΓΕΩΤΡΗ- ΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΗΓΕΣ	T (°C)	TDS (mg/l)	pH	Na	K	Ca	Mg	Fe	Li	Sr	NH4	Cl	HCO3	CO3	SO4	F	NO3	SiO2	B
Sd-1	19.0	1843.7	7.0	326.4	15.6	133.1	19.9	0.05	0.26	1.50	...	41.1	1110.4	0.0	158.5	0.90	0.0	35.0	0.9
Sd-2a	41.0	1571.7	7.6	225.3	36.0	137.9	23.1	...	0.44	0.08	0.1	70.9	795.0	0.0	208.5	3.55	3.1	64.0	3.4
Sd-3a	55.0	1678.9	6.6	238.4	37.2	151.5	22.6	0.40	0.50	1.15	0.1	53.2	906.7	0.0	204.1	2.00	0.0	58.9	2.3
Sd-5	42.0	1794.8	6.7	294.3	35.2	142.3	25.5	2.00	0.33	1.40	...	51.4	1018.9	0.0	192.1	1.40	<6.2	27.0	3.0
Sd-7	30.0	1421.0	6.9	193.8	33.6	129.1	22.9	...	0.23	0.08	...	47.9	796.8	0.0	155.1	2.62	...	37.0	1.9
Sd-8	48.0	1887.4	6.6	267.8	43.0	169.3	26.1	3.00	0.35	1.50	0.0	53.2	1098.2	0.0	192.1	1.70	<6.2	28.0	3.0
Sd-14a	43.0	1708.7	6.7	244.1	37.2	148.3	24.6	0.46	0.50	1.17	0.0	51.4	937.2	0.0	200.8	2.00	0.0	58.9	2.3
ΣΔ-4	15.0	390.7	7.2	20.0	1.6	62.1	14.4	0.01	...	...	...	33.7	192.8	0.0	40.8	...	8.7	16.7	0.0
ΣΔ-8	19.5	1989.5	7.0	213.8	39.1	227.7	38.9	0.00	...	...	...	67.4	989.6	0.0	249.8	...	88.0	75.0	0.3
ΣΔ-9	17.0	1663.3	7.4	282.8	45.0	97.8	20.9	0.00	...	...	...	51.4	896.9	0.0	193.6	...	0.0	75.0	0.0
ΣΔ-11	42.5	1700.6	6.4	250.6	44.6	135.5	21.3	0.07	0.50	1.20	...	52.4	869.4	0.0	194.0	5.10	43.4	76.0	6.5
ΣΔ-12	38.0	1711.7	6.8	250.6	44.6	135.5	22.4	0.07	0.50	1.20	...	54.2	890.8	0.0	187.3	5.00	37.2	76.0	6.4
ΣΔ-13	34.5	1614.0	6.6	250.6	44.6	113.8	20.9	0.01	0.50	1.10	...	52.1	820.0	0.0	186.8	4.80	37.2	75.0	6.5
ΣΔ-14	33.0	1683.8	7.0	250.6	44.6	129.5	21.4	0.01	0.50	1.15	...	54.2	866.4	0.0	192.1	4.80	37.2	75.0	6.4
ΣΔ-15	50.0	1753.9	6.9	257.5	46.9	132.3	25.8	0.20	0.50	1.20	...	51.4	933.5	0.0	215.2	6.00	6.2	75.0	2.3
ΣΔ-16	23.0	1689.3	7.0	243.7	37.9	141.1	23.3	0.001	...	...	...	54.9	922.5	0.0	190.7	...	0.0	74.5	0.65
ΣΔ-17	18.0	1503.5	7.5	239.1	37.9	101.0	21.4	0.001	...	...	...	49.6	790.7	0.0	185.4	...	4.3	73.5	0.5
ΣΔ-18	34.0	1706.6	7.5	252.9	6.3	139.5	22.9	0.010	0.50	1.20	...	51.8	932.3	0.0	204.6	5.00	12.4	75.0	2.3
ΣΔ-19	18.0	1613.1	7.2	239.1	41.1	132.3	19.9	0.00	...	...	...	49.6	851.7	0.0	205.6	...	4.3	69.5	0.0
ΣΔ-20	20.0	1843.1	6.4	256.3	48.9	166.7	25.3	0.30	0.50	1.30	...	55.0	939.6	0.0	273.8	3.70	6.2	63.0	2.6
ΣΔ-21	22.0	1644.7	7.4	246.0	43.0	127.9	21.9	0.10	0.50	1.10	...	51.4	849.3	0.0	213.7	5.10	12.4	75.0	2.3

Πίνακας 1. Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων νερών της περιοχής Θεμοπιγής - Σιδιροκάστρου (σε mg/l).
Table 1. The results of chemical analyses of waters from the Thermopigi-Sidirokastro area (expressed in mg/l)

και προέρχονται από την έντονη κυκλο-φορία και α-ποθέσεις γεω-θερμικών ρευστών, παρόμοιων με των σημερινών.

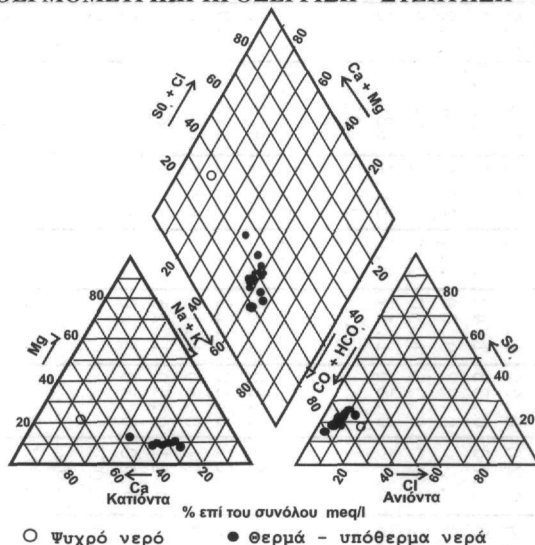
Από τεκτο-νικής πλευράς διαπιστώνονται ρήγματα Α-Δ, ΒΔ-ΝΑ και ΒΑ-ΝΔ, με νεώτερα αυτά της Α-Δ διεύ-θυνσης.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

Για τη διερεύνηση του γεωχημικού χαρακτήρα των νερών του γεωθερμικού πεδίου Θερμοπηγής-Σιδηρο-κάστρου χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα χημικών αναλύσεων του ΙΓΜΕ από διάφορες θέσεις δειγματο-ληψίας, κυρίως γεωθερμικές και ερευνητικές και παραγωγικές γεωτρήσεις του Ι.Γ.Μ.Ε. και πηγές της περιο-χής.

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων παρουσιάζονται στον Πίν.1.

4. ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΘΕΡΜΟΜΕΤΡΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ



Σχ.2. Παρουσίαση των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων σε τριγραμμικό διάγραμμα Piper.

Fig.2. Presentation of the values of chemical analyses on a trilinear diagram, according to Piper.

Από τη μεταφορά των τιμών πάνω σε τριγωνικό διάγραμμα (Σχ. 2) και την ταξινόμηση κατά Davis & De Wiest (1966) (προκύπτει ότι τα γεωθερμικά ρευστά είναι του τύπου $\text{Na}(\text{Ca})\text{-HCO}_3$, όπου η συμμετοχή του Ca^{2+} στο κατιονικό φορτίο είναι σε οριακό ση-μείο, με αποτέλεσμα τα νερά να βρίσκονται στο όριο μεταξύ των Na-HCO_3 και Ca,Na-HCO_3 τύπων νερού. Ακό-μη και νερά θερμοκρασίας 17-23°C προβάλλονται στην ίδια αυτήν περιοχή όπως και τα γεωθερμικά. Νερά του τύπου Na-HCO_3 είναι αυτά των δειγμάτων Sd-1, ΣΔ-9, ΣΔ-13, ΣΔ-14 και ΣΔ-17, με συμμε-τοχή του Ca^{2+} κατά 24-32% και του Na^+ κατά 54-62% επί του ολικού κατιονικού φορ-τίου. Στον Ca,Na-HCO_3 τύπο ανήκουν τα δείγματα Sd-2a, Sd-3a, Sd-5, Sd-7, Sd-8, Sd-14a, ΣΔ-8, ΣΔ-11, ΣΔ-12, ΣΔ-15, ΣΔ-16, ΣΔ-18, ΣΔ-19, ΣΔ-20, ΣΔ-21, με συμμετοχή του Na^+ κατά 38-55% και του Ca^{2+} κατά 30-45%. Πιο ξεκάθαρα είναι τα πράγματα για το δείγμα ΣΔ-8, που ανήκει στον Ca,Na-HCO_3 τύπο (συμμετοχή Ca^{2+} 45.7%). Τέλος, το καθαρά ψυχρό μετεωρικό νερό ΣΔ-4 (15°C) είναι $\text{Ca}(\text{Mg})\text{-HCO}_3$ τύπου.

Τα γεωθερμικά νερά παρουσιάζουν Σύνολο Διαλυμένων Αλάτων, TDS, μεταξύ 1421-1989 mg/l και συ-νεπώς θα μπορούσαν να χαρακτηρισθούν ως νερά “γλυκά” με μικρή επιβάρυνση σε άλατα, αφού η τιμή του TDS είναι πολύ κοντά στην οριακή τιμή των 1000 mg/l. Μόνον το ψυχρό δείγμα ΣΔ-4 παρουσιάζει TDS πολύ χαμηλό (391 mg/l) και ξεχωρίζει από τα γεωθερμικά.

Το pH κυμαίνεται 6.4-7.5. Η μικρή οξύτητα ($\text{pH} < 7$) οφείλεται πιθανότατα στην ύπαρξη διαλυμένου CO_2 σε μικρές ποσότητες στα νερά της περιοχής.

Οι συγκεντρώσεις Na^+ στα γεωθερμικά νερά είναι αυξημένες. Η παρουσία του μπορεί να αποδοθεί στην υδρόλυση Na-ούχων πλαγιόκλάστων και ιδίως του αλβίτη ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), θεμελιώδους ορυκτού των γνευσιακών και γρανιτικών πετρωμάτων.

Οι συγκεντρώσεις του Ca^{2+} κυμαίνονται 129-170 mg/l στα γεωθερμικά νερά και μόνον 62 mg/l στο ψυχρό νερό ΣΔ-4. Η παρουσία των ιόντων Ca^{2+} μπορεί να αποδοθεί είτε σε διάλυση του CaCO_3 των τραβερτινών και των λατυποπαγών βάσης μέσα στους οποίους κυκλοφορούν κάποια από τα νερά αυτά, είτε στη διαλυτοποίηση του CaCO_3 των μαρμάρων του υποβάθρου και στη συνέχεια σε απώλεια μέρους του αρχικού Ca^{2+} των γεωθερμικών νερών εξ αιτίας καθίζησης CaCO_3 κατά την άνοδο των γεωθερμικών ρευστών λόγω απώλειας CO_2 . Η πρώτη εκδοχή στηρίζεται στην ύπαρξη δύο γεωθερμικών υδροφόρων οριζόντων, ενός βαθύτερου (προτευόντος) σε βάθη 250-400 m στο λατυποπαγές βάσης (οροφή του υποβάθρου) και ενός επιφανειακού σε βάθη 20-50 m μέσα στους τραβερτίνες, από τον οποίον τροφοδοτούνται και οι περιοσσότερες γεωτρήσεις και πηγές. Η δεύτερη άποψη βασίζεται στην ίδια την παρουσία των τραβερτινών, δηλ. τα γεωθερμικά νερά, έχοντας υψηλές θερμοκρασίες και όξινο χαρακτήρα, εμπλουτίστηκαν σε Ca^{2+} από τα μάρμαρα του υποβάθρου. Κατά την έξοδό τους μετά την πτώση πίεσης, απώλειας CO_2 και ελάττωσης της θερμοκρασίας απέθεσαν Ca^{2+} με τη μορφή CaCO_3 δημιουργώντας τους τραβερτίνες. Ακόμη και σήμερα, μικρές ποσότητες CaCO_3 αποτίθενται από τα νερά της περιοχής. Η δεύτερη εκδοχή θεωρείται ως η πιθανότερη, ενώ εικάζεται ότι η αρχική συγκέντρωση του Ca^{2+} είναι μεγαλύτερη αυτής που εμφανίζουν τα γεωθερμικά νερά, χάνοντας ένα μέρος λόγω καθίζησης CaCO_3 . Το ότι τα δείγματα των ερευνητικών γεωτρήσεων Sd-5 και Sd-8, που προέρχονται από το κροκαλοπαγές βάσης, παρουσιάζουν 142.3 και 169.3 mg/l Ca^{2+} συνηγορεί προς την κατεύθυνση αυτή.

Τόσο τα γεωθερμικά νερά όσο και τα υπόθερμα είναι εμπλουτισμένα σε SO_4^{2-} , γεγονός που αποδίδεται στη διάλυση ευδιάλυτων θειούχων αλάτων και πολυμεταλλικών σουλφιδίων που αφινοούν στον ορεινό όγκο του Αγκίστρου. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις συναντώνται στα δείγματα ΣΔ-8 και ΣΔ-20, που βρίσκονται πλησιέστερα στην περιοχή της θειούχου μεταλλοφορίας. Εξάλλου, στις γεωτρήσεις Sd-3, Sd-6, Sd-8, Sd-9 και Sd-11 εμφανίζονται φλεβικές αποθέσεις μικτών θειούχων ορυκτών στο κροκαλοπαγές βάσης και εν μέρει (Sd-8) στο υπόβαθρο.

Τα Cl⁻ παρουσιάζουν συγκεντρώσεις ελαφρώς αυξημένες (41-71 mg/l) και μόνο στο ψυχρό νερό ΣΔ-4 (33.7 mg/l) είναι παρόμοια με αυτές των κοινών νερών.

Το SiO_2 παρουσιάζει τιμές 28 - 75 mg/l. Τα υπόθερμα νερά (17-22°C) της περιοχής, παρά τη χαμηλή θερμοκρασία τους, παρουσιάζουν υψηλή περιεκτικότητα, ίση με αυτή των γεωθερμικών. Αντίθετα, υπάρχουν γεωθερμικά νερά που παρουσιάζουν χαμηλές συγκεντρώσεις (27-28 mg/l) SiO_2 . Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην ύπαρξη δύο διαφορετικών γεωθερμικών υδροφόρων. Οι διαφορετικές τιμές του διαλυμένου SiO_2 οδηγούν στη σαφή διάκριση δύο κατηγοριών: Στην πρώτη κατηγορία εντάσσεται η πλειοψηφία των δειγμάτων με SiO_2 , μεταξύ 58 και 76 mg/l, και τα οποία ανήκουν στον επιφανειακό γεωθερμικό οριζόντα και εντοπίζονται μέσα στους τραβερτίνες. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα νερά των ερευνητικών γεωτρήσεων Sd-5 και Sd-8 (27-28 mg/l), που προέρχονται από το κροκαλοπαγές βάσης. Είναι αρκετά δύσκολη η ερμηνεία αυτού του γεγονότος. Πολύ πιθανώς, η αυξημένη συγκέντρωση SiO_2 στα νερά του επιφανειακού γεωθερμικού υδροφόρου οφείλεται σε διάλυση πυριτικών ορυκτών από τα νερά, κατά την κυκλοφορία τους κοντά στην επιφάνεια.

Τα HCO_3^- είναι το κυρίαρχο ανιόν των νερών της περιοχής (ποσοστό 70-80%).

Η περιεκτικότητα σε Li^+ βρίσκεται μέσα στα πλαίσια των τιμών που παρουσιάζουν τα κοινά υπόγεια νερά.

Χαρακτηριστική είναι η σχετικά αυξημένη συγκέντρωση F⁻. Εκτός από την πρωτογενή προέλευση του F⁻ που σχετίζεται με τα υδροθερμικά διαλύματα που έδωσαν και την πρωτογενή θειούχο μεταλλοφορία, άλλες πηγές προέλευσής του στα νερά αποτελούν οι αμφίβολοι (κεροσίλβη), ο απατίτης, ο φθορίτης και οι μαρμαρυγίες (Καλλέργης 1986). Ιδιαίτερα η υδρόλυση του φθοροαπατίτη (Stumm & Morgan 1970) και του φθορίτη ελευθερώνει F⁻. Η διαλυτότητα του φθορίτη στο νερό επηρεάζεται από τις συγκεντρώσεις των αλάτων και την παρουσία SiO_2 (Ellis & Mahon 1977). Γενικά το F⁻ διαλύεται πολύ εύκολα και γρήγορα από τα πετρώματα από τα κυκλοφορούντα θερμά νερά (Ellis 1970) ενώ εργαστηριακά πειράματα έδειξαν ότι εύκολα αποπλένεται και από την ρωλιτική κίσηση (Ellis & Mahon 1977).

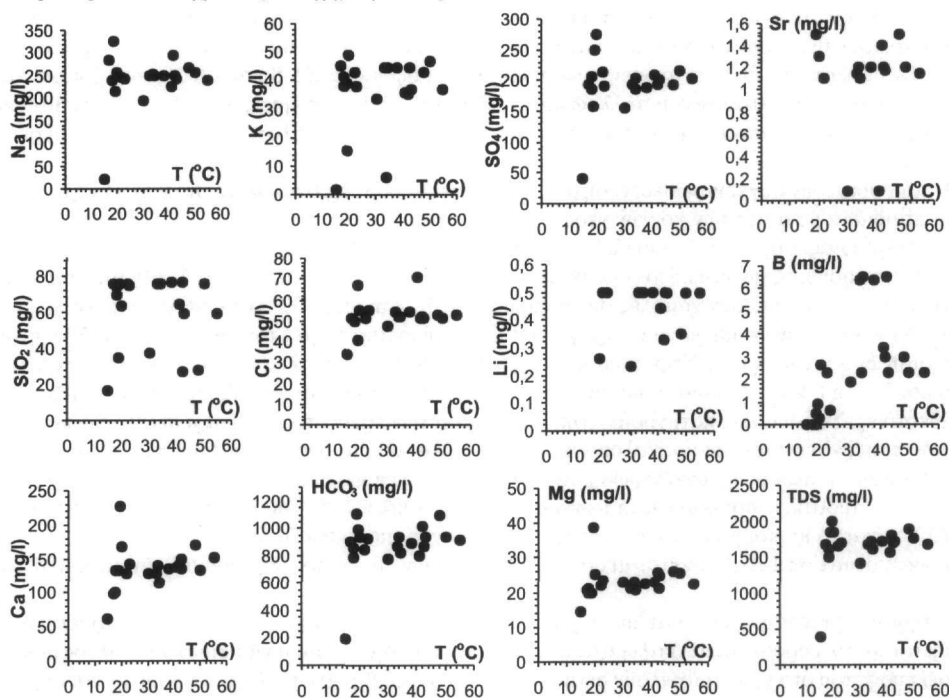
Τα γεωθερμικά νερά έχουν κυκλοφορήσει μέσα στα ορήματα της περιοχής και οι κατά θέσεις αυξημένες συγκεντρώσεις σε φθοριούχα ορυκτά στο γνευσιακό υπόβαθρο έχουν εμπλουτίσει σε F⁻ τα νερά. Πιθανότατα κατά τη βαθειά και μακρινή κυκλοφορία τους τα γεωθερμικά νερά έχουν διέλθει και από αποφύσεις του πλουτωνίτη της Βροντούς προκαλώντας υδρόλυση των φθοριούχων ορυκτών (αμφιβόλων, μαρμαρυγιών, απατίτη), αφού σε πολλά γεωθερμικά πεδία η παρουσία F⁻ στα θερμά νερά σχετίζεται με την παρουσία γρανιτικών πετρωμάτων. Δεν αποκλείεται πάντως το F⁻ να συνδέεται και με την παρουσία σύνδρομων ορυκτών της θειούχου μεταλλοφορίας [αν και, εκτός των αμφιβόλων, δεν έχουν διαπιστωθεί (Κατριζόγλου κ.ά. 1994) άλλα φθοριούχα ορυκτά της παραγένεσης] ή ακόμη και με τα ρωλιτικά του Σήτιο-Κάμεν.

Το βόριο (B), στοιχείο ενδεικτικό της γεωθερμικής προέλευσης των νερών, εμφανίζεται σε συγκεντρώσεις 0.9-6.5 mg/l, που είναι σχετικά υψηλότερες των υπογείων νερών.

Η αυξημένη παρουσία NO_3^- στις πηγές της περιοχής των Λουτρών (ΣΔ-11, Σ-12, ΣΔ-13, ΣΔ-14) μπορεί να αποδοθεί σε ανθρώπινη δραστηριότητα.

Η σχέση Mg/Ca για τα εξεταζόμενα γεωθερμικά νερά δίνει τιμές 0.25-0.35, υποδεικνύοντας την υδροφορία στα ασβεστολιθικά πετρώματα και τους τραβερτίνες. Ο λόγος Na/Cl για τα γεωθερμικά νερά κυμαίνεται μεταξύ 4.9 και 12.2, δηλ. είναι πολύ μεγαλύτερος του 1, γεγονός που υποδεικνύει νερό προερχόμενο από υδροφόρους σε αλκαλικά μαγματικά ή μεταμορφωμένα πετρώματα. Ο λόγος Na/K παίρνει τιμές 8.9-35.5 που αντιστοιχούν σε περιοχές εμπλουτισμού υδροφόρων, μετά από μεγάλη σχετικά υπόγεια κυκλοφορία.

Στο διάγραμμα του Σχ.3 φαίνεται η σχέση διαφόρων στοιχείων και του TDS με τη θερμοκρασία (T). Με εξαίρεση το ψυχρό δείγμα ΣΔ-4, δεν υπάρχει καμία σχέση με τη T, αφού τα νερά παρουσιάζουν παρόμοιες συγκεντρώσεις είτε η T είναι υψηλή (50°C) είτε χαμηλότερη (19-20°C). Δεν προκύπτει σαφής διάκριση του γεωθερμικού πόλου. Με εξαίρεση το ΣΔ-4, που είναι αντιπροσωπευτικό των ψυχρών νερών, όλα τα υπόλοιπα νερά παρουσιάζουν σημαντική διασπορά των σημείων τους, ως αποτέλεσμα της παρόμοιας χημικής σύστασης μεταξύ γεωθερμικών και ψυχρότερων-υπόθερμων νερών της περιοχής. Αυτό πιθανολογεί ότι τα υπόθερμα νερά έχουν την ίδια προέλευση με τα θερμά του επιφανειακού υδροφόρου αλλά λόγω των εκτεταμένων υδροπερατών τραβερτινικών αποθέσεων έχουν διανύσει μεγαλύτερη απόσταση, χάνοντας σημαντικό μέρος της θερμοκρασίας τους και διατηρώντας τον χημισμό τους.



Σχ. 3. Συσχετισμός διαφόρων στοιχείων με τη θερμοκρασία.

Fig.3. Relationship between different components and ions with temperature.

Η εφαρμογή του θερμοδυναμικού μοντέλου WATEQ-F των Truesdell & Jones (1974) βοήθησε στον προσδιορισμό της $p\text{CO}_2$ και των δεικτών κορεσμού ως προς τον ασβε- στίτη, αραγωνίτη, χαλαζία, τάληκ κ.ά. ορυκτά.

Τα γεωθερμικά νερά της μελετηθείσας περιοχής παρουσιάζουν τιμές $p\text{CO}_2$ μεταξύ $10^{-0.384}$ και $10^{-1.053}$, τιμές ελαφρώς υψηλότερες αυτών που προέρχονται από το έδαφος ή τη βιολογική δραστηριότητα ($10^{-0.5} - 10^{-3.5}$). Το γεγονός αυτό συνδέεται και με την παρουσία διαλυμένου CO_2 . Το ψυ-χρό νερό ΣΔ-4 έχει $p\text{CO}_2 = 10^{-1.986}$, ενώ γενική είναι η διαπίστωση ότι τα ψυ-χρότερα νερά έχουν μικρό-τερες τιμές $p\text{CO}_2$ από αυ-τές των θερ-μότερων. Η υδρόλυση του CaCO_3 των μαρμάρων της Ροδόπης φαί-νεται να α-ποτελεί την πιθανότερη αιτία της δημιου-ργίας του CO_2 των γεωθερμικών νερών.

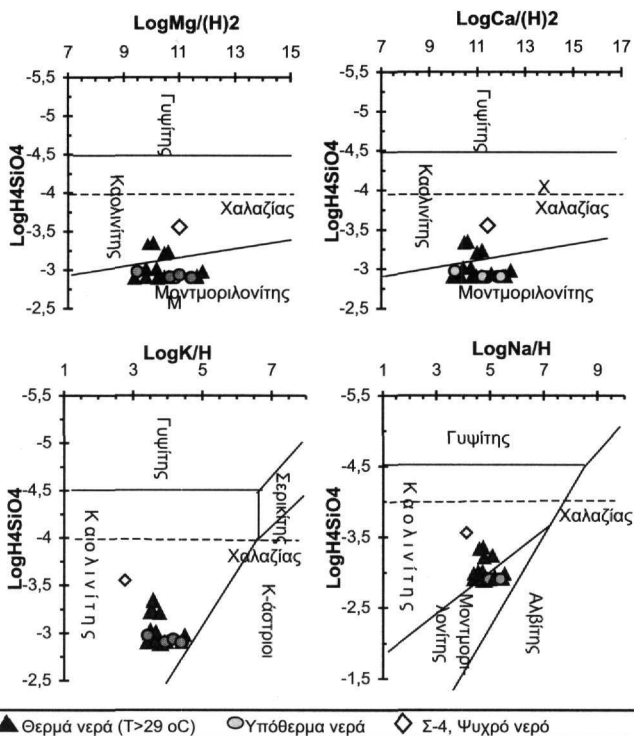
Τα νερά της περιοχής, με εξαίρεση το δείγμα ΣΔ-4, είναι κορεσμένα σε ασβεστίτη, γεγο-νός ενδεικτικό της ικανότητας απόθεσης CaCO_3 από τα γεωθερ-μικά αυτά νερά. Αυτό άλλωστε επαληθεύεται και από τη θετική τιμή του δείκτη Langelier, ενώ ο ποσοτικός δείκτης Ryznar έχει τιμές γύρω στο 6 (κοντά στην οριακή τιμή της

τάσης α-πόθεσης). Οι χαμηλές τιμές δείχνουν ότι δεν προκύπτει έ-ντονο πρόβλημα καταλάτωσης από τα γεωθερμικά νερά Σιδηρο-κάστρου.

Πίνακας 2. Δείκτης κορεσμού για διάφορα ορυκτά.

Table 2. Saturation Index for various minerals.

ΔΕΙ-ΓΜΑ	Is Ασβε-στίτη	Is Χαλα-ζία	Is Αραγω-νίτης	Is Δολο-μίτης	Is Τάλκης	Is Ανυ-δρίτης	Is Γύψος
Sd-1	0.434	0.868	0.286	0.325	-3.345	-1.628	-1.343
Sd-2a	1.181	0.799	1.049	2.080	3.159	-1.303	-1.227
Sd-3a	0.456	0.582	0.332	0.601	-2.234	-1.181	-1.192
Sd-5	0.416	0.415	0.284	0.582	-3.550	-1.339	-1.271
Sd-7	0.356	0.722	0.216	0.372	-2.676	-1.511	-1.343
Sd-8	0.487	0.350	0.359	0.678	-3.725	-1.241	-1.213
Sd-14a	0.476	0.739	0.345	0.671	-1.814	-1.285	-1.224
ΣΔ-4	-0.328	0.608	-0.480	-1.081	-3.809	-2.303	-1.969
ΣΔ-8	0.596	1.191	0.448	0.717	-1.148	-1.263	-0.984
ΣΔ-9	0.591	1.230	0.441	0.766	0.282	-1.660	-1.351
ΣΔ-11	0.048	0.858	-0.084	-0.215	-3.737	-1.328	-1.263
ΣΔ-12	0.401	0.920	0.266	0.492	-1.556	-1.379	-1.280
ΣΔ-13	0.057	0.964	-0.080	-0.173	-3.082	-1.460	-1.332
ΣΔ-14	0.508	0.985	0.370	0.672	-0.777	-1.421	-1.281
ΣΔ-15	0.643	0.751	0.516	1.087	-0.128	-1.254	-1.238
ΣΔ-16	0.441	1.132	0.296	0.438	-1.449	-1.478	-1.239
ΣΔ-17	0.675	1.204	0.527	0.946	1.001	-1.640	-1.343
ΣΔ-18	1.066	0.969	0.929	1.796	2.345	-1.369	-1.238
ΣΔ-19	0.514	1.181	0.365	0.475	-1.014	-1.506	-1.209
ΣΔ-20	-0.143	1.108	-0.291	-0.808	-5.560	-1.315	-1.042
ΣΔ-21	0.743	1.150	0.597	1.042	0.777	-1.474	-1.224



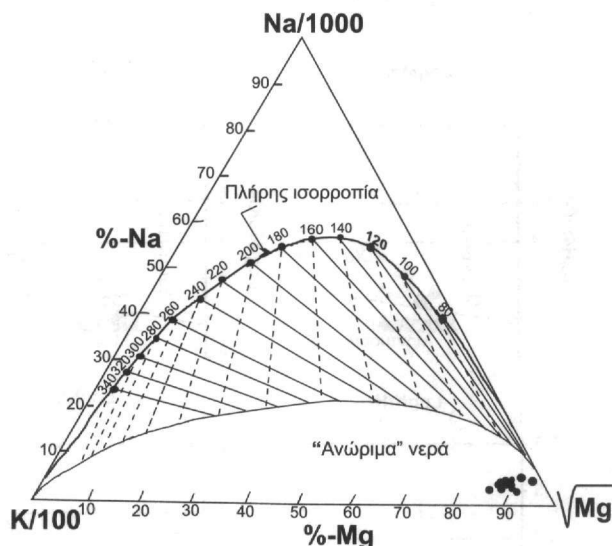
Σχ. 4. Προβολή των νερών στα πεδία σταθερό-τητας των πυριτικών ορυκτών.

Fig. 4. A plot of the waters on the stability diagrams of silica minerals.

Πίνακας 3. Εκτίμηση των θερμοκρασιών (°C) του βαθύτερου ταμιευτήρα με τη χρήση χημικών γεωθερμομέτρων.

Table 3. Estimation of temperature (°C) in deeper reservoir by the use of chemical geothermometers.

ΔΕΙΓΜΑ	T (°) νερού	T (°C) SiO ₂	T (°C) Na/K	T (°C) Na-K- Ca	T (°C) Na-Li	T (°C) K-Mg	T (°C) Li-Mg
Sd-1	19.0	85.9	130.3	84.8	64.0	69.7	55.1
Sd-2a	41.0	113.7	248.2	194.0	114.7	88.3	65.0
Sd-3a	55.0	109.6	246.1	192.8	119.4	89.4	68.2
Sd-5	42.0	75.1	214.0	182.5	81.6	86.4	57.6
Sd-7	30.0	88.3	258.9	196.5	84.7	86.7	51.1
Sd-8	48.0	76.6	248.9	195.7	90.3	91.3	58.6
Sd-14a	43.0	109.6	242.1	192.1	118.0	90.4	67.2
ΣΔ-4	15.0	56.8	171.2	11.6	---	26.5	---
ΣΔ-8	19.5	121.7	265.9	99.5	---	83.8	---
ΣΔ-9	17.0	121.7	247.7	201.5	---	95.4	---
ΣΔ-11	42.5	122.4	262.2	202.6	116.1	95.0	68.9
ΣΔ-12	38.0	122.4	262.2	202.6	116.1	94.3	68.3
ΣΔ-13	34.5	121.7	262.2	204.3	116.1	95.2	69.1
ΣΔ-14	33.0	121.7	262.2	203.0	116.1	95.1	68.8
ΣΔ-15	50.0	121.7	265.4	204.8	114.1	93.8	66.7
ΣΔ-16	23.0	121.4	245.0	193.8	---	89.5	---
ΣΔ-17	18.0	120.7	247.4	197.8	---	90.6	---
ΣΔ-18	34.0	121.7	85.8	53.1	115.5	48.4	68.1
ΣΔ-19	18.0	117.8	257.5	199.8	---	93.7	---
ΣΔ-20	20.0	112.9	271.6	205.1	114.6	95.1	66.8
ΣΔ-21	22.0	121.7	260.0	201.8	117.3	93.7	68.6



Σχ.5. Απεικόνιση των νερών στο τριγωνικό διάγραμμα Giggenbach (1988).

Fig.5. Classification of the waters on the trilinear diagram according to Giggenbach (1988).

Όλα τα δείγματα εμφανίζονται υπερχορεσμένα ως προς τον χαλαζία, γεγονός που υπο-δεικνύει ότι η τιμή του SiO₂ εξαρτάται περισσότερο από τη διάλυση πυριτικών ορυκτών, παρά από τη θερμοκρασία.

Για τα ορυκτά του γύψου και ανυδρίτη, όλα τα νερά δείχνουν σημαντικό βαθμό υποχορεσμού, γεγονός που εναρμονίζεται με το κρυσταλλικό γεωλογικό περιβάλλον.

Με τη βοήθεια του θερμο-δυναμικού μοντέλου WATEQ-F προσδιορίστηκαν οι λογάριθμοι της ενεργότητας των H₄SiO₄, K/H, Na/H, Mg/(H)², Ca/(H)² και τοποθετήθηκαν πάνω στα διαγράμματα σταθερότητας των πυριτικών ορυκτών. Προέκυψε ότι τα δείγματα Sd-1, ΣΔ-4, Sd-5, Sd-7 και Sd-8 βρίσκονται στο πεδίο σταθε-

ρότητας του καολινίτη (Σχ.4) ενώ τα υπόλοιπα στο πε-δίο σταθερότητας του μοντμοριλ-λονίτη. Αυτό υποδεικνύει την ενδεχόμενη βαθιά προέλευση αυτών και τη μεγάλη χρονική διάρκεια παραμονής και ε-παφής του θερ-μού νερού με το περιβάλλον πέ-τρωμα. Το ψυχρό νερό ΣΔ-4 δια-φοροποιείται από την περιοχή προ-βολής των υπο-λοιτών.

Τα χημικά γεωθερμόμετρα SiO_2 (Fournier 1981), Na/K (Arnorrson et al. 1983), Na-K-Ca (Fournier & Truesdell 1973), Na-Li (Fouillac & Michard 1981), K-Mg (Giggenbach et al. 1988) και Li-Mg (Kharaka & Mariner 1989) που εφαρμόστηκαν προ-τείνουν σαν αρχικές θερμοκρασίες των νερών αυτές του Πίν. 3.

Το γεωθερμόμετρο SiO_2 δίνει θερμο-κρασίες των 100-120 °C. Αν μέρος του SiO_2 δεν έχει γεωθερμική προέλευση, αλλά είναι αποτέλεσμα διεργασιών διά-λυσης κοντά στην επιφάνεια, τότε οι τιμές αυτές πρέπει να είναι ελαφρώς αυξημένες από τις πραγματικές.

Το γεωθερμόμετρο Na/K δίνει υπερ-βολικά υψηλές και μακριά από την πρα-γματικότητα τιμές αφού τα νερά είναι ελαφρώς όξινα, με περίσσεια CO_2 και αποθέτουν ανθρακικά άλατα, ενώ παράλ-ληλα η μεταβολή του λόγου Na/K με τη θερμοκρασία δεν είναι υπερβολή και συνεπώς δεν εκφράζει τη βαθιά ισορροπία μεταξύ θερμών νερών και αστρίων. Δεν λαμβάνεται γι' αυτό σοβαρά υπόψη στην περίπτωση του Σιδηροκάστρου.

Η χρήση του γεωθερμόμετρου Na-K-Ca με σκοπό τη διόρθωση του προηγούμενου, δίνει τιμές 85-207°C (μεγαλύτερη συχνότητα τιμών 190-200°C), οι οποίες θεωρού-νται επίσης υψηλές, αφού τα νερά είναι ελαφρώς όξινα και υπάρχει έλλειψη ισορ-ροπίας θερμών νερών και αργιλοπυριτικών ορυκτών. Ισχύει κι εδώ το προ-γόμενο συμπέρασμα.

Το εμπειρικό γεωθερμόμετρο Na-Li δίνει θερμοκρασίες 64-119°C, με μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης γύρω στους 110°C.

Από την κατάταξη των γεωθερμικών νερών στο τριγωνικό διάγραμμα του Giggen-bach (1988) προκύπτει ότι τα γεωθερμικά νερά είναι "άνωριμα νερά" (Σχ. 5), για τα οποία η χρήση του γεωθερμόμετρου K-Mg επι-τρέπεται και δίνει τιμές των 95 °C.

Το εμπειρικό γεωθερμόμετρο Li-Mg δίνει θερμοκρασίες 55-70°C, με συνηθέστε-ρες τιμές 60-70°C, που θεωρούνται ελαφρώς υποβιασμένες (πρόσφατη γεώτρηση του ΙΓΜΕ βρήκε νερά θερμοκρασίας 75 °C).

Για την εφαρμογή των χημικών γεωθερμόμετρων λαμβάνονται υπ' όψη διάφοροι παράγοντες που αναφέ-ρονται παραπάνω και καθιστούν μερικά από αυτά αναξιόπιστα και συγκεκριμένα αυτά των Na/K, Na-K-Ca και Li-Mg. Από τη συνεκτίμηση των τιμών που δίνουν τα υπόλοιπα γεωθερμόμετρα προκύπτει ως πιθανότερη θερμοκρασία του βαθιού γεωθερμικού ρευστού γύρω στους 100°C. Σ' αυτό συνηγορεί και η παρουσία εκτετα-μένων αποθέσεων τραβερτινών, στοιχείο ενδεικτικό όχι υψηλών θερμοκρασιών, εκτός και αν οξυανθρακικά νερά, μετά την ψύξη τους, έρχονται σε επαφή με ασβεστολίθους.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ARNORRSON, S., GUNNLAUGSSON, E., & SVARARSSON, H. 1983. The chemistry of geothermal waters in Iceland III. Chemical geothermometry in geothermal investigations, *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 547-566.
- DAVIS, S.N. & DE WIEST R.J.M. 1966. *Hydrogeology*, New York, 463 pp (John Wiley & Sons).
- ELLIS, A.J. 1970. Quantitative Interpretation of Chemical Characteristics of Hydrothermal Systems. *Geothermics (Special Issue)* 2, 516-528.
- ELLIS A.J. & MAHON, W.A.J. 1977. *Chemistry and Geothermal Systems*. Academic Press Inc, 392 pp.
- FOUILLAC, C., & MICHARD, G. 1981. Sodium lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs. *Geothermics* 10, 55-79.
- FOURNIER, R.O. & Truesdell, A. H. 1973. An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 37, 1255-1275.
- 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.
- GIGGENBACH, W.F., GONFIANTINI, R., JANGI, B.L., & TRUESDELL, A. H., 1983. Isotopic an chemical composition of Parbati geothermal recharges, NW Himalaya, India. *Geothermics* 12, 199-222.
- GIGGENBACH W.F., 1988. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators. *Geochim. Cosmochimica Acta* 52, 2749-2765.
- ΚΑΛΛΕΡΓΗΣ, Γ. 1986. *Εφαρμοσμένη Υδρογεωλογία*, Τόμ. Α', ΤΕΕ, Αθήνα.
- ΚΑΤΙΡΤΖΟΓΛΟΥ, Κ., ΧΑΤΖΗΚΥΡΚΟΥ, Α. & ΔΗΜΗΤΡΟΥΛΑ, Μ., 1994. Μεταλλοφορίες του ορεινού συγκροτήματος Μενοικίου - Βροντού - Αγκίστρου (Μακεδονία, Ελλάδα). *Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας*, XXX/I, 497-505, *Πρακτικά 7ου Συνεδρίου Ε.Γ.Ε. (Θεσσαλονίκη, Μάιος 1994)*.

- KHARAKA, Y. K., & MARINER R. H. 1989. Chemical geothermometers and their application formation waters from sedimentary basins. In: Naeser, N.D. and Mc Collon, T.H. (eds) *Thermal History of sedimentary Basins*, Springer-Verlag, N. York, 99-117.
- ΜΑΡΑΤΟΣ, Ν. 1966. Το ηφαίστειον Σήτσι-Κάμεν εις το Όρος Άγκιστρον. *Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας*, VII/1, σελ. 93-106.
- ΠΑΝΑΓΙΩΤΗ, Ε. & ΧΡΗΣΤΟΥ, Ο. 1990. Γεωλογικά και υδρογεωλογικά στοιχεία από τη μελέτη των ιαματικών πηγών του Δήμου Σιδηροκάστρου και της Κοινότητας Αγγίστρου Σερρών. *Πρακτικά 2ου Συνεδρίου για τα θερμομεταλλικά νερά (Θεσ/νίκη 7-9 Οκτ. 1988)*, σελ. 216-227.
- STUMM, W. & MORGAN, J. 1970. *Aquatic Chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. N. York, 583 pp. (John Wiley & Sons)
- TRUESDELL, A. H. & JONES, B. F 1974. WATEQF a computed programme for calculating chemical equilibria of natural waters. *U.S. Geol. Surv. Journ. Res.*, 2, 233-248.