



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ (ΤΕΚΤΟΝΙΚΗ,
ΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ, ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ)

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Συγκρίσεις των πιθανών γεωθερμικών πεδίων χαμηλής
ενθαλπίας της Μεσσαράς με αντίστοιχα της Δυτικής
Ελλάδας»

Καμίτση Δήμητρα

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Μανούτσογλου Εμμανουήλ, Καθηγητής (επιβλέπων)

Στειακάκης Εμμανουήλ, Επίκουρος Καθηγητής

Σπανουδάκης Νικόλας, Msc, PhD- Ε.ΔΙ.Π.

Χανιά, Φεβρουάριος, 2017

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις των εξεταστών.

Ευχαριστίες

Η εν λόγω διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και μολονότι είναι ατομική, ωστόσο είναι αποτέλεσμα συλλογικής προσπάθειας. Έτσι, φτάνοντας στο τέλος της συγγραφής της θα ήθελα να απευθύνω τις ευχαριστίες μου στους ανθρώπους που συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή και επιβλέποντα μου κ. Μανούτσογλου Εμμανουήλ για την επιλογή του θέματος, για τη βοήθεια και καθοδήγησή που μου παρείχε κατά την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας, καθώς και για την άριστη συνεργασία που αναπτύξαμε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας. Επίσης, ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή κ. Στειακάκη Εμμανουήλ για το χρόνο τον οποίο παρείχε για τις πολύτιμες επισημάνσεις του. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Σπανουδάκη Νικόλαο για την αμέριστη βοήθεια που παρείχε επιλύοντας απορίες και βγάζοντάς με από πολλά αδιέξοδα σε όλο το διάστημα συγγραφής της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και το φιλικό μου περιβάλλον για τη στήριξη και την εμπιστοσύνη που μου παρείχαν σε όλη την διάρκεια των σπουδών μου.

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται και συγκρίνονται γεωλογικές συνθήκες, μετρήσεις θερμοκρασιών και τα αποτελέσματα αναλύσεων και επεξεργασίας χημισμού των υδάτων, από πιθανά γεωθερμικά πεδία χαμηλής ενθαλπίας σε περιοχές της Μεσσαράς στην Κρήτη, (περιοχές Περί – Πλάτανος και Μελιδοχώρι, από επτά συνολικά υδρογεωτρήσεις), από το γεωθερμικό πεδίο χαμηλής ενθαλπίας της Άρτας (Συκιών, από 3 γεωτρήσεις) και από τη δυτική Πελοπόννησο (7 δείγματα από γεωτρήσεις που αντλούν θερμομεταλλικό νερό).

Συγκρίνοντας τα δεδομένα διαπιστώνουμε ότι:

Α) λόγω διείσδυσης θαλασσινού νερού στον γεωθερμικό ταμιευτήρα της Άρτας τα δείγματα παρουσιάζουν εντελώς διαφορετικά φυσικο-χημικά χαρακτηριστικά σε σχέση με τα δείγματα από τη Μεσσαρά και την Πελοπόννησο.

Β) Παρόλα αυτά με τη χρήση θερμοδυναμικών υπολογισμών, τα δείγματα από τη Μεσσαρά και την Άρτα παρουσιάζουν ομοιότητες για παράδειγμα ως προς το βαθμό κορεσμού σε ορυκτά όπως γύψο και δολομίτη, ορυκτά τα οποία απαντώνται στους γεωλογικούς σχηματισμούς και των δύο περιοχών.

Γ) Τα δείγματα από την δυτική Πελοπόννησο παρουσιάζουν παρόμοια φυσικο-χημικά χαρακτηριστικά με τα δείγματα της Μεσσαράς διαφέρουν όμως ως προς την περιεκτικότητα σε ιχνοστοιχεία όπως Cr, Sr, Li κλπ.

Απώτερος στόχος της εργασίας αποτελεί η επιλογή του κατάλληλου γεωθερμόμετρου για την εκτίμηση της θερμοκρασίας ενός πιθανού γεωθερμικού ταμιευτήρα. Διαθέτοντας στοιχεία, εκτός του χημισμού, και από μετρήσεις θερμοκρασίας εντός γεώτρησης (γεώτρηση SP2) στο γεωθερμικό πεδίο Συκιών της Άρτας δοκιμάστηκε η εφαρμογή διαφορετικών γεωθερμομέτρων για την επιβεβαίωση της μετρούμενης θερμοκρασίας του ταμιευτήρα. Διαπιστώθηκε ότι το γεωθερμόμετρο που παρείχε σωστές εκτιμήσεις είναι του Na-K-Ca με διόρθωση Mg. Η υπολογιζόμενη θερμοκρασία του ταμιευτήρα στην γεώτρηση SP2 40oC συμφωνεί με τη μετρούμενη θερμοκρασία των 43oC εντός του ταμιευτήρα. Με βάση τα ανωτέρω, με τη χρήση του ιδίου γεωθερμόμετρου (Na-K-Ca με διόρθωση Mg) η εκτιμώμενη θερμοκρασία στον πιθανό ταμιευτήρα στην περιοχή Μελιδοχώρι

κυμαίνεται από 46 oC (γεώτρηση Mel1) - 51oC (γεώτρηση Mel2), στην περιοχή Πλάτανος εκτιμάται στους 45oC (γεώτρηση Plat 2) ενώ για την περιοχή Περί η εκτίμηση της θερμοκρασίας για το πιθανό γεωθερμικό ταμειευτήρα κυμαίνεται μεταξύ 70oC -77oC για τα δείγματα από τις γεωτρήσεις Peri 1 και Peri 3 αντίστοιχα.

Πίνακας Περιεχομένων

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή	12
Κεφάλαιο 2: Γεωχημεία	23
2.1 Εισαγωγή.....	23
2.2 Πηγές των κύριων ιόντων στο νερό.	23
2.2.1 Πηγές των δευτερευόντων ιόντων στο νερό.	25
2.3 Ποιοτικές παράμετροι	28
2.4 Υδροχημικά Διαγράμματα	34
2.4.1 Διαγράμματα Schoeller.....	34
2.4.2 Διαγράμματα Piper	35
2.5 Ερμηνεία Γεωχημικών Δεδομένων	38
2.5.1 Άλλες συγκρίσεις	41
2.6 Στοιχεία Θερμοδυναμικής.....	43
2.6.1 Χημική Ενέργεια.....	43
2.6.2 Ενθαλπία(ΔH), Εντροπία (ΔS), Ελεύθερη Ενέργεια (ΔG)	43
2.6.3 Σταθερά ισορροπίας (K)	44
2.6.4 Ενεργότητα (a)	49
2.6.5 Ισορροπία ανθρακικού οξέος.....	52
2.6.6 Δείκτης Κορεσμού Ορυκτών (SI)	52
2.6.7 Γινόμενο Διαλυτότητας	53
2.6.8 Γινόμενο Ιοντικής Ισχύος (IAP)	53
2.6.9 Συντελεστής LANGEЛИER.....	54
2.7 Γεωθερμομετρία ρευστών	56
Κεφάλαιο 3: Δείγματοληψία και Χημικές αναλύσεις.....	64
3.1 Δειγματοληψία απο την περιοχή μελέτης, Μεσσαρά	64
3.2 Δειγματοληψία απο την περιοχή μελέτης, Δυτική Πελοπόννησος.....	67
3.3 Δειγματοληψία απο την περιοχή μελέτης, Άρτα.....	70

Κεφάλαιο 4: Επεξεργασία των δεδομένων και Αποτελέσματα	72
4.1 Περιοχή μελέτης : Μεσσαρά.....	73
4.1.1 Μελιδοχώρι.....	73
4.1.2 Περί.....	74
4.1.3 Πλάτανος.....	75
4.2 Περιοχή μελέτης : Δυτική Πελοπόννησος	78
4.2.1 Νομός Μεσσηνίας.....	79
4.2.2 Νομός Αχαΐας	79
4.2.3 Νομός Ηλείας.....	81
4.3 Περιοχή μελέτης: Άρτα	83
4.3.1 Γεώτρηση SP ₂	83
4.3.2 Γεώτρηση SP ₁	84
4.3.3 Γεώτρηση D ₂₅	84
4.3.4 Γεώτρηση D ₄₀	85
Κεφάλαιο 5: Σύγκριση δειγμάτων	86
5.1 Σύγκριση θερμοκρασιών στο κολάρο	87
5.2 Σύγκριση pH.....	87
5.3 Σύγκριση τριγωνικών διαγραμμάτων Piper	88
5.4 Σύγκριση τιμών TDS.....	90
5.5 Σύγκριση τιμών ολικής σκληρότητας	91
5.6 Σύγκριση των συστάσεων των δειγμάτων σε διάγραμμα Ludwig Langelier.....	92
5.7 Σύγκριση θερμοκρασιών στο ταμιευτήρα.....	93
5.8 Σύγκριση τιμών δεικτών κορεσμού SI.....	95
Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα	97
Βιβλιογραφία	99
ΔΙΕΘΝΗΣ	99
ΕΛΛΗΝΙΚΗ	101

Παράρτημα.....	102
Εισαγωγή και επεξεργασία δεδομένων με το λογισμικό AquaChem 2014, Trial Version.....	102

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1: Πίνακας Σκληρότητας και Αλκαλικότητας.....	34
Πίνακας 2.2: Πίνακας με χαρακτηριστικές τιμές ενθαλπίας για το ασβέστιο.....	43
Πίνακας 2.3: Πίνακας εξισώσεων γεωθερμομέτρων Na-K.....	58
Πίνακας 2.4: Πίνακας εξίσωσης γεωθερμόμετρου Na-K-Ca.....	59
Πίνακας 2.5: Πίνακας εξίσωσης γεωθερμόμετρου K-Mg.....	61
Πίνακας 2.6: Πίνακας εξισώσεων γεωθερμομέτρων χαλαζία.....	63
Πίνακας 3.1: Πίνακας επιτόπιων μετρήσεων χαρακτηριστικών παραμέτρων για τα δειγμάτων νερού της περιοχής μελέτης, Μεσσαρά.....	65
Πίνακας 3.2: Χημικές αναλύσεις στοιχείων δειγμάτων νερού της περιοχής μελέτης, Μεσσαρά.....	66
Πίνακας 3.3: Πίνακας επιτόπιων μετρήσεων παραμέτρων δειγμάτων νερού των περιοχών μελέτης, Δυτικής Πελοποννήσου.....	68
Πίνακας 3.4: Χημικές αναλύσεις στοιχείων δειγμάτων νερού των περιοχών μελέτης, Δυτικής Πελοποννήσου.....	69
Πίνακας 3.5: Πίνακας επιτόπιων μετρήσεων χαρακτηριστικών παραμέτρων δειγμάτων νερού των περιοχών μελέτης, Άρτας.....	70
Πίνακας 3.6: Χημικές αναλύσεις στοιχείων δειγμάτων νερού των περιοχών μελέτης, Άρτα.....	71
Πίνακας 5.1: Θερμοκρασίες στο κολάρο των τριών περιοχών μελέτης, Μεσσαρά, Δυτ. Πελοπόννησος και Άρτα.....	87
Πίνακας 5.2: pH των τριών περιοχών μελέτης, Μεσσαρά, Δυτ. Πελοπόννησος και Άρτα.....	87
Πίνακας 5.3: Χημικοί τύποι βάσει των διαγραμμάτων Piper των τριών περιοχών μελέτης, Μεσσαρά, Δυτ. Πελοπόννησος και Άρτα.....	88
Πίνακας 5.4: Τιμές TDS των τριών περιοχών μελέτης, Μεσσαρά, Δυτ. Πελοπόννησος και Άρτα.....	90
Πίνακας 5.5: Τιμές ολικής σκληρότητας σε mg/l CaCO ₃ των τριών περιοχών μελέτης, Μεσσαρά, Δυτ. Πελοπόννησος και Άρτα.....	91
Πίνακας 5.6: Θερμοκρασίες που προέκυψαν από την χρήση κατάλληλων γεωθερμομέτρων των τριών περιοχών μελέτης, Μεσσαρά, Δυτ. Πελοπόννησος και Άρτα.....	93
Πίνακας 5.7: Τιμές δείκτη κορεσμού προς ασβεστίτη και δείκτη κορεσμού προς δολομίτη των τριών περιοχών μελέτης, Μεσσαρά, Δυτ. Πελοπόννησος και Άρτα.....	95

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1: Γεωλογικός Χάρτης της περιοχής μελέτης (από Βρέλλης και άλλοι 2007) Σημειώνονται οι θέσεις των γεωτρήσεων.....	14
Σχήμα 1.2: Λιθοστρωματογραφική στήλη της γεώτρησης SP2 και μετρήσεις θερμοκρασίας εντός αυτής (από Βρέλλης και άλλοι 2007).....	15
Σχήμα 1.3: Γεωλογική τομή από το χάρτη (από Βρέλλης και άλλοι 2007).....	15
Σχήμα 1.4: Απόσπασμα του γεωλογικού χάρτη φύλλο Τυμπάκιον σε κλίμακα 1:50.000 και οι θέσεις των γεωτρήσεων (από Ι.Γ.Μ.Ε.).....	17
Σχήμα 1.5: Υπόμνημα του γεωλογικού χάρτη φύλλο Τυμπάκιον σε κλίμακα 1:50.000 (από Ι.Γ.Μ.Ε.).....	18
Σχήμα 1.6: Απόσπασμα γεωλογικού χάρτη φύλλο Επάνω Αρχάναι με την θέση της περιοχής Μελιδοχώρι στην οποία πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες (Βιδάκης et al., 1992).....	19
Σχήμα 1.7: Υπόμνημα του γεωλογικού χάρτη φύλλο Επάνω Αρχάναι σε κλίμακα 1:50.000.....	20
Σχήμα 1.8: Λιθοστρωματογραφική στήλη από το χωριό Μελιδοχώρι που φαίνεται ότι το πάχος των ασβεστόλιθων της Τρίπολης υπερβαίνει τα 500m.....	21
Σχήμα 1.9: Διεύθυνση κλίσης και παράταξης του κάτοπτρου του ρήγματος στην θέση της γεώτρησης Μελιδοχώρι 1.....	22
Σχήμα 2.1: Διάγραμμα Schoeller, απεικονίζονται οι συστάσεις των δειγμάτων νερού από τρεις περιόδους δειγματοληψίας από την περιοχή μελέτης, Μεσσαρά.....	35
Σχήμα 2.2: Διάγραμμα Piper, απεικονίζεται η σύσταση των δειγμάτων νερού από τις περιόδους δειγματοληψίας από την περιοχή μελέτης, Μεσσαρά.....	38
Σχήμα 2.3: Υπολογισμός του R για το γεωθερμόμετρο Na-K-Ca.....	60
Σχήμα 3.1: Χάρτης Πελοποννήσου με τα σημεία δειγματοληψίας (από Στρατικόπουλος 2007).....	67
Σχήμα 4.1: Διάγραμμα Piper, παρίστανται οι συστάσεις των δειγμάτων νερού από την περιοχή μελέτης, Μεσσαρά.....	72
Σχήμα 4.2: Διάγραμμα Schoeller, παρίστανται οι συστάσεις των δειγμάτων νερού των περιοχών μελέτης, Μεσσαρά.....	76
Σχήμα 4.3: Διάγραμμα Ludwig Langelier, παρίστανται οι συστάσεις των δειγμάτων νερού των περιοχών μελέτης, Μεσσαρά.....	77
Σχήμα 4.4: Διάγραμμα Piper, παρίστανται οι συστάσεις των δειγμάτων νερού από τις περιοχές μελέτης, Δυτικής Πελοποννήσου.....	78
Σχήμα 4.5: Διάγραμμα Schoeller, παρίστανται οι συστάσεις των δειγμάτων νερού από την περιοχή μελέτης, Δυτική Πελοπόννησος.....	78

Σχήμα 4.6: Διάγραμμα Piper, παρίστανται οι συστάσεις των δειγμάτων νερού από τις περιοχές μελέτης, Άρτας.....	83
Σχήμα 4.7: Διάγραμμα Ludwig Langelier, παρίστανται οι συστάσεις των δειγμάτων νερού των περιοχών μελέτης, Άρτας.....	85
Σχήμα 4.8: Διάγραμμα Schoeller, παρίστανται οι συστάσεις των δειγμάτων νερού από την περιοχή μελέτης, Άρτας.....	86
Σχήμα 5.1: Διάγραμμα Piper, παρίστανται οι συστάσεις των δειγμάτων νερού από τις τρεις περιοχές μελέτης.....	89
Σχήμα 5.2: Διάγραμμα Ludwig Langelier, παρίστανται οι συστάσεις των δειγμάτων νερού από τις τρεις περιοχές μελέτης.....	92

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

1.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία δύο χρόνια στην Ερευνητική Μονάδα Γεωλογίας της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, εξελίσσεται μια έρευνα με στόχο τη διερεύνηση για την ύπαρξη γεωθερμικών πεδίων χαμηλής ενθαλπίας στην περιοχή της Μεσσαράς, Ν. Ηρακλείου. Στα πλαίσια της έρευνας αυτής χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα από επτά υδρογεωτρήσεις στα χωριά Περί, Πλάτανος και Μελιδοχώρι, όπου το νερό παρουσιάζει αυξημένη θερμοκρασία. Για δυο συνεχόμενες περιόδους, τον Ιούλιο του 2015, τον Φεβρουάριο του 2016 λήφθηκαν δείγματα από τις γεωτρήσεις και μελετήθηκαν από τους Αμβράζη (2015) και Σμπώκο (2015) ενώ τα αποτελέσματα μεταξύ των δυο περιόδων δειγματοληψίας σύγκρινε ο Μπουτσάκης (2016). Τα ίδια δείγματα συγκρίθηκαν με κρύα νερά της περιοχής από την Αγριμάκη (2016).

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετώνται τα αποτελέσματα της τρίτης κατά σειρά δειγματοληψίας που πραγματοποιήθηκε τον Ιούνιο του 2016.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η σύγκριση των δύο πιθανών γεωθερμικών ταμιευτήρων (χωριά Περί- Πλάτανος και Μελιδοχώρι) με το γεωθερμικό πεδίο χαμηλής ενθαλπίας της Άρτας (Συκιές) και ταμιευτήρων θερμομεταλλικών νερών από την περιοχή της δυτικής Πελοποννήσου.

Τα δεδομένα που συλλέχθηκαν από τη Μεσσαρά συγκρίνονται με βιβλιογραφικά δεδομένα του πεδίου της Άρτας από έκθεση του ΙΓΜΕ (Βρέλλης και άλλοι, 2007) και βιβλιογραφικά δεδομένα για τα θερμομεταλλικά νερά της Δ. Πελοποννήσου από την διπλωματική εργασία (Στρατικόπουλος, 2007).

Στηριζόμενοι σε βασικές υποδομές του Πολυτεχνείου Κρήτης για την διενέργεια των χημικών αναλύσεων κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων των υδάτων και με την βοήθεια του λογισμικού AQUACHEM της Waterloo Hydrogeologic, δημιουργήθηκε βάση δεδομένων με δείγματα από τις περιοχές Περί – Πλάτανος και Μελιδοχώρι, από επτά συνολικά υδρογεωτρήσεις, από το γεωθερμικό πεδίο χαμηλής ενθαλπίας

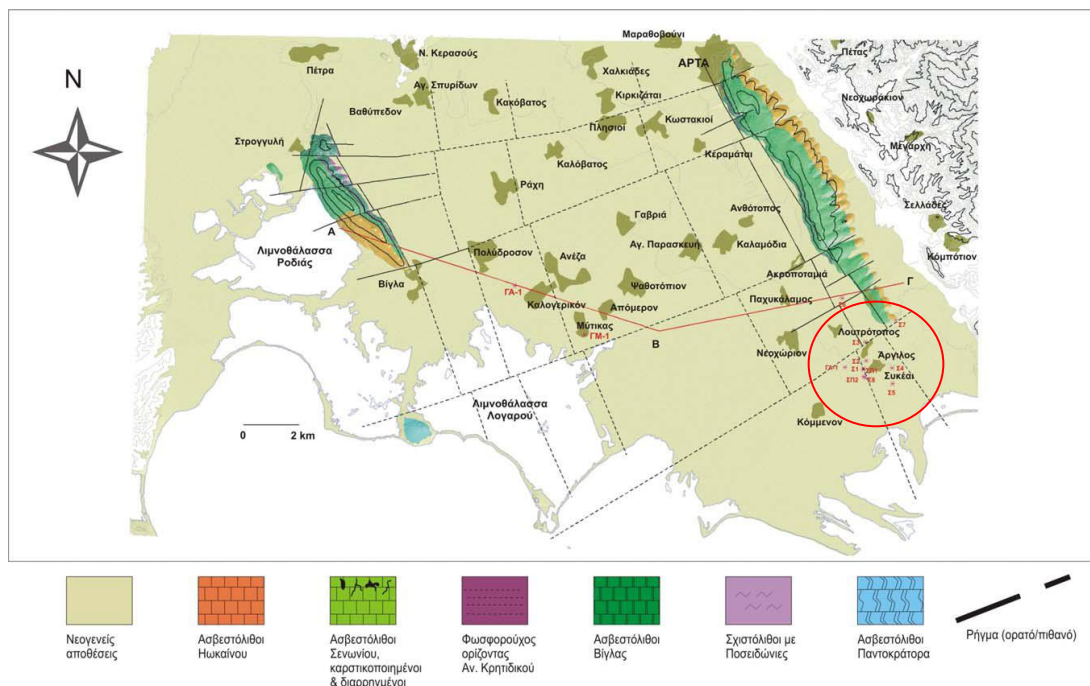
της Άρτας (Συκιές) από τρεις γεωτρήσεις και από τη δυτική Πελοπόννησο από επτά γεωτρήσεις.

Τα δείγματα μελετήθηκαν και συγκρίθηκαν ως προς α) την περιεκτικότητα τους σε κύρια ανιόντα και κατιόντα (μέσω διαγραμμάτων Piper και Schoeller), β) τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους (pH, T°C, TDS, κ.α.), γ) τις ποιοτικές παραμέτρους (σκληρότητα, αλκαλικότητα) και δ) το βαθμό κορεσμού π.χ. σε ασβεστίτη και δολομίτη.

Κατόπιν, διαπιστώνοντας τις ομοιότητες και τις διαφορές, έγινε προσπάθεια για την εκτίμηση της θερμοκρασίας του κάθε υπό εξέταση ταμιευτήρα με χρήση γεωθερμομέτρων. Διαθέτοντας μετρήσεις θερμοκρασίας εντός γεώτρησης από το πεδίο της Άρτας δοκιμάστηκαν πλήθος από γεωθερμόμετρα και διαπιστώθηκε ότι το καταλληλότερο γεωθερμόμετρο για νερά χαμηλής ενθαλπίας είναι το Γεωθερμόμετρο Na-K-Ca με διόρθωση Mg. Με βάση αυτό το γεωθερμόμετρο εκτιμήθηκε η θερμοκρασία των ταμιευτήρων των πιθανών πεδίων της Μεσσαράς, δηλαδή του πεδίου Περί-Πλάτανος και Μελιδοχώρι.

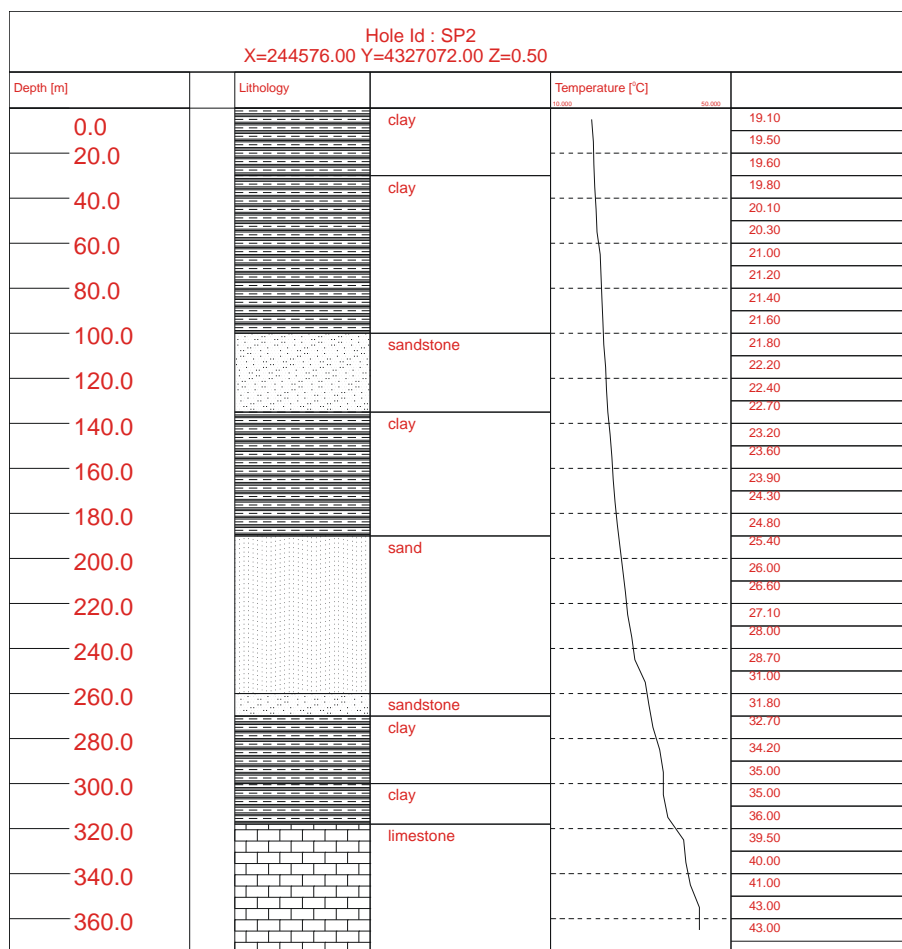
1.2 Διαθέσιμα στοιχεία.

Όπως προαναφέρθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας επιδιώκονται διάφορες συγκρίσεις μεταξύ στοιχείων από τρεις διαφορετικές περιοχές των Εξωτερικών Ελληνίδων. Το γεωλογικό υπόβαθρο, τα υδρολογικά και πετρογραφικά χαρακτηριστικά, όπως και τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων για την βορειότερη περιοχή στον νομό Άρτα, πάρθηκαν από μελέτη με τίτλο «Τελική μελέτη γεωθερμικού πεδίου Συκιών, Άρτας», η οποία διεκπεραιώθηκε από το Ι.Γ.Μ.Ε (Βρέλλης και άλλοι, 2007). Το γεωλογικό περίγραμμα της περιοχή δίνεται εποπτικά στο σχήμα 1.1.

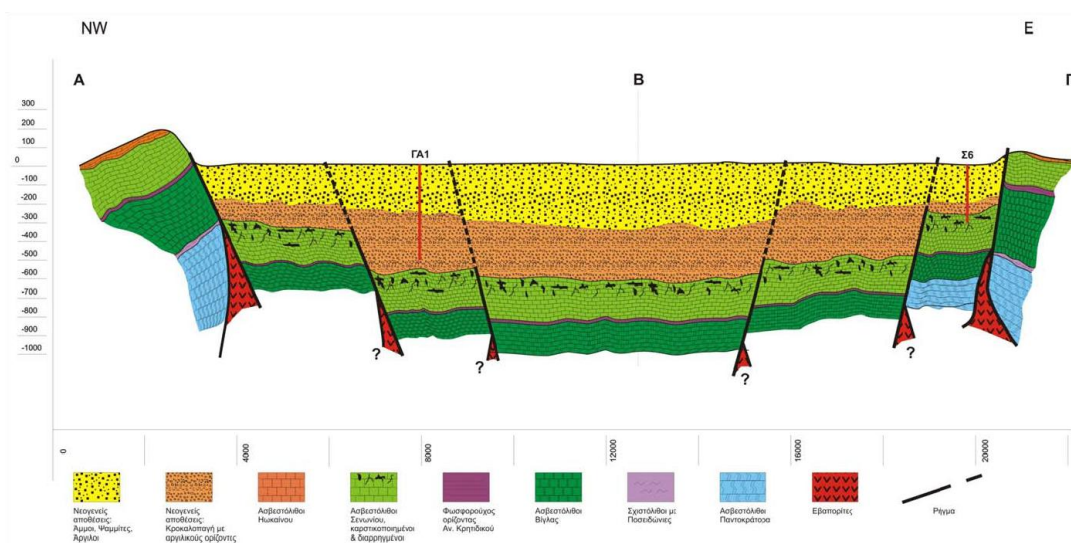


Σχήμα 1.1: Γεωλογικός Χάρτης της περιοχής μελέτης (από Βρέλλης και άλλοι 2007) Σημειώνονται οι θέσεις των γεωτρήσεων

Από το σύνολο των δεδομένων της έκθεσης διακρίθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα που μπορούν άμεσα να χρησιμοποιηθούν για τις συγκρίσεις της παρούσας εργασίας. Ως εκ τούτου σύμφωνα με τα δεδομένα α) της γεώτρησης SP2 που έχει ανορυχθεί εντός της περιοχής του γεωθερμικού ταμιευτήρα (σχήμα 1.2) και β) τη γεωλογική τομή (σχήμα 1.3 τομή ΒΓ) της περιοχής, το πάχος των Τεταρτογενών και Νεογενών σχηματισμών στην περιοχή κυμαίνεται από 200m (ανατολικά) έως 500m (δυτικά). Το πέτρωμα ταμιευτήρας είναι ο ρωγματομένος ασβεστόλιθος σε πάχος ~70 m.



Σχήμα 1.2: Λιθοστρωματογραφική στήλη της γεώτρησης SP2 και μετρήσεις θερμοκρασίας εντός αυτής (από Βρέλλης και άλλοι 2007).



Σχήμα 1.3: Γεωλογική τομή από το χάρτη (από Βρέλλης και άλλοι 2007).

Το γεωλογικό υπόβαθρο, τα υδρολογικά και πετρογραφικά χαρακτηριστικά, όπως και τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων πάρθηκαν από διπλωματική εργασία στα πλαίσια μεταπτυχιακού προγράμματος με τίτλο «Υδρογεωλογική και υδροχημική μελέτη των θερμομεταλλικών πηγών της Δυτικής Πελοποννήσου με την χρήση σταθερών ισοτόπων», η οποία διεκπεραιώθηκε από τον Στρατικόπουλο (2007).

Για τις γεωτρήσεις στη δυτική **Πελοπόννησο** δεν υπάρχουν διαθέσιμα γεωτρητικά στοιχεία, αλλά μόνο δεδομένα που αφορούν την περιγραφή των γεωλογικών σχηματισμών και των γεωχημικών αναλύσεων.

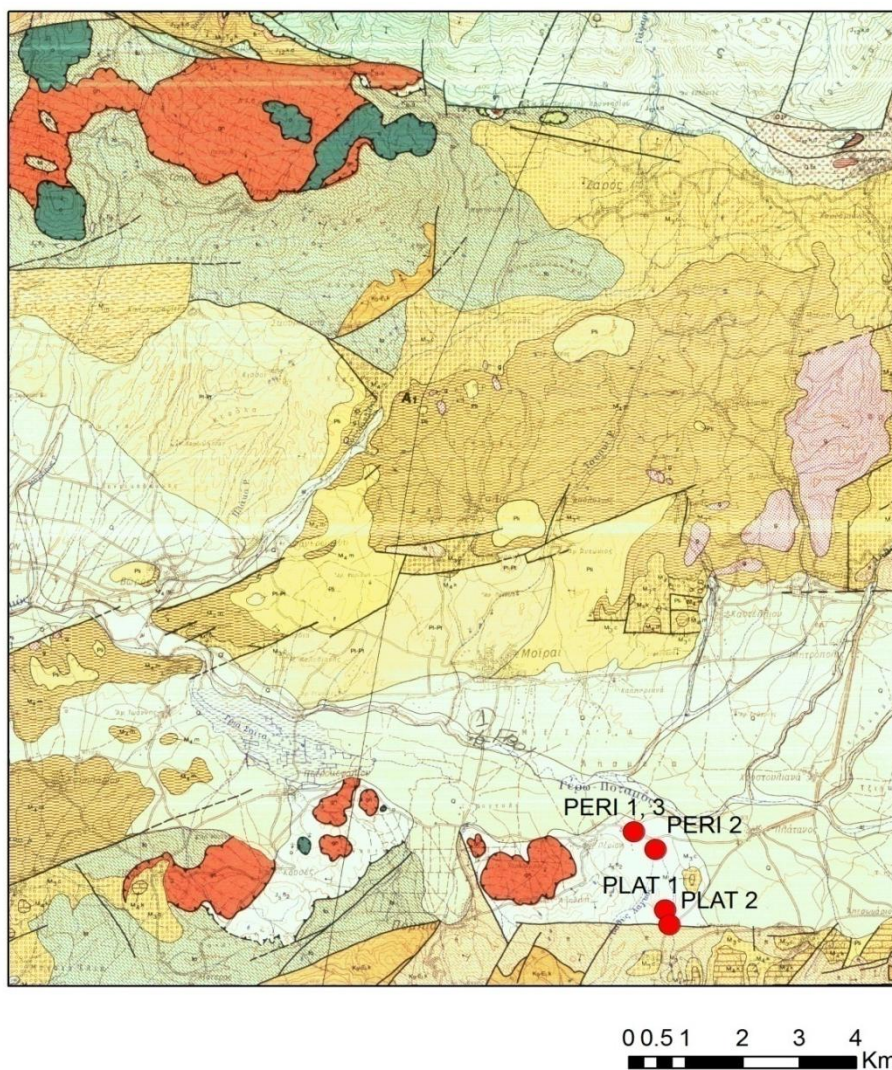
Το υπόβαθρο της περιοχής που βρίσκεται το Βρομονέρι (πηγή αλλά και γεώτρηση) δομείται από τους σχηματισμούς της ζώνης της Τρίπολης ενώ υπέρκεινται εμφανίσεις Πλειστοκαινικών ιζημάτων και περιλαμβάνουν θαλάσσιες, παράκτιες και ποτάμιες φάσεις του Πλειο-Τεταρτογενούς.

Το υπόβαθρο της περιοχής Πουρνάρι (πηγή αλλά και γεώτρηση) συνίσταται από τους σχηματισμούς της ζώνης της Τρίπολης ενώ υπέρκεινται Νεογενείς σχηματισμοί Άνω Πλειοκαινικής ηλικίας ενώ ο υδροφόρος φιλοξενείται σε Ολοκαινικές ποτάμιες αποθέσεις.

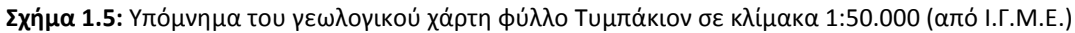
Το υπόβαθρο της περιοχής Σελινιάτικα (πηγή αλλά και γεώτρηση) δομείται από τους πλακώδεις πελαγικούς ασβεστόλιθους, του Κρητιδικού, της ζώνης της Πίνδου ενώ υπέρκεινται ποτάμιες και παράκτιες αποθέσεις του Ολόκαινου (όπου και φιλοξενείται ο υδροφόρος) και του Τεταρτογενούς.

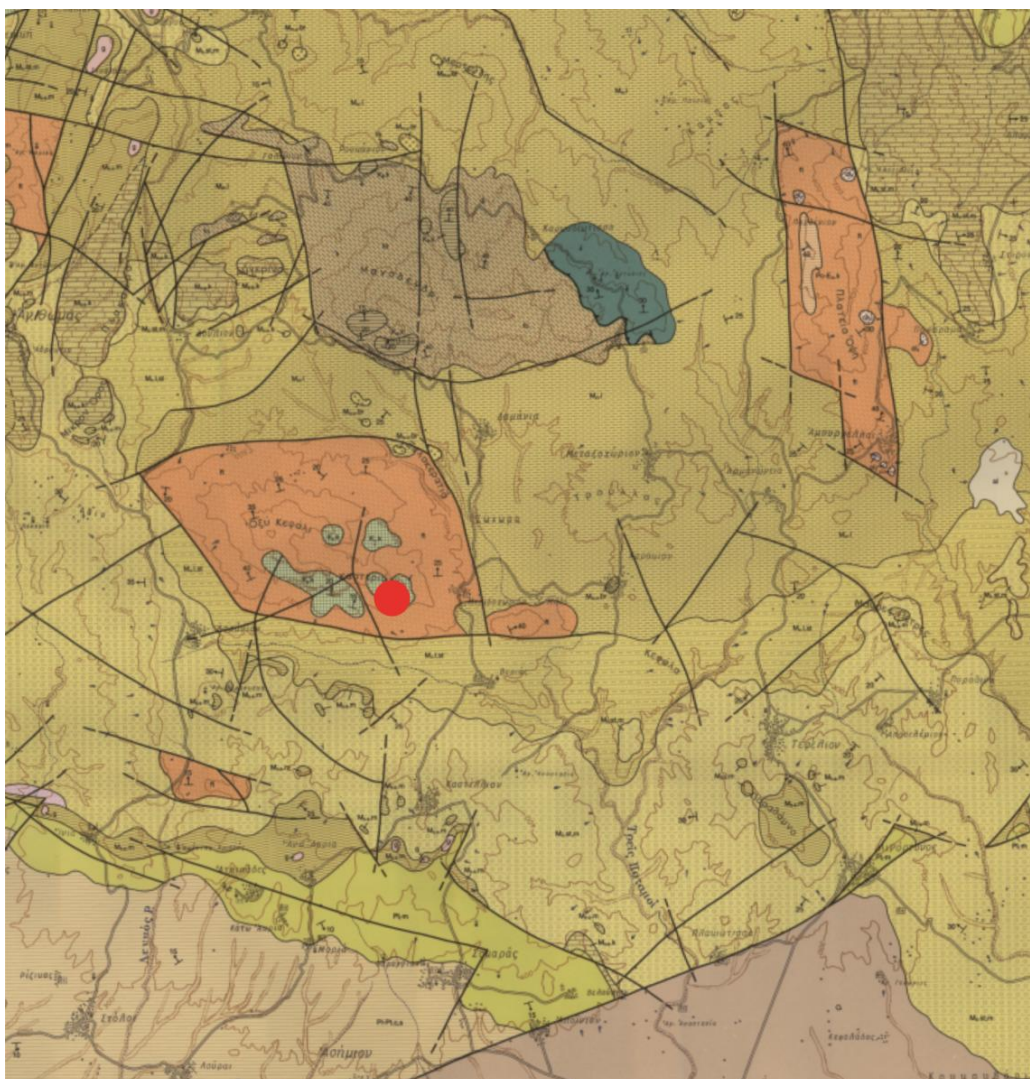
Το υπόβαθρο της περιοχής Βρανάς (πηγή αλλά και γεώτρηση) αποτελείται από τους Ιουρασικούς ασβεστόλιθους και την Τριαδική γύψο της Ιόνιας ζώνης που υπόκεινται σε Πλειοτεταρτογενείς αποθέσεις που φιλοξενούν την υδροφορία.

Το γεωλογικό υπόβαθρο, τα υδρολογικά και πετρογραφικά χαρακτηριστικά, όπως και τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων πάρθηκαν από διπλωματικές εργασίες που έχουν διεκπεραιωθεί από φοιτητές του Πολυτεχνείου Κρήτης (Σμπώκος 2015, Αμβράζης 2015, Μπουτσάκης 2016, Αग्रιμάκη 2016). Στα επόμενα σχήματα (σχήμα 1.4 και 1.6) παρατίθενται αποσπάσματα των γεωλογικών χαρτών με τις θέσεις των υπό μελέτη γεωτρήσεων.



Σχήμα 1.4: Απόσπασμα του γεωλογικού χάρτη φύλλο Τυμπάκιον σε κλίμακα 1:50.000 και οι θέσεις των γεωτρήσεων (από Ι.Γ.Μ.Ε.)





Σχήμα 1.6: Απόσπασμα γεωλογικού χάρτη φύλο Επάνω Αρχάναι με την θέση της περιοχής Μελιδοχώρι στην οποία πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες (Βιδάκης et al., 1992).



Σχήμα 1.7: Υπόμνημα του γεωλογικού χάρτη φύλλο Επάνω Αρχάνοι σε κλίμακα 1:50.000.

Σχετικά με τα γεωτρητικά δεδομένα των περιοχών αυτών το μοναδικό διαθέσιμο στοιχείο αποτελεί μια λιθοστρωματική στήλη από την γεώτρηση που ανορύχθηκε στην περιοχή του Μελιδοχωρίου (γεώτρηση Mel 1). Σύμφωνα με αυτά τα στοιχεία η

ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑ ΚΡΗΤΗΣ		ΕΓΩ: Ανδρέας αρδευστικής γεωπόνος	
Δ/ΝΣΗ ΑΥΤΩΝΕΣ & ΑΠΟΛΗΣ		ΔΗΜΟΣ: ΝΙΚΑΖΑΝΤΖΑΚΗ	
ΤΥΔΚ ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ		ΑΝΑΔΟΧΟΣ: ΜΠΑΛΙΑΚΑ ΒΑΣΙΛΙΚΗ	
ΓΕΩΤΡΗΗ: ΟΙΚΙΣΜΟΣ ΜΕΛΑΧΟΧΩΡΙΟΥ		ΓΕΩΤΡΩΜΑΤΙΣΤΗΣ:	
ΑΡ.ΔΕΙΞΗΣ: 126 (V-12m)		ΓΕΩΤΡΩΜΑΤΟ: Ingersoll Rand T4	
ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ		ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΚΑ	
ΤΕΧΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ			
ΒΑΘΟΣ (m)	ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΣ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΤΡΩΜΑΤΟΣ	ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗ ΣΤΑΘΜΗ
20		ΑΧΒΕΙΤΟΛΗΘΟΣ ΤΡΙΠΟΛΗΣ (3-50μ)	
40		"	
60		"	
80		"	
100		"	
120		"	
140		"	
160		"	
180		"	
200		"	
220		"	
240		"	
260		"	
280		"	
300		"	
320		"	
340		"	
360		"	
380		"	
400		"	
420		"	
440		"	
460		"	
480		"	
500		"	
520		"	

ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗ ΣΤΑΘΜΗ	ΤΑΡΑΧΗ	ΣΤΑΘΜΗ ΑΝΤΛΗΣΗΣ	ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗ	ΤΥΦΛΑ	ΦΙΛΤΡΑ	ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ (mm)	ΠΙΕΣΜΕΤΡΟ	ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ ΔΙΑΤΗΡΗΣΗΣ
133.1				0-133.1μ(22T)12 3/4"				
138.15				138.15-280.15μ(20T)12 3/4"				
266.2				266.2-363.5μ(16T)12 3/4"				
375.1				375.1-387.2μ(2T)12 3/4"				
393.25				393.25-405.35μ(2T)12 3/4"				
411.4				411.4-423.5μ(2T)12 3/4"				
429.55				429.55-435.6μ(2T)12 3/4"				
447.65				447.65-447.7μ(1T)12 3/4"				
450.8				450.8-495.85μ(1T)12 3/4"				
477.95				477.95-494μ(1T)12 3/4"				
560.15								
566.2								
568.1								
568.2								
568.3								
568.4								
568.5								
568.6								
568.7								
568.8								
568.9								
569.0								
569.1								
569.2								
569.3								
569.4								
569.5								
569.6								
569.7								
569.8								
569.9								
570.0								
570.1								
570.2								
570.3								
570.4								
570.5								
570.6								
570.7								
570.8								

Στην περιοχή εντός του ιδίου υδροφόρου έχουν ανορυχθεί σε πολύ κοντινή απόσταση δύο υδρογεωτρήσεις η Μελιδοχώρι 1 (mel 1) και Μελιδοχώρι 2 (Mel 2). Ο υδροφόρος έχει απόλυτη στάθμη στα +40m. Η πρώτη Μελιδοχώρι 1 συναντά την υδροφορία μετά από 460 m περίπου και η δεύτερη Μελιδοχώρι 2 μετά από 380 m περίπου. Η γεώτρηση Μελιδοχώρι 1 έχει ανορυχθεί στο κατερχόμενο τέμαχος ενός μεσαίων διαστάσεων κανονικού ρήγματος μεγάλης γωνίας κλίσης, εμπρός από τον καθρέπτη του ρήγματος στο ανερχόμενο τέμαχος, με εμφανή μετάπτωση 5-6m και διεύθυνση κλίσης προς τα ΝΑ (σχήμα 1.8). Η δεύτερη γεώτρηση Μελιδοχώρι 2 που βρίσκεται σε μικρότερο υψόμετρο επίσης έχει ανορυχθεί εντός των Ανωκρητιδικών

ασβεστόλιθων της ζώνης της Τρίπολης στο κέντρο μιας αντικλινικής δομής μερικών δεκάδων μέτρων. Και οι δύο γεωτρήσεις τροφοδοτούν μια δεξαμενή συγκέντρωσης που παίζει και τον ρόλο του υδραγωγείου της ευρύτερης περιοχής. Η δεξαμενή τροφοδοτείται από την γεώτρηση Μελιδοχώρι 1 που βρίσκεται σε καθεστώς συνεχούς άντλησης, ενώ όταν η στάθμη του νερού πέσει κάτω από ένα κρίσιμο ύψος τίθεται αυτόματα σε λειτουργία και η γεώτρηση Μελιδοχώρι 2 για συμπληρωματική τροφοδοσία.



Σχήμα 1.9: Διεύθυνση κλίσης και παράταξης του κάτοπτρου του ρήγματος στην θέση της γεώτρησης Μελιδοχώρι 1.

Στην άλλη περιοχή της Μεσσαράς, οι γεωτρήσεις Περί 1 και 3 έχουν ανορυχθεί εντός της ίδιας ιδιοκτησίας αλλά σε θέσεις που απέχουν πάνω από 50 μέτρα μεταξύ τους.

Αν και σήμερα τα «κολάρα» των γεωτρήσεων βρίσκονται στον επιφανειακό εδαφικό μανδύα (εκτός της γεώτρησης Πλάτανος 1) οι γεωτρήσεις Πλάτανος 2 και 3 διέτρησαν ασβεστόλιθους της Ζώνης της Πίνδου και πιθανώς και της Τρίπολης. Από

τον γεωλογικό χάρτη της περιοχής διαπιστώνουμε ότι κοντά στις γεωτρήσεις υπάρχουν γνευσιακά σώματα μεγάλων διαστάσεων των ανώτερων καλυμμάτων.

Κεφάλαιο 2: Γεωχημεία

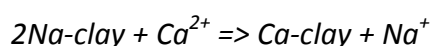
2.1 Εισαγωγή.

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται αναφορά στην προέλευση των συνηθέστερων κύριων και δευτερευόντων ιόντων που υπάρχουν στο νερό καθώς και στις παραμέτρους ποιότητας που υπολογίζονται από τη σύστασή του. Επίσης περιγράφονται διάφοροι τύποι υδροχημικών διαγραμμάτων και η χρήση τους στην ερμηνεία των γεωχημικών δεδομένων. Ακολουθεί η περιγραφή μεθοδολογίας με την οποία μπορεί να εκτιμηθεί το/τα πέτρωμα/τα που φιλοξενούν το υπόγειο νερό. Τέλος, παρατίθενται έννοιες της θερμοδυναμικής οι οποίες βοηθούν στην καλύτερη κατανόηση της αρχής χρήσης των γεωθερμομέτρων και της εφαρμογής τους, για τον έμμεσο υπολογισμό της θερμοκρασίας ενός ταμειυτήρα (Hounslow, 1995).

2.2 Πηγές των κύριων ιόντων στο νερό.

Νάτριο.

Κύριες πηγές του νατρίου (Na^+) είναι ο αλίτης (NaCl), το εναιώρημα θαλάσσης, τα νερά υψηλής αλατότητας καθώς και μερικά πυριτικά και σπάνια ορυκτά όπως ο νακολίτης (NaHCO_3). Συνήθως τα νατριούχα πυριτικά ορυκτά συμπεριλαμβανομένων πλαγιόκλαστα - αλβίτη ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) και νεφελίτη (NaAlSiO_4). Το περισσότερο νάτριο προκύπτει από ιοντοανταλλαγή. Για παράδειγμα ο Na-μοντμοριλορίτης αντιδρά με το ασβέστιο και το μαγνήσιο και απελευθερώνει νάτριο (φυσική αφαλάτωση).



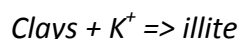
Η πιο κοινή επικαθιση αλάτων νατρίου οφείλεται στην αντίστροφη ιοντοανταλλαγή (regeneration), που συμβαίνει όταν νερά υψηλής αλατότητας έρχονται σε επαφή με πλούσια σε ασβέστιο αργιλικά.

Χλώριο.

Κύριες πηγές χλωρίου (Cl^-) αποτελούν ο αλίτης (NaCl), το εναιώρημα θαλάσσης και τα νερά υψηλής αλατότητας. Δεν υπάρχουν γνωστές επικαθίσεις για το χλώριο εκτός από τους εβαπορίτες.

Κάλιο.

Το κάλιο (K^+) συναντάται στους καλιούχους άστριους (KAlSi_3O_8), στη μίκα ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), και σπανιότερα στον λευκίτη (KAlSi_2O_6) και συλβίτη (KCl). Οι συνηθισμένες επικαθίσεις είναι αργιλικά άλατα. Μία συνηθισμένη αργιλική αντίδραση είναι :

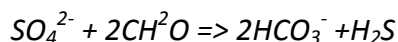


Ασβέστιο.

Πηγές ασβεστίου (Ca^{2+}) αποτελούν ο ασβεστίτης (CaCO_3), ο αραγωνίτης (CaCO_3), ο δολομίτης ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), ο γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ο ανυδρίτης (CaSO_4), ο φθορίτης (CaF_2), τα πλαγιόκλαστα (ανορθίτης, $\text{CaSi}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), ο πυρόξενος (διοψίδιος, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) και ο αμφίβολος ($\text{NaCa}_2(\text{Mg,Fe,Al})\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$). Οι πιο γνωστές επικαθίσεις είναι του ασβεστίτη, γύψου και μοντμοριλορίτη (φυσική αποσκλήρυνση).

Θεικές ρίζες.

Πηγές θειικών ριζών (SO_4^{2-}) είναι ο σιδηροπυρίτης (FeS_2), ο γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και ο ανυδρίτης (CaSO_4). Υπό συνθήκες, σημαντικές ποσότητες από θειικά προκύπτουν από οργανικές ενώσεις του θείου (π.χ.. καύση άνθρακα και πετρελαίου, τήξη ορυκτών σουλφιδίων και γεωθερμικά ρευστά). Οι πιο γνωστές επικαθίσεις είναι του σιδηροπυρίτη, του γύψου και η αναγωγή του θείου. Η γενική εξίσωση για την αναγωγή του θείου είναι:



Ένα κορεσμένο διάλυμα του γύψου σε νερό μπορεί να περιέχει 636mg/l Ca^{2+} και 1600 mg/l SO_4^{2-} . Όμως, αυτό αυξάνεται ανάλογα με την συγκέντρωση του NaCl.

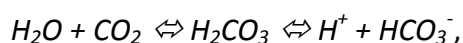
Μαγνήσιο.

Η πιο κοινή πηγή για μεγάλες ποσότητες μαγνησίου (Mg^{2+}) σε φυσικά νερά είναι ο δολομίτης ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Το μαγνήσιο προέρχεται επίσης από τον ολιβίνη ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$), τον πυρόξενο (διοψίδιος, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), τον αμφίβολο ($\text{NaCa}_2(\text{Mg,Fe,Al})\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$), και τη μίκα ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). Η κύρια επικάθιση είναι ο μοντμοριλορίτης. Σε θαλασσινά νερά, το χλωριούχο μαγνήσιο θεωρείται κύρια επικάθιση.

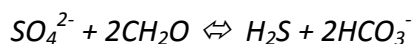
Ανθρακική ρίζα/ Όξινη ανθρακική ρίζα.

Πηγές ανθρακικών και όξινων ανθρακικών ριζών (HCO_3^- και CO_3^{2-}) είναι:

α) η ατμόσφαιρα (CO_2) δηλ.



β) η αναγωγήθειικών δηλ.



(ασβεστίτης, δολομίτης και πιο σπάνια νακολίτης, NaHCO_3).

Η πιο γνωστή επικάθιση είναι ο ασβεστίτης. Το ποσό του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα είναι 0.03% ($P_{\text{CO}_2} = 0.0003$ atmospheres). Η μερική πίεση του CO_2 μπορεί να είναι 10 με 100 φορές μεγαλύτερη στα εδάφη εξαιτίας της αποσύνθεσης του οργανικού υλικού.

2.2.1 Πηγές των δευτερευόντων ιόντων στο νερό.

Βάριο.

Η κύρια πηγή του βαρίου (Ba^{2+}) είναι ο βαρίτης (BaSO_4). Αυτό πιθανώς προέρχεται από πετρελαϊκές άλμες. Η διαλυτότητα του βαρίτη στο νερό είναι μικρότερη από 1 ppm, ενώ οι πετρελαϊκές άλμες περιέχουν 5-50mg/l. Μόνο σε μία περίπτωση έχει

αναφερθεί συγκέντρωση 670 mg/l από τον Collins (1975). Οι μοναδικές γνωστές επικαθίσεις είναι ο βαρίτης. Το θαλασσινό νερό περιέχει 0.02 mg/l Ba. Υψηλές τιμές βαρίου συνήθως προκύπτουν σε πετρελαϊκές άλμες όπου τα θειικά είναι λίγα ή απόντα.

Λίθιο.

Τα ορυκτά που περιέχουν λίθιο (Li^+) είναι οι πυρόξενοι και η μίκα όταν το λίθιο έχει αντικαταστήσει το μαγνήσιο. Όλα, πάντως, είναι σχετικά σπάνια πηγματικά ορυκτά. Το λίθιο προέρχεται από πετρελαϊκές άλμες και εβαπορίτες, ενώ η περιεκτικότητα του νερού σε λίθιο, αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Κάτω από τις ίδιες συνθήκες, το μαγνήσιο τείνει να μειωθεί. Συνεπώς η αναλογία Li/Mg έχει χρησιμοποιηθεί ως χημικό γεωθερμόμετρο (Kharaka και Mariner, 1987). Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι το λίθιο απορροφάται από τον αλίτη και τις αργίλους. Το περιεχόμενο σε λίθιο στις πετρελαϊκές άλμες είναι τυπικά 5-50 mg/l, παρόλο που έχει αναφερθεί συγκέντρωση στα 400 mg/l (Collins, 1975). Το θαλασσινό νερό περιέχει 0.17 mg/l.

Φθόριο.

Το φθόριο (F) στα φυσικά νερά μπορεί να προέρχεται από διάλυση φθορίτη, απατίτη, ή πιο συχνά από διάλυση μίκας και αμφίβολου. Μια πιο γνωστή επικαθίση συμβαίνει λόγω προσρόφησης από τον καολινίτη μέσω ιοντοανταλλαγής. Τα αλκαλικά νερά περιέχουν συχνά υψηλά ποσά φθορίου. Η απορρόφηση είναι μεγαλύτερη για $\text{pH} > 6$ ενώ είναι αμελητέα για $\text{pH} < 4$ και $\text{pH} > 7.5$. Η περιεκτικότητα σε φθόριο του θαλασσινού νερού είναι 1.3 mg/l. Τα περισσότερα γλυκά νερά περιέχουν λιγότερο από 1 mg/l φθόριο (Hem, 1992). Κάποια ελαφρώς αλκαλικά νερά μπορεί να περιέχουν περισσότερο από 1 mg/l φθορίου εξαιτίας της εκρόφησης από τον καολινίτη.

Σίδηρος.

Ο σίδηρος (Fe) είναι ένα στοιχείο σε αφθονία και συνήθως απαντάται τρισθενής (Fe^{3+}) ή σε οξειδωμένη μορφή στην επιφάνεια της Γής. Σε αυτή τη μορφή, εκτός για πολύ όξινα νερά, είναι αδιάλυτος και υπάρχει μόνο σε ποσότητες της τάξεως ppb. Σε αρκετά αναγωγικά και αναερόβια νερά, η αναγωγική μορφή του δισθενούς

σιδήρου (Fe^{2+}) υπάρχει σε σημαντικές ποσότητες, οι οποίες γενικά κυμαίνονται στο 1-10 mg/l. Ο Hem (1992) αναφέρει ότι συγκεντρώσεις πάνω από 50 mg/l είναι πιθανές αν η συγκέντρωση της όξινης ανθρακικής ρίζας είναι μικρότερη από 61 mg/l. Σε υψηλώς αναγωγικά νερά με παρουσία H_2S , το σιδηρούχο ιόν απομακρύνεται με καθίζηση ως σιδηροπυρίτης ή μαρκασίτης.

Πυριτικά.

Τα πυριτικά σε πολύ χαμηλής θερμοκρασίας νερά προέρχονται από την αποσάθρωση των πυριτικών. Τα γεωθερμικά νερά, όμως, μπορεί να περιέχουν μεγάλες ποσότητες από διαλελυμένο χαλαζία ή χαλκηδόνιο. Οι επικαθίσεις για διαλελυμένα πυριτικά είναι από αργιλικά ορυκτά ή δευτερευόντως από εναπόθεση πυριτικών καθώς και μεγάλη ανάπτυξη σε χαλαζιακούς κόκκους και οι εναποθέσεις πυριτόλιθου.

Νιτρικά.

Νιτρικά (NO_3^-) υπάρχουν σχεδόν σε όλα τα φυσικά νερά. Οι συγκεντρώσεις μπορεί είναι της τάξεως των εκατοντάδων mg/l. Σπάνια υπερβαίνουν τα 20 mg/l, εκτός αν υπάρχει μόλυνση. Ωστόσο, 10 mg/l (ως NO_3^-) ή περισσότερο μπορεί να θεωρηθούν ως ένδειξη μόλυνσης από λιπάσματα, αστικά λήμματα, σηπτικά συστήματα και μερικές φορές λόγω καλλιέργειας φυτών για χρήση βοσκοτόπων. Ένα από τα κοινά νιτρικά είδη, το νιτρικό ιόν, δεν απορροφάται εύκολα από τα αργιλικά ορυκτά. Κινείται ελεύθερα στον υπόγειο υδροφόρα, αντίθετα με το αμμωνιακό ιόν που απορροφάται ισχυρά από μερικά αργιλικά ορυκτά.

Η πρωταρχική πηγή για όλα τα νιτρικά είναι το αέριο άζωτο της ατμόσφαιρας. Αυτό μετατρέπεται σε οργανικό άζωτο από μερικά είδη φυτών με μία διαδικασία που ονομάζεται nitrogen fixation. Κατά την αποσύνθεση των φυτών, οι οργανικές χημικές ενώσεις αποσυντίθενται από μικροοργανισμούς σε ανόργανα αμμωνικά άλατα (αμμωνιοποίηση). Αυτά με την σειρά τους μετατρέπονται σε νιτρικά με μια διαδικασία που ονομάζεται νιτροποίηση. Το ενδιάμεσο προϊόν –νιτρίτης- έχει μικρό χρόνο ζωής και σπάνια υπάρχει σε σημαντικές ποσότητες σε φυσικό περιβάλλον.

2.3 Ποιοτικές παράμετροι

Σκληρότητα.

Ως σκληρότητα ορίζεται το σύνολο των συγκεντρώσεων του ασβεστίου (Ca) και του μαγνησίου (Mg) που εκφράζεται σε mg/l του ανθρακικού ασβεστίου.

$$\text{Σκληρότητα} = \text{Ca}(\text{mg/l}) * \frac{M.Wt.CaCO_3}{At.Wt.Ca} + \text{Mg}(\text{mg/l}) * \frac{M.Wt.CaCO_3}{At.Wt.Mg}$$

Παράδειγμα: Ca = 200 mg/l Ca^{2+} , Mg = 30mg/l Mg^{2+}

$$\text{Σκληρότητα} = 200 * \frac{100.088}{40.08} + 30 * \frac{100.088}{24.312} = 622.9 \text{ mg/l CaCO}_3$$

Η σκληρότητα των νερών των ποταμών μεταβάλλεται εποχιακά εξαιτίας της μεταβολής στη σύσταση του νερού καθώς και της επιφανειακής απορροής. Τα υπόγεια νερά συνήθως έχουν μεγαλύτερη σκληρότητα από τα επιφανειακά νερά. Η ολική σκληρότητα είναι το άθροισμα του ασβεστίου και του μαγνησίου εκφραζόμενη σε ανθρακικό ασβέστιο. Αλλά στοιχεία που μπορούν να συμβάλουν στη σκληρότητα είναι το στρόντιο, το βάριο και μερικά βαρέα μέταλλα. Αυτά, ωστόσο, είναι παρόντα σε ασήμαντες ποσότητες συγκριτικά με το ασβέστιο και το μαγνήσιο. Ως προσωρινή σκληρότητα ορίζεται το άθροισμα των ανθρακικών αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου τα οποία θα απομακρυνόταν λόγω βρασμού αφήνοντας επικαθίσεις ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3). Ως μόνιμη σκληρότητα ορίζεται το ασβέστιο και το μαγνήσιο που μπορούν να υπάρξουν ως θειικά άλατα ή χλωριούχα άλατα, τα οποία δεν θα απομακρύνονται λόγω βρασμού.

pH.

Το pH είναι ένα μέτρο μέτρησης συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου [H^+] , ή πιο σωστά, της ενεργότητάς τους. $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$

Σημειώνουμε ότι τα mmol/l H^+ είναι προσεγγιστικά ίσα με το mg/l H^+ . Επίσης $\text{p}(\text{OH}) = 14 - \text{pH}$. Για παράδειγμα, για $\text{pH} = 10$: $[\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ mol/l} = 10^{-1} \text{ meq/l} * 17 = 1.7 \text{ mg/l}$

Το pH μπορεί να αυξηθεί προσθέτοντας μία βάση ή απομακρύνοντας διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) από ένα διάλυμα π.χ. με φωτοσύνθεση. Υπάρχουν τρεις κύριες πηγές ιόντων υδρογόνου σε φυσικά νερά:

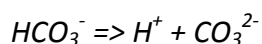
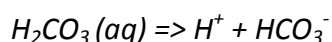
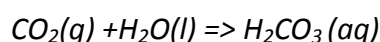
Α. Υδρόλυση $H_2O \Rightarrow H^+ + OH^-$, σε καθαρό νερό $[H^+]=10^{-7}$

Β. Διάσταση $H_2CO_3 \Rightarrow H^+ + HCO_3^-$

Γ. Οξειδωση $2FeS_2 + 7.5 O_2 + 7H_2O \Rightarrow 2Fe(OH)_3 + 8H^+ + 4SO_4^{2-}$

Άλλες πηγές ιόντων υδρογόνου αποτελούν τα χουμικά και τα φουλβικά οξέα , τα ηφαιστειακά αέρια, η όξινη βροχή και τα μικρής-αλυσίδας οργανικά οξέα που απαντώνται σε πετρελαϊκές άλμες.

Η συγκέντρωση $[H^+]$ σε ένα υδατικό διάλυμα ελέγχεται από χημικές αντιδράσεις, οι οποίες παράγουν ή δεσμεύουν τα ιόντα υδρογόνου. Μία από τις πιο σημαντικές από αυτές είναι το σύνολο των αντιδράσεων που λαμβάνει χώρα όταν το CO_2 διαλυθεί στο νερό, δηλ. :

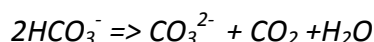


Αυτά λέγονται ρυθμιστικά διαλύματα. Αν, όταν οξέα και βάσεις προστεθούν σε τέτοιο διάλυμα, το pH αλλάξει λίγο, τότε τα διαλύματα λέγονται ρυθμιστικά. Για παράδειγμα, αν προσθέσουμε ιόντα υδρογόνου σε διάλυμα που περιέχει ανθρακική ρίζα, τότε $H^+ + CO_3^{2-} \Rightarrow HCO_3^-$, με αποτέλεσμα να δημιουργείται όξινη ανθρακική ρίζα. Συνεπώς δεσμεύονται τα επιπλέον ιόντα υδρογόνου με τέτοιο τρόπο ώστε το pH δεν αυξάνεται όπως διαφορετικά θα γινόταν. Αυτό είναι μία σημαντική ιδέα για την αντιμετώπιση της όξινης βροχής ή τις όξινες απορροές μεταλλείων.

Ολικώς Διαλελυμένα Στερεά –TDS.

Το σύνολο των διαλελυμένων στερεών στο νερό, αποκαλείται Ολικώς Διαλελυμένα Στερεά (TDS) και υπολογίζεται προσθέτοντας την μάζα όλων των ιόντων συν το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2). Το TDS διαφέρει από το στερεό κατάλοιπο λόγω βρασμού και ξήρανσης γνωστής ποσότητας νερού σε συγκεκριμένη θερμοκρασία (συνήθως 105-180°C). Σαν αποτέλεσμα της θέρμανσης, οι όξινες ανθρακικές ρίζες μετατρέπονται σε ανθρακικές στη στερεή φάση. Στους 180°C, το διοξείδιο του

άνθρακα (CO₂) και το νερό (H₂O) χάνονται. Έπειτα οι όξινες ανθρακικές ρίζες έχουν ουσιαστικά πλήρως μετατραπεί σε ανθρακικές με την αντίδραση:



Σε θερμοκρασίες περίπου 180°C αυτή η αντίδραση μπορεί να μην ολοκληρωθεί. Το ποσό των ανθρακικών ισούται με

$$= \frac{\text{mg/l}}{\text{M.Wt.}} \text{HCO}_3^- * \frac{\text{M.Wt. CO}_3^{2-}}{2}$$

$$\text{Το ποσό του H}_2\text{O και του CO}_2 \text{ που χάθηκε είναι} = \frac{\text{mg/l}}{\text{M.Wt.}} \text{HCO}_3^- * \frac{\text{M.Wt. H}_2\text{CO}_3}{2}$$

Συνεπώς το TDS ή το υπόλειμμα κατά την εξάτμιση (180 °C) είναι

$$= \text{σύνολο ιόντων} + \text{SiO}_2 - \frac{\text{mg/l}}{\text{M.Wt.}} \text{HCO}_3^- * \frac{\text{M.Wt. H}_2\text{CO}_3}{2}$$

$$= \text{σύνολο ιόντων} + \text{SiO}_2 - \frac{\text{mg/l}}{61.016} \text{HCO}_3^- * \frac{62.02}{2}$$

$$= \text{σύνολο ιόντων} + \text{SiO}_2 - \frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{HCO}_3^- * 0.5082$$

Σε νερά με υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο και θειϊκές ρίζες, το κατάλοιπο στους 180°C μπορεί ακόμα να είναι ελαφρώς ενυδατωμένο εξαιτίας του σχηματισμού του CaSO₄•1/2H₂O (γύψος του Παρισιού). Οι πετρελαϊκές άλμες αφήνουν κατάλοιπο, το οποίο απορροφά υγρασία, οπότε είναι δύσκολο να ζυγιστεί με ακρίβεια δίνοντας υψηλές τιμές Ολικών Διαλελυμένων Στερεών.

Αγωγιμότητα/ Ηλεκτρική Αγωγιμότητα.

Η αγωγιμότητα ή ηλεκτρική αγωγιμότητα ή ειδική αγωγιμότητα., εξαρτάται από την θερμοκρασία και μετράται σε mhos. Επειδή η μονάδα mhos είναι μεγάλη, γενικά χρησιμοποιούνται τα micromhos, mhos* 10⁶. Η διεθνής μονάδα για την αγωγιμότητα είναι το siemens, το οποίο είναι αριθμητικά ισοδύναμο με το mhos. Η αγωγιμότητα χρησιμεύει για την εκτίμηση των Ολικών Διαλελυμένων Στερεών σύμφωνα με την σχέση:

$$\text{TDS(mg/l)} = A * \text{conductivity}(\mu\text{mhos}), \text{όπου}$$

$$A = 0.54 - 0.96 \text{ (συνήθως } 0.55 - 0.76)$$

Η αγωγιμότητα επίσης μπορεί να εκτιμηθεί από το σύνολο κατιόντων εκφραζόμενη σε meq/l.

Αγωγιμότητα (μmhos) = σύνολο κατιόντων (meq/l) * 100

Υπολογίσιμη Πυκνότητα

Η πυκνότητα ενός διαλύματος ισοδυναμεί με την αναλογία μάζα/όγκος. Θεωρείται ότι σε 1l διαλύματος ο όγκος είναι 1000 cc. Η μάζα του διαλύματος είναι ή μάζα των διαλυμένων ουσιών συν την μάζα του νερού. Η μάζα των διαλυμένων ουσιών είναι το TDS εκφραζόμενο σε γραμμάρια (gr). Η μάζα του νερού είναι ο όγκος του νερού επί την πυκνότητα του νερού, η οποία ισούται με 1 gr/cm³. Ο όγκος του νερού, συνεπώς, είναι ο συνολικός όγκος του διαλύματος μείον τον όγκο των διαλυμένων ουσιών. Οι μερικοί ιοντικοί όγκοι των διαλελυμένων συστατικών στο νερό χρησιμοποιούνται κυρίως για να εκτιμηθεί η επίδραση της πίεσης στο διάλυμα. Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση της πυκνότητας του διαλύματος. Ο όγκος των ιόντων στο διάλυμα είναι το άθροισμά του προϊόντος σε mol/l επί τον μερικό μοριακό όγκο (Owen και Brinkley, 1994). Μερικές από τις τιμές είναι αρνητικές και μερικές θετικές. Οι αρνητικές τιμές προκύπτουν όταν κάποια από τα ιόντα της εξίσωσης ασκούν ισχυρότερη έλξη στα μόρια του νερού απ' ότι θα είχε σε ένα άλλο χωρίς το επιπλέον ιόν. Ένας θετικός μοριακός όγκος υποδεικνύει ότι μόρια του νερού απωθούνται σε κάποιο βαθμό από το επιπλέον ιόν.

Συνεπώς, $v = \text{σύνολο} (n_i * v_i)$ όπου

v : μοριακός όγκος

v_i : μερικός μοριακός όγκος στους 25 °C

n_i : συγκέντρωση σε mol/l ενός ιόν i

Ο συνολικός όγκος ενός διαλύματος είναι 1000 cm³. Η πυκνότητα του νερού θεωρείται ίση με το 1 gr/cm³.

Μάζα νερού = όγκος νερού * πυκνότητα νερού (D) = (1000-v) * 1g

Μάζα στερεών = TDS (mg/l) / 1000g

Μάζα νερού και μάζα στερεών = (1000-v) + (TDS /1000)

$$\text{Πυκνότητα} = \text{μάζα/όγκος} = \frac{(1000 - v) \cdot D + (\text{TDS} / 1000)}{1000}$$

Αλκαλικότητα και Οξύτητα.

Η ικανότητα ενός διαλύματος να εξουδετερώνει οξέα ή βάσεις ονομάζεται ρυθμιστική ικανότητα του διαλύματος. Για παράδειγμα, 2 διαλύματα Α και Β, τα οποία έχουν pH=8.2, αλλά το Α δεν περιέχει ανθρακικά ενώ το Β έχει υψηλή συγκέντρωση σε ανθρακικά. Αν προσθέσουμε και στα 2 διαλύματα οξύ, το pH του Α θα ελαττωθεί μετά από μερικές σταγόνες του οξέος ενώ το pH του Β θα παραμείνει σχετικά σταθερό μέχρι να προστεθεί αρκετό οξύ ώσπου να αλλάξει η ανθρακική ρίζα σε όξινη ανθρακική. Αλκαλικότητα και οξύτητα είναι τα ποσοτικά μεγέθη για την ικανότητα ενός διαλύματος να αντιδρά με βάσεις και οξέα.

Η αλκαλικότητα ενός διαλύματος εξηγείται ως η ικανότητα του διαλύματος να αντιδρά με ισχυρά οξέα και προσδιορίζεται με τιτλοδότηση μέσω των πορτοκάλι του μεθυλίου (pH=4.5) και φαινολοφθαλεΐνη (pH=8.3). Διάφορα διαλυμένα στοιχεία συνεισφέρουν στην αλκαλικότητα ενός φυσικού δείγματος νερού, αλλά η τιτλοδότηση με οξέα δεν τα ταυτοποιεί. Η αλκαλικότητα μπορεί να αναφερθεί με διάφορους τρόπους, αλλά ο πιο κοινός είναι η έκφρασή του σε ισοδύναμο ποσό CaCO_3 , συνήθως meq/l CaCO_3 .

Στα περισσότερα φυσικά νερά, η αλκαλικότητα υφίσταται εξαιτίας της διάλυσης του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) δηλαδή της όξινης ανθρακικής και της ανθρακικής ρίζας. Άλλα στοιχεία που συνεισφέρουν στην αλκαλικότητα είναι τα υδροξείδια, τα πυριτικά και τα βορικά. Η συμβολή αυτών των ιόντων στην αλκαλικότητα είναι σημαντική αν αυτά υπάρχουν σε αξιοσημείωτες ποσότητες. Τα ανθρακικά, παίζουν καθοριστικό ρόλο στις αντιδράσεις που ελέγχουν το pH των φυσικών νερών. Αυτές οι σχέσεις απεικονίζονται σε γραφήματα που δείχνουν το ποσοστό του κάθε είδους που υπάρχουν στο συγκεκριμένο pH.

Οξύτητα είναι η ικανότητα του διαλύματος να εξουδετερώνει ισχυρές βάσεις, δηλαδή να αντιδρά με ιόντα υδροξειδίου και να μετατρέπει όλα τα ανθρακικά είδη σε ανθρακική ρίζα. Υπολογίζεται τιτλοδοτώντας γνωστή ποσότητα νερού από ισχυρή

βάση π.χ. καυστικό νάτριο (NaOH). Η οξύτητα μπορεί να οφείλεται στην αλληλεπίδραση του νερού με ηφαιστειακά αέρια, την όξινη βροχή και τα προϊόντα της οξείδωσης θεϊκών μετάλλων από μεταλλεία-ορυχεία. Η κύρια πηγή οξύτητας είναι το διαλυμένο, αδιάστατο CO_2 (H_2CO_3) στο νερό, για παράδειγμα, 160 mg/l H_2CO_3 στο νερό έχει $\text{pH}=5.2$. Η πετρελαϊκή άλμη συχνά περιέχει διαλυμένα οξικά (acetic) οξέα. Η φυσική, διαλελυμένη οργανική ουσία αποτελείται από μεγάλα μόρια από φουλβικά και χουμικά οξέα με καρβοξυλικό οξύ ($-\text{COOH}$) και φαινόλη ($-\text{OH}$). Αυτά προέρχονται από πλούσιες σε βλάστηση περιοχές και συνήθως προκαλεί στα νερά έναν ισχυρό χρωματισμό. Να σημειωθεί ότι το διάλυμα που έχει καυστική αλκαλικότητα ($-\text{OH}^-$), δηλαδή ένα υψηλό pH , δεν έχει οξύτητα και ένα διάλυμα που διαθέτει μεταλλική οξύτητα, δηλ. ένα χαμηλό pH , δεν έχει αλκαλικότητα.

Σχέσεις Σκληρότητας – Αλκαλικότητας.

Η αλκαλικότητα μπορεί να είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη της ολικής σκληρότητας. Αν η αλκαλικότητα είναι μικρότερη από την συνολική σκληρότητα, τότε η αλκαλικότητα ισοδυναμεί με την προσωρινή σκληρότητα. Αν η αλκαλικότητα είναι μεγαλύτερη από την συνολική σκληρότητα, τότε η ολική σκληρότητα ισοδυναμεί με την προσωρινή. Από τη άλλη πλευρά αν η προσωρινή ή η μόνιμη σκληρότητα είναι γνωστή, τότε η αλκαλικότητα ισοδυναμεί με την προσωρινή σκληρότητα ή ισοδυναμεί με την ολική σκληρότητα μείον τη μόνιμη σκληρότητα.

Σκληρότητα και αλκαλικότητα μπορούν να εκφραστούν με τους παρακάτω τρόπους:

Συνολική σκληρότητα	Ca και Mg εκφρασμένο σε CaCO_3
Σκληρότητα Ασβεστίου	Ca εκφρασμένο σε CaCO_3
Σκληρότητα Μαγνησίου	Mg εκφρασμένο σε CaCO_3
Προσωρινή σκληρότητα	Ισοδυναμεί με την αλκαλικότητα, αν η αλκαλικότητα είναι λιγότερη από την ολική σκληρότητα
Μόνιμη σκληρότητα	Το ποσό της σκληρότητας που είναι μεγαλύτερο από εκείνο της προσωρινής σκληρότητας

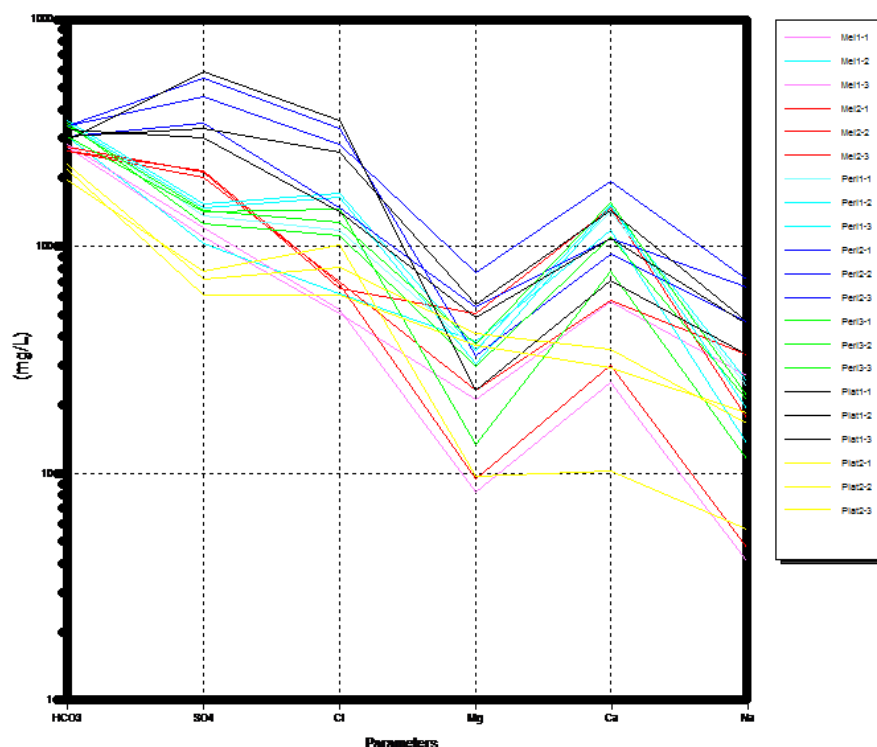
Σκληρότητα μη ανθρακικών ριζών	Προσωρινή σκληρότητα
Συνολική αλκαλικότητα	Όξινες ανθρακικές και ανθρακικές ρίζες εκφρασμένες ως CaCO_3
Αλκαλικότητα όξινων ανθρακικών ριζών	Αλκαλικότητα του πορτοκαλί του μεθυλίου, εκφρασμένη είτε ως CaCO_3 είτε ως HCO_3^-
Αλκαλικότητα ανθρακικών ριζών	Αλκαλικότητα της φαινολοφθαλεΐνης, συνήθως εκφρασμένη σε CaCO_3

Πίνακας 2.1. Πίνακας Σκληρότητας και Αλκαλικότητας.

2.4 Υδροχημικά Διαγράμματα

2.4.1 Διαγράμματα Schoeller

Το διάγραμμα Schoeller απεικονίζει σε λογαριθμική κλίμακα την περιεκτικότητα των κύριων ανιόντων και κατιόντων για κάθε δείγμα νερού. Αυτές οι τιμές ενώνονται με μία γραμμή, της οποίας το σχήμα επιτρέπει μία «οπτική» σύγκριση των διαφόρων τύπων νερού (σχήμα 4.1). Λόγω της λογαριθμικής κλίμακας, ένα ευρύ φάσμα από περιεκτικότητες μπορεί να οργανωθεί σε αυτό το διάγραμμα. Η επίδραση ανάμιξης με νερό άλλων υδροφόρων, είναι η μετακίνηση της γραμμής κάθετα χωρίς να αλλάζει το σχήμα της. Το κύριο μειονέκτημα αυτής της απεικόνισης είναι ότι όταν πολλά δείγματα προβάλλονται στο ίδιο διάγραμμα, μπορεί να χαθούν μεμονωμένα μοτίβα.



Σχήμα 2.1. Διάγραμμα Schoeller. απεικονίζονται οι συστάσεις των δειγμάτων νερού από τρεις περιόδους δειγματοληψίας από την περιοχή μελέτης, Μεσσαρά.

2.4.2 Διαγράμματα Piper

Τα διαγράμματα Piper είναι ένας συνδυασμός από ισοσκελή τρίγωνα ανιόντων και κατιόντων τα οποία βρίσκονται σε μία κοινή βάση (σχήμα 4.2). Ανάμεσα τους υπάρχει μία μορφή ρόμβου η οποία χρησιμοποιείται για να ξανασχεδιαστούν οι αναλύσεις ως κύκλοι των οποίων η διάμετρος θα είναι ανάλογη με τα Ολικώς Διαλυμένα Στερεά (TDS) τους. Η θέση ενός δείγματος που σχεδιάζεται σε διάγραμμα Piper μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πρόβλεψη της προέλευσης του νερού. Ωστόσο, πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν η αναλογία όξινης ανθρακικής ρίζας-πυριτίου όταν υπάρχει αυτό το πόρισμα.

Τέσσερα βασικά συμπεράσματα μπορούν να προκύψουν από τις πολλαπλές αναλύσεις που σχεδιάζονται στα διαγράμματα Piper. Αυτά αφορούν στους τύπους νερών, στην κατακρήμνιση ή διάλυση και στην ανάμειξη, ιοντοανταλλαγή.

- ΤΥΠΟΙ ΝΕΡΩΝ

Το κομμάτι του ρόμβου στο διάγραμμα Piper μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να χαρακτηρίσει διάφορους τύπους νερών. Ο Piper υποδιαιρεί τα νερά σε τέσσερις βασικούς τύπους σύμφωνα με την τοποθέτηση τους στις τέσσερις γωνίες του διαμαντιού.

- Τα νερά που βρίσκονται στην κορυφή του ρόμβου έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ και $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$, το οποίο δηλώνει μόνιμη σκληρότητα.
- Τα νερά που βρίσκονται στην κοντά στην αριστερή γωνία είναι πλούσια σε $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ και HCO_3^- , το οποίο δηλώνει προσωρινή σκληρότητα.
- Τα νερά που βρίσκονται στην κατώτερη γωνία απαρτίζονται κυρίως από ανθρακικά αλκαλικά ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$ και $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$)
- Τα νερά που βρίσκονται στην δεξιά πλευρά του ρόμβου μπορούν να θεωρηθούν αλατούχα ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$ και $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$)

- Κατακρήμνιση / Διάλυση

Αν μία σειρά από αναλύσεις στο διάγραμμα Piper σχηματίζει ευθεία γραμμή, και όταν γίνει προέκτασή της και περνά από την γωνία ενός ή δύο τριγώνων, τότε είναι πιθανόν η τάση του νερού να είναι προς κατακρήμνιση ή διάλυση. Το συστατικό των γωνιών του τριγώνου είναι είτε προστιθέμενό είτε αφαιρούμενο από ένα διάλυμα. Παραδείγματα είναι η κατακρήμνιση ή διάλυση ασβεστίτη (ασβέστιο και διτανθρακική ρίζα), κατακρήμνιση ή διάλυση γύψου (ασβέστιο και θειϊκό άλας). Η ισορροπία μάζας και διαλυτότητας μπορούν να επιβεβαιώσουν ή να καταρρίψουν αυτή την υπόθεση. Αν παρατηρηθεί ταυτόχρονη προσθήκη Ca^{2+} και θειϊκού άλατος, το συμπέρασμα είναι ότι ο γύψος (ή ανυδρίτης) είναι σε διάλυση. Αν τα ιόντα προστεθούν, τα Ολικώς Διαλυμένα Στερεά (TDS) θα αναμένεται να αυξηθούν εκτός αν άλλο ιόν (ιόντα) έχει ή έχουν αφαιρεθεί την ίδια στιγμή. Η απομάκρυνση ενός ιόντος από το διάλυμα μπορεί να συνοδευτεί από ένα σχετικά σταθερό TDS αν η απομάκρυνση αυτού του ιόντος συνοδεύεται από μία προσθήκη ενός άλλου. Ένα τέτοιο παράδειγμα μπορεί να είναι η

ιοντοανταλλαγή. Αν ταυτόχρονα ένα ανιόν και ένα κατιόν αφαιρεθούν, το TDS θα παραμείνει επίσης σταθερό αν η απομάκρυνση των ιόντων είναι αποτέλεσμα εξάτμισης, το οποίο είναι μείωση στον όγκο του νερού.

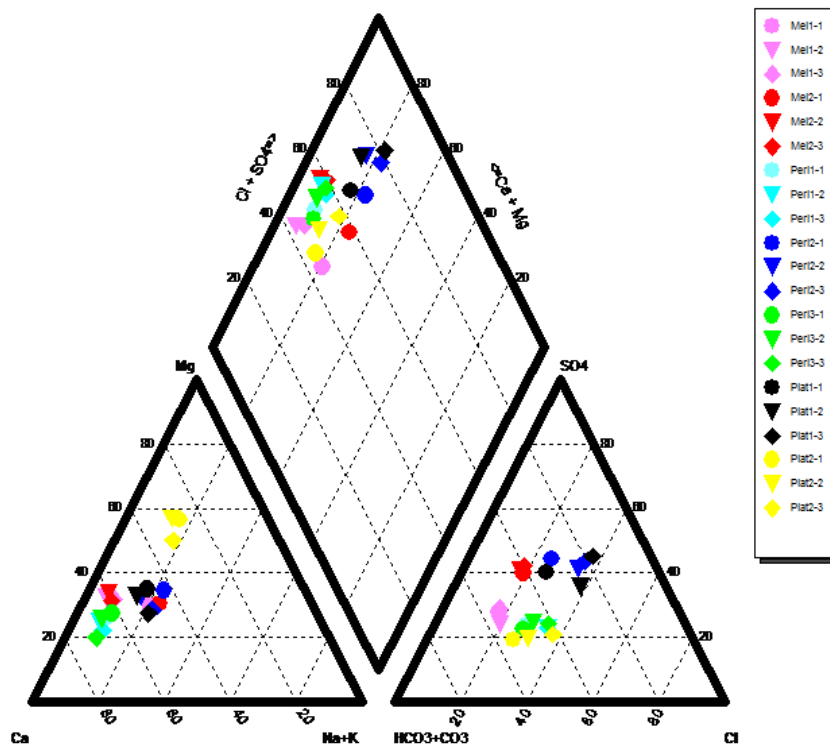
- Ανάμιξη / Μίξη

Αν δύο νερά αναμειχθούν, τότε το αποτέλεσμα του μείγματος θα ευρίσκεται σε ευθεία γραμμή ενώνοντας τα δύο ρευστά. Η σχετική ποσότητα του κάθε ρευστού στο μείγμα είναι αντίστροφα ανάλογη της απόστασης του μείγματος από το ρευστό, όπου, όσο κοντινότερο είναι το ρευστό στο μείγμα, τόσο μεγαλύτερη η ποσότητα του σε αυτό. Αν ένα νερό είναι το αποτέλεσμα μίξης χωρίς προσθήκη ή απομάκρυνση κάποιας φάσης, τότε το μείγμα θα έχει ακριβώς τις ίδιες αναλογίες ανάμεσα στα ρευστά και στα δύο τρίγωνα του κατιόντος και του ανιόντος όπως και στο διαμάντι.

Μαθηματικώς, αν a η απόσταση από το ρευστό 1 στο μείγμα και b η απόσταση από το μείγμα στο ρευστό 3, τότε η αναλογία του ρευστού 1 = $b/(a+b)$ και η αναλογία του ρευστού 3 = $a/(a+b)$. Το αποτέλεσμα είναι ότι το μείγμα αποτελείται από 66% ρευστό 3 και 34% ρευστό 1.

- Ιοντοανταλλαγή

Η αντικατάσταση του ασβεστίου και μαγνησίου στο διάλυμα από νάτριο είναι μία ειδική περίπτωση προσθήκης και αφαίρεσης. Η γραμμή στο διάγραμμα Piper συνδέει τις συνθέσεις του νερού, οι οποίες αλλάζουν με την ιοντοανταλλαγή, ξεκινώντας παράλληλα με σταθερό μαγνήσιο και μετά στρίβοντας προς τα κάτω, στην κορυφή του νατρίου. Αυτό δείχνει ότι περισσότερο ασβέστιο ανταλλάσσεται με το μαγνήσιο. Τα ανιόντα σχεδιάζονται περίπου στην ίδια θέση. Αν συμβαίνει μόνο ιοντοανταλλαγή, τότε τα ανιόντα δεν προστίθενται ή δεν αφαιρούνται από το διάλυμα.



Σχήμα 2.2. Διάγραμμα Piper, απεικονίζεται η σύσταση των δειγμάτων νερού από τις περιόδους δειγματοληψίας από την περιοχή μελέτης, Μεσσαρά.

2.5 Ερμηνεία Γεωχημικών Δεδομένων

Η αρχική σύνθεση του υπογείου νερού προέρχεται από το νερό της βροχής. Κατά την διαδρομή του για την επιστροφή του στον ωκεανό, η σύνθεσή του νερού μεταβάλλεται λόγω της αποσάθρωσης των πετρωμάτων, την εξάτμιση (Gibbs,1970) και τον αερισμό. Κατά την αποσάθρωση των πετρωμάτων προστίθενται Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- και SiO_2 στο νερό. Το ποσό του καθενός στοιχείου εξαρτάται από την ορυκτολογική σύσταση των πετρωμάτων. Σε πολλές περιπτώσεις τα ορυκτά και τα πετρώματα με τα οποία ήλθε σε επαφή το νερό, μπορεί να προβλεφθούν από την σύσταση του νερού ακολουθώντας τα παρακάτω βήματα.

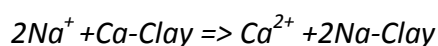
1^ο Βήμα: Αν το pH του νερού είναι μικρότερο από 5-6 (όξινο νερό), χρειάζεται προσοχή στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων διότι σε χαμηλό pH διαλύονται σημαντικές ποσότητες αργιλικών ορυκτών, τα οποία απελευθερώνουν υψηλά ποσοστά πυριτικών (και αργιλικών) στο νερό.

2^ο Βήμα: Η συγκέντρωση διαφόρων συστατικών, η οποία συνήθως εκφράζεται σε mg/l, πρέπει να μετατραπεί σε meq/l ώστε να είναι δυνατή η ανάμιξη διαφόρων ιόντων με ένα χημικά ουσιαστικό τρόπο. Πυριτικά ορυκτά, που υπάρχουν σαν ουδέτερα σύμπλοκα, εκφράζονται σε mmol/l. Αυτό επιτυγχάνεται διαιρώντας την συγκέντρωση του ιόντος με το ισοδύναμο του βάρους, και το διοξείδιο του πυριτίου με το μοριακό τους βάρος.

3^ο Βήμα: Η διαφορά των ιόντων και των κατιόντων, προς το άθροισμά τους πρέπει να είναι μικρότερο του 5%, σε διαφορετική περίπτωση, τα δεδομένα απορρίπτονται.

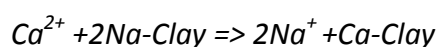
4^ο Βήμα: Σύγκριση της περιεκτικότητας σε **χλώριο και σε νάτριο**. Θεωρώντας ότι η κύρια πηγή χλωρίου στο νερό είναι το χλωριούχο νάτριο (απευθείας από τη διάλυση αλίτη ή έμμεσα από τον ωκεανό μέσω βροχόπτωσης). Από την άλλη πλευρά, το νάτριο μπορεί να προέρχεται από άλλες πηγές (π.χ. διάλυση αλβίτη-πλαγιόκλαστα και ιοντοανταλλαγή). Έτσι, αν το χλώριο > νάτριο, τότε είτε υπάρχει σφάλμα στην ανάλυση είτε το νερό προέρχεται από υψηλής αλατότητας νερά στα οποία έχει συμβεί αντίστροφη ιοντοανταλλαγή ή αντίστροφη φυσική αποσκλήρυνση (όπως στην πετρελαϊκή άλμη). Στην τελευταία περίπτωση, τα διαλυμένα στερεά του νερού έχουν υψηλή συγκέντρωση, τουλάχιστον 500 mg/l. Συνεπώς,

- $\text{Na}^+ = \text{Cl}^-$. Υποδεικνύει διάλυση άλυτη
- $\text{Na}^+ < \text{Cl}^-$. Υποδεικνύει αντίστροφη αποσκλήρυνση (άλμες ή θαλασσινό νερό), σύμφωνα με την αντίδραση:



ή λάθος χημική ανάλυση

- $\text{Na}^+ > \text{Cl}^-$. υποδεικνύει πηγή νατρίου άλλη του αλίτη, για παράδειγμα αλβίτης (πλαγιόκλαστο) ή φυσική αποσκλήρυνση σύμφωνα με την αντίδραση:



5^ο Βήμα: Σύγκριση της περιεκτικότητας σε **ασβέστιο και σε θειϊκά**. Θεωρείται πως η κύρια πηγή θειϊκών προκύπτει είτε από τη διάλυση γύψου (ή ανυδρίτη) είτε από την

εξουδετέρωση όξινου νερού από ασβεστόλιθο ή δολομίτη. Στην τελευταία περίπτωση κυριαρχεί το μαγνήσιο. Αν τα θεϊκά > ασβέστιο, τότε το συμπέρασμα είναι ότι το ασβέστιο έχει απομακρυνθεί από το διάλυμα πιθανώς λόγω επικάθισης του ασβεστίτη ή λόγω αντιδράσεων ιοντοανταλλαγής. Συνεπώς,

- $\text{Ca}^{2+} = \text{SO}_4^{2-}$. Υποδεικνύει γύψο
- $\text{Ca}^{2+} < \text{SO}_4^{2-}$. Υποδεικνύει οξείδωση πυριτίου ή απομάκρυνση Ca^{2+} λόγω επικαθίσεων ασβεστίτη ή φυσική αποσκλήρυνση.
- $\text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-}$. Υποδεικνύει πηγή ασβεστίου άλλη του γύψου, όπως ασβεστίτης ή δολομίτης ή πυριτικά.

6^ο Βήμα: Σύγκριση της περιεκτικότητας σε **όξινα ανθρακικά και διοξείδιο του πυριτίου**. Όξινες ανθρακικές ρίζες σχηματίζονται όταν το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό αντιδρούν με διάφορα ορυκτά σε μία διαδικασία που ονομάζεται όξινη υδρόλυση. Οι ανθρακικοί σχηματισμοί διαλύονται χωρίς να απελευθερώσουν διοξείδιο του πυριτίου, ενώ ο αλβίτης (πλαγιόκλαστο) απελευθερώνει σημαντική ποσότητα διοξειδίου του πυριτίου. Άλλα πυριτικά ορυκτά απελευθερώνουν πολύ χαμηλότερα ποσά. Οπότε όταν, $\text{HCO}_3^- \gg \text{SiO}_2$, υποδεικνύεται αποσάθρωση ανθρακικών αντί πυριτικών.

Οι όξινες ανθρακικές ρίζες θα είναι λιγότερες ή ίσες με τα πυριτικά στην περίπτωση διάβρωσης αλβίτη (πλαγιόκλαστο). Αντίθετα, στην περίπτωση διάβρωσης ανορθίτη (πλαγιόκλαστα) δεν θα υπάρχουν διαλελυμένα. Στην πραγματικότητα είναι αδύνατο να προκύψει συμπέρασμα σχετικά με την αποσάθρωση ασβεστίτη ή ανορθίτη (πλαγιόκλαστο) σε τέτοια βάση. Τα συνολικά διαλελυμένα στερεά (TDS) από αποσάθρωση ανθρακικών θα είναι της τάξεως των 500 mg/l ή υψηλότερα –ενώ αν υπάρχει αποσάθρωση πυριτικών τα TDS κυμαίνονται συνήθως σε χαμηλές τιμές- 100-200mg/l. Το ασβέστιο προέρχεται από ασβεστίτη και δολομίτη αν οι ανθρακικές ρίζες είναι παρούσες και από ανορθίτη και μερικά σιδηρομαγνησιούχα ορυκτά αν προέρχονται από πυριτικά άλατα. Στα περισσότερα πετρώματα θα υπάρχουν άλλα ορυκτά εκτός του ανορθίτη οπότε η διάκριση ανάμεσα σε αποσάθρωση ανθρακικών ριζών και πυριτικών δεν θα είναι τόσο δύσκολη. Αν έχει συμβεί αποσάθρωση των σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών, θα είναι επίσης προφανής λόγω ότι το μαγνήσιο θα είναι περισσότερο από το ασβέστιο.

7^ο Βήμα: Σύγκριση **πυριτικών και νατρίου** που δεν προέρχεται από αλίτη ($\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-$). Θεωρείται ότι μετά την αφαίρεση του χλωρίου από το νάτριο, το παραμένον νάτριο οφείλεται σε αποσάθρωση του αλβίτη ή σε ιοντοανταλλαγή ενώ το κάλιο οφείλεται σε αποσάθρωση του βιοτίτη και σε μικρότερο βαθμό σε καλιούχο άστριο. Αν υπάρχουν σιδηρομαγνησιούχα ορυκτά, το πυρίτιο έχει μεγάλη συγκέντρωση σε σχέση με το νάτριο συν το κάλιο. Επίσης, προϊόν της αποσάθρωσης θεωρείται ότι είναι ο καολινίτης ή ο μοντμοριλορίτης, οπότε απελευθερώνεται περισσότερο πυρίτιο. Συνεπώς:

- $\text{SiO}_2 < (\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-)$ τότε η πηγή για την περίσσεια νατρίου οφείλεται σε κατιονανταλλαγή. Σε αυτή την περίπτωση, το ασβέστιο είναι λιγότερο από τα θειικά αν τα ανθρακικά απουσιάζουν.
- $\text{SiO}_2 > (\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-)$ και $< 2 * (\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-)$ τότε είναι πιθανή η αποσάθρωση του αλβίτη. Το προϊόν είναι είτε καολινίτης είτε μοντμοριλορίτης.
- $\text{SiO}_2 > 2 * (\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-)$ τότε τα πετρώματα που αποσαθρώνονται περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις σιδηρομαγνησιούχων όπως ολιβίνης, πυρόξενος ή αμφίβολος. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, η πηγή ασβεστίου είναι ο ανορθίτης.
- $(\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-) = \text{Na}^+$ που δεν προέρχεται από αλίτη
 $(\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-) > \text{SiO}_2$ υποδεικνύει νάτριο που δεν προέρχεται από πυριτικά όπως είναι η φυσική αποσκλήρυνση όπου, $\text{Ca}^{2+} < \text{SO}_4^{2-}$ αν δεν υπάρχουν ανθρακικοί σχηματισμοί.
- $\text{SiO}_2 > (\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-)$ υποδεικνύει αποσάθρωση γρανίτη κυρίως λόγω διάλυσης του αλβίτη.
- $\text{SiO}_2 \gg (\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-)$ υποδεικνύει αποσάθρωση βασάλτη κυρίως λόγω διάλυσης σιδηρομαγνησιούχων πυριτικών, φτωχών σε νάτριο.

2.5.1 Άλλες συγκρίσεις

- **Ασβέστιο και Μαγνήσιο.**

Σε ιζηματογενή πετρώματα, η μεγαλύτερη αναλογία σε $\text{Mg}^{2+} / \text{Ca}^{2+}$ μπορεί να προκύψει από διάλυση δολομίτη, όπου το ασβέστιο (Ca^{2+}) θα είναι περίπου ίσο με

το μαγνήσιο (Mg^{2+}) (Meisler και Becher, 1967). Ταυτόχρονα, παρατηρείται TDS περίπου στα 500 mg/l. Αν, όμως, η αναλογία Mg^{2+} / Ca^{2+} προσεγγίζει το 1, πιθανώς το Ca^{2+} , έχει απομακρυνθεί από το διάλυμα. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως αποδολομιτίωση. Αν το Mg^{2+} είναι υψηλότερο του Ca^{2+} , υπάρχουν δύο γνωστές περιπτώσεις. Η πρώτη είναι η διάλυση σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών από μαφικά ή υπερμαφικά πετρώματα όπου το TDS θα είναι χαμηλό –περίπου 100-200 mg/l. Η δεύτερη θα είναι υφαλμύριση όπου το TDS θα είναι υψηλό – πιθανώς μεγαλύτερο από 500 mg/l.

- **Νάτριο και Κάλιο.**

Παρόλο που και τα δύο Na^+ και K^+ μπορούν να παραχθούν σε παρόμοιες ποσότητες από αποσάθρωση πυριγενών πετρωμάτων, η συγκέντρωση νατρίου (Na^+) θα είναι μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση καλίου (K^+). Υπάρχουν πολλές επικαθίσεις για το K^+ , αλλά όχι για το Na^+ .

Υπάρχουν κάποιες περιπτώσεις που τα αποτελέσματα για τους υπολογισμούς πρέπει να ερμηνευθούν γεωλογικά. Για παράδειγμα, αν η υπάρχει αποσάθρωση ανθρακικών πετρωμάτων αλλά ο υδροφόρος ορίζοντας είναι ψαμμίτης, τότε διαλύονται ανθρακικά. Εξαιτίας της χαμηλής του διαλυτότητας, ο χαλαζίας θα επηρεάσει λίγο την σύνθεση του νερού.

- **Νάτριο και Ασβέστιο.**

Έχει βρεθεί πως κατά την αποσάθρωση πυριτικών, η αναλογία Na/Ca του νερού ισούται με την αναλογία τους στα πλαγιόκλαστα από τα οποία προέρχονται (Dreven και Hurcomb, 1986). Περαιτέρω, αυτή η αναλογία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διάκριση της αποσάθρωσης των πυριτικών από των ανθρακικών σχηματισμών. Στην αποσάθρωση ανθρακικών η αναλογία Na/Ca είναι συνήθως χαμηλή εκτός αν υπάρχει ισχυρή ιοντοανταλλαγή.

- **Διοξείδιο του Πυριτίου**

Από τα παραπάνω συμπεράσματα, θεωρείται ότι το πυρίτιο προέρχεται από αποσάθρωση πυριτικών και όχι από διάλυση πυριτίου. Η διαλυτότητα του κρυσταλλικού πυριτίου, όπως είναι ο χαλαζίας, είναι μικρή σε κανονικές

θερμοκρασίες υπογείων νερών, παρόλα αυτά μπορεί να είναι σημαντική σε γεωθερμικά νερά (Truesdell, 1984). Η γέλη πυριτίου, από την άλλη πλευρά, μπορεί να διαλυθεί και να δώσει συγκεντρώσεις κατά την ισορροπία της τάξης των 120mg/l (Kauskopf, 1967).

2.6 Στοιχεία Θερμοδυναμικής

2.6.1 Χημική Ενέργεια

Η χημική ενέργεια που είναι αποθηκευμένη σε μία ουσία, σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση, ονομάζεται ενθαλπία (H). Η ενθαλπία εκφράζεται συνήθως σε σχέση με μία αυθαίρετη πρότυπη κατάσταση ή ένα σημείο αναφοράς και συμβολίζεται με το σύμβολο ΔH. Το Δ εκφράζει την απόκλιση/απομάκρυνση από την πρότυπη κατάσταση. Για τα χημικά στοιχεία, η αναφερόμενη πρότυπη κατάσταση είναι 1 mol ενός στοιχείου στη στοιχειακή του μορφή στους 25°C και ατμοσφαιρική πίεση 1 atm. Για παράδειγμα (πίνακας 4.2):

ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΩΣΗ	ΕΝΘΑΛΠΙΑ-ΔH kcal/mol
Ca	0
Ca ²⁺	-129.91
CaCO ₃ (ασβεστίτης)	-288,59

Πίνακας 2.2. Πίνακας με χαρακτηριστικές τιμές ενθαλπίας για το ασβέστιο

2.6.2 Ενθαλπία(ΔH), Εντροπία (ΔS), Ελεύθερη Ενέργεια (ΔG)

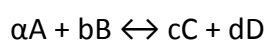
Η ενθαλπία μπορεί να θεωρηθεί πως έχει δύο συνιστώσες:

1. Η εσωτερική συνιστώσα, η εντροπία (ΔS) , η οποία είναι ένα μέτρο της οργάνωσης ή της τάξης μέσα στο σύστημα. Η εντροπία μίας ουσίας στο απόλυτο μηδέν (T=0) είναι μηδέν. Αν ΔS ισούται με μηδέν τότε υπάρχει τέλεια τάξη.
2. Η διαθέσιμη ενέργεια, ή ελεύθερη ενέργεια (ΔG). Η εξίσωση που συνδέει αυτές τις μεταβλητές είναι $\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$, όπου T είναι η απόλυτη

θερμοκρασία ($=273.15 + ^\circ\text{C}$) και ΔS είναι η εντροπία σχετικά με την πρότυπη κατάσταση του συστήματος.

2.6.3 Σταθερά ισορροπίας (K)

Η ταχύτητα μιας αντίδρασης είναι ανάλογη με το γινόμενο των τελικών συγκεντρώσεων των αντιδρώντων ουσιών. Για την αντίδραση: $A+2B \leftrightarrow C$ ή $A+B+B \leftrightarrow C$ όπου A,B,C αντιπροσωπεύουν διαφορετικά χημικά στοιχεία. Η ταχύτητα προς τα δεξιά είναι αναλογία με το $[A][B][B]=[A][B]^2$ όπου [] αντιπροσωπεύει τις συγκεντρώσεις σε mol/l των στοιχείων που περιέχονται. Σε μία γενική μορφή:



όπου a,b,c και d αντιπροσωπεύουν το αριθμό των moles των στοιχείων A,B,C και D αντίστοιχα.

Η αναλογία προς τα δεξιά (forward rate) = $K_f \cdot [A]^a [B]^b$

Η αναλογία προς τα αριστερά (reverse rate) = $K_r \cdot [C]^c [D]^d$

Στην ισορροπία, η αναλογία προς τα εμπρός ισούται με την ταχύτητα προς τα πίσω, ή $K_f \cdot [A]^a [B]^b = K_r \cdot [C]^c [D]^d$, έτσι

$$K_f/K_r = K = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$$

K είναι γνωστό ως σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης κάθε ιόντος στο διάλυμα.

➤ Εκτίμηση της K χρησιμοποιώντας την ελεύθερη ενέργεια

Η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης, ΔG°_r , είναι το αλγεβρικό άθροισμα των προτύπων ελεύθερων ενεργειών των προϊόντων μείον το άθροισμα των προτύπων ελεύθερων ενεργειών των αντιδρώντων. Όπως η ΔH°_f έτσι και η ΔG°_f είναι πρότυπης κατάστασης, η θερμοδυναμικά ελεύθερη ενέργεια μπορεί να υπολογιστεί για κάθε αντίδραση.

Για παράδειγμα, για την αντίδραση $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$

$$\Delta G^\circ_r = (c \cdot \Delta G^\circ_{fC} + d \cdot \Delta G^\circ_{fD}) - (a \cdot \Delta G^\circ_{fA} + b \cdot \Delta G^\circ_{fB})$$

Όπου η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης ισούται με το άθροισμα των πρότυπων ελεύθερων ενεργειών του σχηματισμού των προϊόντων επί τους στοιχειομετρικούς τους συντελεστές, μείον τα αντιδρώντα επί τους στοιχειομετρικούς τους συντελεστές.

Η ελεύθερη ενέργεια του Gibb σε μία αντίδραση, ΔG_r , είναι μία χρήσιμη παράμετρος η οποία εκφράζει την τάση μια αντίδρασης να προχωρήσει (η απόκλιση της αντίδρασης από την ισορροπία).

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \frac{[D]^d [C]^c}{[A]^a [B]^b}$$

όπου R είναι η σταθερά των αερίων και T η απόλυτη θερμοκρασία:

- Αν $\Delta G_r > 0$, η αντίδραση θα προχωρήσει από τα δεξιά προς τα αριστερά
- Αν $\Delta G_r < 0$, η αντίδραση θα προχωρήσει από τα αριστερά προς τα δεξιά
- Αν $\Delta G_r = 0$, η αντίδραση δεν θα προχωρήσει σε καμία κατεύθυνση

Έτσι, αν $\Delta G_r = 0$ (ισορροπία), τότε

$$\Delta G_r^0 = -RT \frac{[D]^d [C]^c}{[A]^a [B]^b} = -RT \ln K,$$

$$\text{όπου } K = \frac{[D]^d [C]^c}{[A]^a [B]^b}$$

Έτσι, η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης σχετίζεται μαθηματικώς με την σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης. Αυτό επιτρέπει τον υπολογισμό της σταθεράς ισορροπίας από δεδομένα πρότυπης ελεύθερης ενέργειας.

$$\text{Έτσι: } \Delta G_r^0 (\text{cal}) = -RT \ln K \text{ ή } \Delta G_r^0 (\text{cal}) = -2.303 RT \log K$$

όπου $R = 1.98726 \text{ cal/degree/mol}$ και

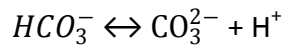
$$T = 298.15 \text{ K } (= 25^\circ \text{C}).$$

$$\Delta G_r^0 = -1.364 \log K \text{ ή } \log K = -(\Delta G_r^0 / 1.364) \text{ όπου } \Delta G_r^0 \text{ είναι σε kcal/mol.}$$

➤ **Παράδειγμα της χρήσης και υπολογισμού της σταθεράς ισορροπίας**

Η ενέργεια του σχηματισμού των στοιχείων σε ιδανικές συνθήκες, ΔG_f° , ισούται με 0. Επίσης, υποτίθεται ότι οι στερεές φάσεις και το νερό έχουν συγκεντρώσεις ίσες με 1.

Ποια είναι η σταθερά ισορροπίας για αυτή την αντίδραση:



$$\Delta G_f^\circ = -126.17 - (-140.26) = -126.17 + 140.26 = 14.09 \text{ kcal/mol}$$

$$\log K = -\frac{\Delta G_f^\circ}{1.364} = -\frac{14.09}{1.364} = -10.3$$

$$K = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} = 10^{-10.3}$$

Οπότε αν pH=7.3;

$$10^{-10.3} \frac{[CO_3^{2-}] \cdot 10^{-7.3}}{[HCO_3^-]}, \quad \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 10^{-10.3} \cdot 10^{7.3} = \frac{1}{1000}$$

$$\text{Και αν } [HCO_3^-] = [CO_3^{2-}] \Rightarrow 10^{-10.3} = [H^+] \text{ ή pH} = 10.3$$

➤ **Μεταβολή της K σε σχέση με τη θερμοκρασία**

Η σταθερά ισορροπίας μπορεί να υπολογιστεί από δεδομένα της ελεύθερης ενέργειας. Ωστόσο, αυτό εφαρμόζεται μόνο για θερμοκρασία 25°C. Για να είναι χρήσιμη, η σταθερά ισορροπίας πρέπει να διορθωθεί σε σχέση με την θερμοκρασία του νερού που εξετάζεται. Αυτό μπορεί να γίνει με θερμοδυναμικούς υπολογισμούς χρησιμοποιώντας την ενθαλπία ή με εμπειρική μέθοδο.

➤ **Θερμοδυναμική μέθοδος**

Η χημική ισορροπία μπορεί να οριστεί με όρους ενέργειας. Η αντιμετώπιση της ενέργειας θερμοδυναμικά, περιλαμβάνει 3 παραμέτρους. Αυτές είναι οι ενθαλπία (ΔH), ή θερμικό περιεχόμενο σε σταθερή πίεση, η εντροπία (ΔS) ή μέτρο της αταξίας του συστήματος και η ελεύθερη ενέργεια του Gibb (ΔG), δηλαδή η διαφορά μεταξύ

της ολικής χημικής ενέργειας και της εσωτερικής ενέργειας, η οποία ορίζεται ως $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, όπου T είναι η απόλυτη θερμοκρασία. Δεν είναι εφικτό να μετρηθούν οι ακριβείς τιμές, αλλά μόνο οι αλλαγές κατά την διάρκεια της αντίδρασης, π.χ. ΔG , ΔH και ΔS . Οι αλλαγές στην ενθαλπία καταγράφουν το ποσό της θερμικής ενέργειας που απορροφάται ή απελευθερώνεται την διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης δηλαδή η θερμότητα μιας αντίδρασης.

$$\Delta H = H_{\text{προϊόντων}} - H_{\text{αντιδρώντων}}$$

Αν η ΔH είναι θετική, τότε η αντίδραση είναι ενδόθερμη (απορροφάται ενέργεια).

Αν η ΔH είναι αρνητική, τότε η αντίδραση είναι εξώθερμη (απελευθερώνεται ενέργεια).

Η αλλαγή της ενθαλπίας για τον σχηματισμό 1 mol της χημικής ένωσης από τα στοιχεία της (στους 25 °C και ατμοσφαιρική πίεση 1) είναι γνωστή ως η θερμότητα σχηματισμού της χημικής ένωσης. Έτσι, προσθέτοντας ή αφαιρώντας την θερμότητα του σχηματισμού, η αλλαγή της ενθαλπίας για κάθε αντίδραση μπορεί να υπολογιστεί. Ο υπολογισμός της αλλαγής στην σταθερά ισορροπίας με την θερμοκρασία είναι εφικτός με την εξίσωση του van't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_r^\circ}{R \cdot T^2}$$

Έτσι σε δύο θερμοκρασίες T_1 και T_2 με ΔH_r° σε θερμίδες,

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \log K_1 - \log K_2 = \frac{\Delta H_r^\circ}{2.303 R} * \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad \text{ή}$$

$$\log K_2 = \log K_1 - \frac{\Delta H_r^\circ}{2.303 R} * \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

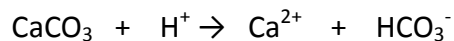
όπου ΔH_r° είναι η πρότυπη μερική γραμμομοριακή ενθαλπία, και R είναι η σταθερά αερίων (=1.98 cal/degree/mol).

Αν $T_1 = 25^\circ\text{C}$ ή 298,15 K και ΔH_r° είναι σε kcal, τότε

$$\log K_2 = \log K_1 - \Delta H_r^\circ (\text{kcal}) \left[\frac{219.3}{T_2} - 0.7355 \right]$$

Παράδειγμα:

Υπολογίζοντας την σταθερά ισορροπίας για την αντίδραση στους 25°C και στους 15°C



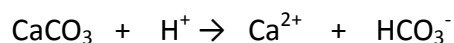
$$\Delta G_f^\circ : \quad -269.78 \quad 0 \quad -132.18 \quad -140.31$$

$$\Delta G_f^\circ = (-132.18 + (-140.31)) - (-269.78 + 0) = -2.71 \text{ kcal/mol}$$

$$\log K = \frac{2.71}{1.364} = 1.99 \text{ στους } 25^\circ \text{C}$$

Υπολογισμός K στους 15 °C :

Ενθαλπία αντίδρασης



$$\Delta H_f^\circ \quad -288.45 \quad 0 \quad -165.18 \quad -288.45$$

$$\Delta H_r^\circ = -129.77 + (-165.18) - (-288.45) = -6.5 \text{ kcal/mol}$$

Στους T = 15 °C ή 288.15 K

$$\log K_2 = \log K_1 - \Delta H_r^\circ (\text{kcal}) \left[\frac{219.3}{T_2} - 0.7355 \right]$$

$$\log K_2 = 1.99 - 6.5 \left[\frac{219.3}{288.15} - 0.7355 \right] = 1.99 + 0.166 = 2.15$$

➤ Εμπειρική μέθοδος

Αν διάφορες σταθερές ισορροπίας είναι γνωστές σε διαφορετικές θερμοκρασίες, τότε οι συντελεστές της παρακάτω εξίσωσης μπορούν να υπολογιστούν χρησιμοποιώντας:

$$\log K = A + BT + \frac{C}{T} + D * \log T$$

όπου A, B, C και D είναι σταθερές.

Παράδειγμα:

Για την αντίδραση $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$, μία εμπειρική εξίσωση είναι

$$\log K = 5.388 - 0.02199 * T - \frac{2730.7}{T}$$

όπου T είναι σε Kelvin

Λαμβάνοντας υπόψιν ότι για την ελεύθερη ενέργεια ισχύει: $\log K_{25} = -10.3$

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση : Στους 25 °C (298 K) $\log K_{25} = -10.33$

Στους 15 °C (288 K) $\log K_{15} = -10.42$

2.6.4 Ενεργότητα (a)

Η θερμοδυναμική είναι επιστήμη που προβλέπει. Στην χημεία του νερού, βοηθάει στο να καθοριστεί αν ένα ορυκτό σε ένα διάλυμα, μπορεί να διαλυθεί ή να καθιζάνει. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις ιόντων, χρησιμοποιούνται οι συγκεντρώσεις στους υπολογισμούς. Ωστόσο, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση ιόντων σε ένα διάλυμα, τα ιόντα αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και δεν λειτουργούν πλέον σαν ξεχωριστά ιόντα. Έτσι, μόνο ένα μέρος των ιόντων πράγματι λειτουργεί με τον αναμενόμενο τρόπο. Αυτή η προβλέψιμη συγκέντρωση, ονομάζεται ενεργότητα.

➤ Συντελεστής Ενεργότητας (γ)

Στους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς, η συγκέντρωση ενός συστατικού συνήθως εκφράζεται σε μοριακότητα, m (προσέγγιση στα αραιά διαλύματα σε μοριακότητα, M). Αυτή η μοριακότητα χρησιμοποιείται στον υπολογισμό της ενεργής συγκέντρωσης ή ενεργότητας που χρησιμοποιείται στους περισσότερους υπολογισμούς. Η ενεργότητα είναι ένα μέτρο της συγκέντρωσης των ιόντων που είναι ικανά να αντιδρούν στο διάλυμα. Λαμβάνει υπόψη την επίδραση εκείνων των ιόντων που σχηματίζουν συμπλέγματα ή αλλιώς δεν είναι διαθέσιμα για την αντίδραση που εξετάζεται. Η ενεργότητα συχνά προσδιορίζεται υπολογίζοντας τον παράγοντα που ονομάζεται συντελεστής ενεργότητας, του οποίου οι τιμές κυμαίνονται ανάμεσα στο 0 και το 1 και όταν πολλαπλασιάζεται με την συγκέντρωση δίνει τη ενεργότητα. Έτσι, η ενεργότητα είναι ανάλογη της συγκέντρωσης:

Ενεργότητα = Συντελεστής ενεργότητας * Συγκέντρωση

Ή συμβολικά

$$a = \gamma * c$$

Όπου a είναι η ενεργότητα, γ είναι ο συντελεστής ενεργότητας και c είναι η συγκέντρωση.

Ο συντελεστής ενεργότητας ποικίλει ανάλογα με:

- a. Την ιοντική ισχύ του διαλύματος
- b. Το φορτίο του ιόντος
- c. Το μέγεθος του ιόντος
- d. Την θερμοκρασία

Σε άπειρη διάλυση το γ τείνει στο 1. Στην χημεία του νερού, ζητούμενο είναι ο υπολογισμός του γ το οποίο επιτυγχάνεται ως εξής:

➤ **Υπολογισμός του συντελεστή ενεργότητας**

Ιοντική Ισχύς (I)

Η ιοντική ισχύς ενός διαλύματος είναι μία εκτίμηση του αριθμού των συνολικών ιόντων στο διάλυμα. Μπορεί να υπολογιστεί όπως παρακάτω:

Ιονική δύναμη:

$$I = 0.5 * \sum (c_i * z_i^2), \text{ όπου}$$

c_i είναι η συγκέντρωση σε mol/l (M) ενός ιόντος i και

z_i είναι το φορτίο του ιόντος i

Ιονική Δύναμη (I)

Η ιονική δύναμη ενός διαλύματος είναι μία εκτίμηση του αριθμού των συνολικών ιόντων στο διάλυμα. Μπορεί να υπολογιστεί όπως δείχνεται παρακάτω:

$$\text{Ιονική δύναμη} = I = 0.5 * \sum (c_i * z_i^2), \text{ όπου}$$

c_i είναι η συγκέντρωση σε mol/l (M) ενός ιόντος i

z_i είναι το φορτίο του ιόντος i

- Εξίσωση του Debye-Huckel

Αυτή η εξίσωση χρησιμοποιείται όταν η ιονική δύναμη (I) < 1

$$\log \gamma = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_o \sqrt{I}}$$

- Επεκτεταμένη μορφή της εξίσωσης του Debye-Huckel

Αυτή η εξίσωση χρησιμοποιείται όταν $I > 0.1$ (Truesdell and Jones, 1974)

$$\log \gamma = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_o \sqrt{I}} + bI$$

- Εξίσωση του Davies

Αυτή η εξίσωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για $I > 0.5$. Αυτή η εξίσωση χρησιμοποιείται για πολλούς υπολογισμούς ιχνοστοιχείων όταν το a_o δεν είναι γνωστό.

$$\log \gamma = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I$$

a_o είναι θεωρητικά η ενυδατωμένη ακτίνα ενός συγκεκριμένου ιόντος

b είναι μια υπολογιστική τιμή που λαμβάνεται μόνο από τα κύρια ιόντα.

A και B είναι σταθερές που εξαρτώνται μόνο από την θερμοκρασία και πίεση και μπορούν να υπολογιστούν από την διηλεκτρική σταθερά του νερού και της θερμοκρασίας (Truesdell and Jones, 1974).

$$A = \frac{1.82483 * 10^6 * d^{0.5}}{(eT)^{3/2}} \text{ mol}^{-1/2} (10^3 \text{ g H}_2\text{O})^{1/2}$$

$$B = \frac{50.2916 * 10^8 * d^{0.5}}{(eT)^{\frac{1}{2}}} \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-\frac{1}{2}} (10^3 \text{ g H}_2\text{O})^{\frac{1}{2}}$$

όπου d = πυκνότητα του νερού

T = απόλυτη θερμοκρασία K

e = διηλεκτρική σταθερά του νερού (=78.25 στους 25°C)

ή

$$A = 0.48863 + T * 7.48 * 10^{-4} + T^2 * 3.85 * 10^{-6}$$

$$B = [0.32415 + T * 1.65 * 10^{-4} + T^2 * 2.00 * 10^{-7}] * 10^8$$

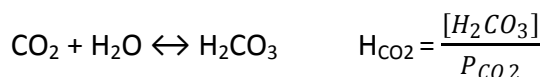
και T είναι σε βαθμούς C (Wigley, 1977).

Στους 20°C, $A = 0.5051$ και $B = 0.3275 * 10^8$

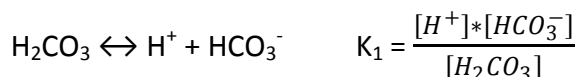
2.6.5 Ισορροπία ανθρακικού οξέος

Το σύστημα ανθρακικό μπορεί να περιγραφεί από πέντε εξισώσεις με πέντε αντίστοιχες σταθερές ισορροπίας. Οι [] συμβολίζουν ενεργότητες, παρόλο που χρησιμοποιούνται και οι συγκεντρώσεις κατά προσέγγιση.

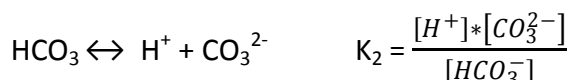
- Η σταθερά του Henry



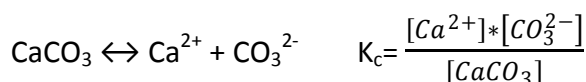
- Πρώτη σταθερά ιονισμού του ανθρακικού οξέος



- Δεύτερη σταθερά ιονισμού του ανθρακικού οξέος



- Το προϊόν διαλυτότητας του ανθρακίτη



- Η σταθερά ιονισμού του νερού



2.6.6 Δείκτης Κορεσμού Ορυκτών (SI)

Ένα από τα αντικείμενα των θερμοδυναμικών υπολογισμών είναι ο προσδιορισμός του βαθμού κορεσμού του διαλύματος σε σχέση με ένα συγκεκριμένο ορυκτό ή στερεό. Αυτό προσδιορίζεται συγκρίνοντας τη σταθερά ισορροπίας του ορυκτού στο διάλυμα με το γινόμενο των ενεργοτήτων των ιόντων στο διάλυμα.

$$\text{Δείκτης κορεσμού} = SI = \log \frac{IAP}{K_{sat}}$$

Όπου SI είναι ο δείκτης κορεσμού, K_{sat} είναι η σταθερά ισορροπίας όπου συνήθως ονομάζεται γινόμενο διαλυτότητας, και το IAP (ion activity product) είναι το γινόμενο των ενεργοτήτων των ιόντων του διαλύματος.

2.6.7 Γινόμενο Διαλυτότητας

Το γινόμενο διαλυτότητας είναι ένας ειδικός τύπος της σταθεράς ισορροπίας, το οποίο επιτρέπει την πρόβλεψη της συγκέντρωσης του ιόντος όταν ένα στερεό διαλύεται στο νερό.

Γενικά, αν $A_xB_y \leftrightarrow xA^+ + yB^-$

Η σταθερά ισορροπίας, εδώ ονομάζεται γινόμενο διαλυτότητας, είναι

$$K_{\text{sat}} = \frac{[A^+]^x [B^-]^y}{[A_xB_y]}$$

Από σύμβασης: η ενεργότητα ή συγκέντρωση των στερεών $A_xB_y = 1$.

Έτσι,

$$K_{\text{sat}} = [A^+]^x [B^-]^y$$

2.6.8 Γινόμενο Ιοντικής Ισχύος (IAP)

Τα βήματα που περιλαμβάνονται στον υπολογισμό του IAP είναι:

- Υπολογισμός της ιοντικής δύναμης.
- Υπολογισμός των συντελεστών ενεργότητας. Αρχικά, χωρίς τα συμπλέγματα.
- Υπολογισμός ενεργοτήτων, όπως, $[Ca^{2+}]$, $[SO_4^{2-}]$, $[CaSO_4^0]$.
- Επανάληψη στα βήματα a έως c μέχρι οι ενεργότητες να παραμείνουν ίδιες.

Η συνολική συγκέντρωση των διαλελυμένων ειδών περιλαμβάνει:

- Ελεύθερα ιόντα, για παράδειγμα, Ca^{2+} εκφράζεται σαν την ενεργότητα που απαιτεί τον υπολογισμό ενός συντελεστή ενεργότητας χρησιμοποιώντας την εξίσωση των Debye-Huckel ή του Davies, και
- Ζεύγη ιόντων, για παράδειγμα, $CaSO_4^0$ υπολογίζονται από σχέσεις όπως:

$$\frac{[CaSO_4^0]}{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]} = K_{CaSO_4^0}$$

- Οι συγκεντρώσεις υπολογίζονται χρησιμοποιώντας την ισορροπία μάζας του κάθε ιόντος.

Για παράδειγμα: $mCa(T) = mCa^{2+} + mCaSO_4^0 + mCaCO_3^0 + mCaHCO_3^+$
όπου, $mCa(T)$ είναι η μοριακότητα του συνόλου του Ca στο διάλυμα.

- d. Για όλα τα ιόντα, οι ταυτόχρονες εξισώσεις λύνονται με επαναληπτικές μεθόδους.

➤ Εκτίμηση Κορεσμού

Αν IAP είναι το γινόμενο ενεργότητας των ιόντων και K_{sat} είναι το γινόμενο διαλυτότητας, τότε:

- Αν $IAP > K_{sat}$ το διάλυμα είναι υπερκορεσμένο οπότε μπορεί να λάβει χώρα κατακρήμνιση
- Αν $IAP = K_{sat}$ το διάλυμα είναι κορεσμένο και σε ισορροπία
- Αν $IAP < K_{sat}$ το διάλυμα είναι υποκορεσμένο και η στερεή φάση διαλύεται.

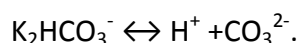
2.6.9 Συντελεστής LANGEIER

Ο συντελεστής Langelier είναι ο συντελεστής κορεσμού (SI) για τον ασβεστίτη και συνήθως υπολογίζεται με διαφορετικό τρόπο:

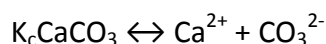
$$\text{Συντελεστής Langelier (LI)} = pH_a - pH_s$$

Όπου pH_a είναι το πραγματικό pH του διαλύματος και pH_s είναι το pH του ίδιου διαλύματος που θα ήταν κορεσμένο με ασβεστίτη, δηλαδή, θα ήταν σε ισορροπία με τον ασβεστίτη (όταν $IAP = K_{sat}$ για τον ασβεστίτη). Αυτό συνήθως υπολογίζεται από τις συγκεντρώσεις των HCO_3^- και Ca^{2+} σε διάφορα βήματα.

- Υπολογισμός των συντελεστών ενεργότητας για HCO_3^- και Ca^{2+} .
- Υπολογισμός της συγκέντρωσης της ανθρακικής ρίζας από το όξινο ανθρακικό και το pH χρησιμοποιώντας την σταθερά διάσπασης της αντίδρασης:



- Υπολογισμός του γινόμενου διαλυτότητας του ασβεστίτη.



Αυτές οι τιμές εξαρτώνται από την θερμοκρασία, έτσι πρέπει να χρησιμοποιηθεί η κατάλληλη σταθερά ισορροπίας. Οι Ball, Nordstrom και Zachmann (1987) έδωσαν εξισώσεις παλινδρόμησης βασισμένες στην θερμοκρασία σε Kelvin από τις οποίες οι τιμές μπορούν να υπολογιστούν.

$$\log K_2 = -107.8871 - 0.03252849 * T + \frac{5151.79}{T} + 38.92561 * \log_{10} T - \frac{563713.9}{T^2}$$

$$\log K_c = -171.9065 - 0.077993 * T + \frac{2839.319}{T} + 71.595 * \log_{10} T$$

Ως $K_c = [Ca^{2+}] * [CO_3^{2-}]$ σε κορεσμό και $[CO_3^{2-}] = K_2 * [HCO_3^-]/[H^+]$ με αντικατάσταση του $[CO_3^{2-}]$, τότε $K_c = [Ca^{2+}] * K_2 * [HCO_3^-]/[H^+]$, παίρνοντας \log_{10} , τότε

$-\log [H^+] = pH_s = \log K_c - \log K_2 - \log [Ca^{2+}] - \log [HCO_3^-]$ μετατρέποντας τις συγκεντρώσεις σε ενεργότητες με την σχέση $a = \gamma * c$

$$pH_s = \log K_c - \log K_2 - \log \gamma_{(Ca^{2+})} - \log [Ca^{2+}] - \log \gamma_{(HCO_3^-)} - \log [HCO_3^-]$$

Αν IAP δεν είναι ίσο με το K_{sat} για τον ασβεστίτη (K_c), τότε ο δείκτης κορεσμού μπορεί να υπολογιστεί με τον ίδιο τρόπο όπως το pH_s που υπολογίζεται παρακάτω.

$$\log [CO_3^{2-}] = K_2 + \log [HCO_3^-] - \log [H^+] \quad \text{ή}$$

$$pH_a = \log [CO_3^{2-}] - \log K_2 - \log [HCO_3^-]$$

μετατρέποντας σε ενεργότητες

$$pH_a = \log \gamma(CO_3^{2-}) + \log [CO_3^{2-}] - \log K_2 - \log \gamma(HCO_3^-) - \log [HCO_3^-]$$

$$pH_a - \log \gamma(CO_3^{2-}) + \log [CO_3^{2-}] = -\log K_2 - \log \gamma(HCO_3^-) - \log [HCO_3^-]$$

αντικαθιστώντας στην εξίσωση

$$pH_s = \log K_c - \log \gamma_{(Ca^{2+})} - \log [Ca^{2+}] - \log K_2 - \log \gamma_{(CO_3^{2-})} - \log [CO_3^{2-}]$$

τα αποτελέσματα

$$pH_a - pH_s = -\log K_c + \log \gamma_{(Ca^{2+})} + \log [Ca^{2+}] + \log \gamma_{(CO_3^{2-})} + \log [CO_3^{2-}]$$

$$= \log \gamma_{(Ca^{2+})} + \log [Ca^{2+}] + \log \gamma_{(CO_3^{2-})} + \log [CO_3^{2-}] - \log K_c$$

Έτσι $SI = \log IAP/K_{sat} = pH_a - pH_s$, ο οποίος είναι απόλυτα όμοιος με τον συντελεστή

Langelier. Έτσι $SI = \text{Συντελεστή Langelier} = pH_a - pH_s (= pH_{\text{πραγματικό}} - pH_{\text{με κορεσμό}})$

Ο συντελεστής Langelier χρησιμοποιείται εκτενώς σε μελέτες διάβρωσης. Διαλύματα υπερκορεσμένα σε ασβεστίτη, ή με ένα θετικό συντελεστή Langelier, είναι πιθανώς να δώσουν ίζημα ασβεστίτη. Ως αποτέλεσμα αυτού, το νερό είναι λιγότερο πιθανόν να οξειδώσει τους μεταλλικούς αγωγούς τους οποίους διασχίζει.

2.7 Γεωθερμομετρία ρευστών

Οι χημικές αναλύσεις των γεωθερμικών ρευστών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να την εκτίμηση της θερμοκρασίας του υπόγειου ταμιευτήρα, μέσω των γεωθερμομέτρων. Είναι επίσης, χρήσιμα για την εκτίμηση νέων πεδίων καθώς και για την παρακολούθηση των υδρογεωλογικών χαρακτηριστικών γεωθερμικών συστημάτων που βρίσκονται υπό αξιοποίηση. Υπάρχουν γεωθερμόμετρα που βασίζονται στην διαλυτότητα των ορυκτών, γεωθερμόμετρα αερίου, γεωθερμόμετρα ισοτόπων και γεωθερμόμετρα που βασίζονται σε αντιδράσεις στοιχείων (γεωθερμόμετρα αλκαλίων). Τα γεωθερμόμετρα αλκαλίων βασίζονται στην ισορροπία ρευστών – ορυκτών, η οποία εξαρτάται από την θερμοκρασία, και η επιτυχής εφαρμογή τους προϋποθέτει 5 συνθήκες (Fournier 1977, Truesdell 1976)

A) Η συγκέντρωση των στοιχείων που χρησιμοποιούνται στο γεωθερμόμετρο ελέγχεται μόνο από την εξαρτώμενη από την θερμοκρασία αντίδραση ορυκτού – ρευστού.

B) Υπάρχει αφθονία των ορυκτών και/ή των διαλυμένων ουσιών στον ταμιευτήρα ώστε η αντίδραση να γίνει αμέσως.

Γ) Η αντίδραση οδηγεί σε ισορροπία μέσα στον ταμιευτήρα.

Δ) Δεν γίνονται αντιδράσεις στην επιφάνεια, εφόσον το νερό έχει ανέλθει ταχύτατα μετά την πραγματοποίηση της ισορροπίας στον ταμιευτήρα.

Ε) Δεν γίνεται ανάμειξη ή διάλυση του αρχικού ρευστού.

Δεν προσφέρονται όλες οι πηγές για γεωθερμομετρία. Τα πιο αξιόπιστα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε νερά, τα οποία ανέβηκαν στην επιφάνεια πολύ γρήγορα και δεν αντέδρασαν με τα πετρώματα κατά την άνοδό τους. Τέτοια νερά είναι τα θερμά νερά με υψηλή συγκέντρωση σε χλωριόντα. Αντίθετα, επιφανειακά όξινα νερά είναι ακατάλληλα για γεωθερμομετρία αφού η σύστασή τους είναι αποτέλεσμα αντιδράσεων ρευστού – πετρωμάτων και δεν αντιστοιχεί στην σύσταση

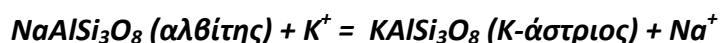
του ρευστού που βρίσκεται στον ταμιευτήρα. Νερά θερμά, πλούσια σε όξινα ανθρακικά ιόντα, με μεγάλη περιεκτικότητα σε χλωριόντα δεν χρησιμοποιούνται πολύ συχνά (Nicholson, 1993).

Τα γεωθερμόμετρα «καταγράφουν» την θερμοκρασία της τελευταίας ισορροπίας (που μπορεί να μην είναι απαραίτητα αυτή του ταμιευτήρα).

Τα γεωθερμόμετρα πυριτίου βασίζονται στις απόλυτες συγκεντρώσεις και όχι στους λόγους συγκέντρωσης και έτσι επηρεάζονται από βρασμούς και διαλύσεις περισσότερο από τα αλκαλικά γεωθερμόμετρα (από Παπαδάκης, 2004).

➤ Γεωθερμόμετρο Na/K

Η εξαρτώμενη από την θερμοκρασία ιοντοανταλλαγή που γίνεται μεταξύ αυτών των στοιχείων έχει ως εξής:



$$K_{eq} = [\text{Na}^+] / [\text{K}^+]$$

Η δραστηριότητα των ιόντων υδρογόνου (pH) ελέγχεται από αντιδράσεις υδρόλυσης, όπως:



$$K_{eq} = [\text{K}^+] / [\text{H}^+]$$

όπου K_{eq} = σταθερά ισορροπίας

και οι αγκύλες δείχνουν τις ενεργότητες των διαλυμένων ειδών, (ενεργότητα είναι η συγκέντρωση για τις καθαρές στερεές φάσεις)

Γεωθερμόμετρα	Εξισώσεις	Αναφορές
Na-K	$T^{\circ}\text{C} = \left[\frac{855.6}{(0.857 + \log(\frac{Na}{K}))} \right] - 273.15$	Truesdell (1976)
Na-K	$T^{\circ}\text{C} = \left[\frac{833}{(0.780 + \log(\frac{Na}{K}))} \right] - 273.15$	Tonani (1980)
Na-K	$T^{\circ}\text{C} = \left[\frac{933}{(0.993 + \log(\frac{Na}{K}))} \right] - 273.15$ (25-250 °C)	Arnorsson (1983)
Na-K	$T^{\circ}\text{C} = \left[\frac{1319}{(1.699 + \log(\frac{Na}{K}))} \right] - 273.15$ (250-350 °C)	Arnorsson (1983)
Na-K	$T^{\circ}\text{C} = \left[\frac{1217}{(1.483 + \log(\frac{Na}{K}))} \right] - 273.15$	Fournier (1979)
Na-K	$T^{\circ}\text{C} = \left[\frac{1178}{(1.470 + \log(\frac{Na}{K}))} \right] - 273.15$	Nieva and Nieva (1987)
Na-K	$T^{\circ}\text{C} = \left[\frac{1390}{(1.750 + \log(\frac{Na}{K}))} \right] - 273.15$	Giggenbach (1988)

Πίνακας 2.3: Πίνακας εξισώσεων γεωθερμομέτρων Na-K.

Πειραματικές εφαρμογές των παραπάνω εξισώσεων έδειξαν πως είναι αξιόπιστες για θερμοκρασίες 180–350°C, ενώ δεν δίνουν σωστά αποτελέσματα για θερμοκρασίες κάτω από 120°C. Σε τέτοιες θερμοκρασίες οι συγκεντρώσεις των Na^+ και K^+ επηρεάζονται από άλλα ορυκτά, όπως είναι οι άργιλοι, και δεν ελέγχονται μόνο από την ιοντοανταλλαγή των αστρίων. Παρότι έχουν προταθεί πολλές εξισώσεις (Πίνακας 4.3), όλες δίνουν το ίδιο αποτέλεσμα πάνω από 300°C, ενώ κάτω από αυτή την θερμοκρασία μόνο οι εξισώσεις των Fournier (1976) και Giggenbach (1988) δίνουν σημαντικά διαφορετική (υψηλότερη) θερμοκρασία σε σχέση με τις άλλες εξισώσεις (Nicholson, 1993).

➤ Γεωθερμόμετρο Na/K/Ca

Διαπιστώθηκε ότι το γεωθερμόμετρο **Na/K** υπολόγιζε θερμοκρασίες υψηλές σε πεδία με χαμηλή θερμοκρασία όταν χρησιμοποιούταν σε νερά με υψηλή

συγκέντρωση σε Ca^{2+} . Ο λόγος που συνέβαινε αυτό ήταν ότι κάτω από αυτές τις συνθήκες τα στοιχεία Ca^{2+} , Na^+ και K^+ ανταγωνίζονταν στην ιοντοανταλλαγή με πυριτικά ορυκτά, με αποτέλεσμα να ανατρέπεται η ισορροπία $\text{Na} - \text{K} - \text{άστριοι}$ που συζητήθηκε παραπάνω. Για το λόγο αυτό, οι Fournier και Truesdell (1973) δημιούργησαν το εμπειρικό γεωθερμόμετρο **Na-K-Ca** που πρότειναν να χρησιμοποιείται αντί του γεωθερμόμετρου Na-K, όταν ισχύει η σχέση: $\frac{\chi_{\text{Ca}}}{\text{Na}} > 0$ (οι συγκεντρώσεις σε mol/kg). Κατά την διατύπωση της παραπάνω σχέσης οι Fournier και Truesdell υπέθεσαν ότι:

1. Υπάρχει περίσσεια πυριτίου.
2. Το αργίλιο είναι προφυλαγμένο στην στερεά φάση.
3. Δεν παρατηρείται αλλαγή στο pH.

Γεωθερμόμετρο	Εξίσωση	Αναφορά
Na-K-Ca	$T^{\circ}\text{C} = \left[\frac{1647}{\log\left(\frac{\text{Na}}{\text{K}}\right)} + \beta \left(\log\left(\frac{\chi_{\text{Ca}}}{\text{Na}}\right) + 2.06 \right) + 2.47 \right] - 273.15$	Fournier and Truesdell (1973)
	<ul style="list-style-type: none"> • Αν $\left[\log\left(\frac{\chi_{\text{Ca}}}{\text{Na}}\right) + 2.06 \right] < 0$, χρησιμοποιείται $\beta=1/3$ και υπολογίζει $T^{\circ}\text{C}$ • Αν $\left[\log\left(\frac{\chi_{\text{Ca}}}{\text{Na}}\right) + 2.06 \right] > 0$, χρησιμοποιείται $\beta=4/3$ και υπολογίζει $T^{\circ}\text{C}$ 	

Πίνακας 2.4: Πίνακας εξίσωσης γεωθερμόμετρου Na-K-Ca.

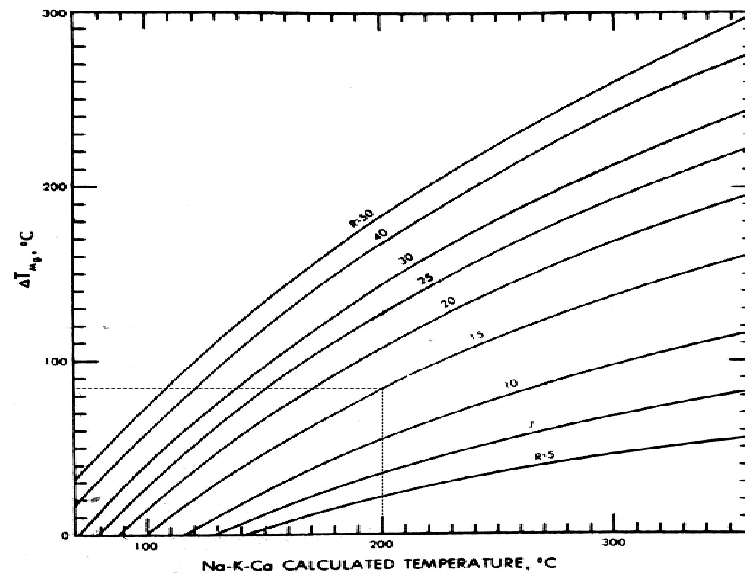
Σύμφωνα με την παραπάνω σχέση, υπολογίζεται την θερμοκρασία με $\beta = 4/3$. Αν πάρουμε $T < 100^{\circ}\text{C}$, χρησιμοποιείται αυτήν την θερμοκρασία. Αν πάρουμε $T > 100^{\circ}\text{C}$ ή ο λογάριθμος βγει αρνητικός, τότε βάζουμε $\beta = 1/3$ και υπολογίζουμε ξανά τη θερμοκρασία.

Το γεωθερμόμετρο Na-K-Ca (Fournier, Truesdell, 1973) είναι το πιο κατάλληλο για χαμηλής ενθαλπίας νερά, με την προϋπόθεση ότι δεν υπάρχει ανάμιξη γλυκού με θαλασσινό νερό. Στην περίπτωση ανάμιξης, θα πρέπει να γίνει διόρθωση Mg^{2+} :

- Αν $T_{Na-K-Ca}$ είναι $< 70^{\circ}C$ δεν απαιτείται διόρθωση.

➤ Υπολογίζεται το R, χρησιμοποιώντας ισοδύναμα (meq/L) όπου (σχήμα 4.3):

$$R = \frac{Mg}{Mg + Ca + K} \cdot 100$$



Σχήμα 2.3: Υπολογισμός του R για το γεωθερμόμετρο Na-K-Ca.

- Αν $R > 50$ τότε το νερό προέρχεται από σχετικά δροσερές συνθήκες ισορροπίας με θερμοκρασίες περίπου ίσες με τη μετρούμενη, ανεξάρτητα από την υψηλή $T_{Na-K-Ca}$.
- Αν $T_{Na-K-Ca} > 70^{\circ}C$ και $R < 50$, χρησιμοποιείται το R για τον προσδιορισμό του ΔT_{Mg} (Fournier 1979), το οποίο ΔT_{Mg} αφαιρείται από το $T_{Na-K-Ca}$ για να ανακτηθεί η σωστή θερμοκρασία του θερμομέτρου.

Για $5 < R < 50$, $\Delta T_{Mg} = 10.66 - 4.7415 \log R + 325.87(\log R)^2 - 1.032 \times 10^5 (\log R)^2 / T - 1.968 \times 10^7 (\log R)^3 / T^2$

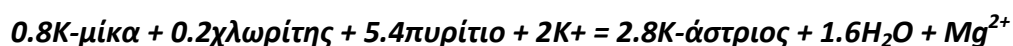
Για $1.5 < R < 50$, $\Delta T_{Mg} = -1.03 + 59.971(\log R) + 145.05(\log R)^2 - 36711(\log R)^2 / T - 1.67 \times 10^7 (\log R) / T^2$

T: είναι η Θερμοκρασία του γεωθερμόμετρου Na-K-Ca σε K (Kelvin)

Σε περίπτωση που η σχέση ΔT_{Mg} βγει αρνητική ή το R είναι μικρότερο από 0.5, δεν πραγματοποιείται διόρθωση.

➤ **Γεωθερμόμετρο K/Mg**

Η συγκέντρωση του Mg^{2+} μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Συνεπώς, νερά με υψηλή συγκέντρωση σε Mg^{2+} θα βρίσκονται σε ισορροπία σε συστήματα «νερό-πέτρωμα» χαμηλής θερμοκρασίας, πιθανόν κοντά στην επιφάνεια του εδάφους. Το γεωθερμόμετρο **K/Mg** παρουσιάστηκε για πρώτη φορά το 1983 και έπειτα μελετήθηκε το 1988 από τον Giggenbach. Εφαρμόστηκε αρχικά σε νερά χαμηλής ενθαλπίας (120-140°C), όπου δεν είχε επέλθει ισορροπία με τους αλκαλικούς άστριους, και επομένως δεν μπορούσαν να εφαρμοστούν τα γεωθερμόμετρα **Na/K** και **Na-K-Ca**. Παρόλα αυτά, τα νερά είχαν έρθει σε ισορροπία με K-Mg-ούχα αργιλικά ορυκτά, επιτρέποντάς τα να χρησιμοποιηθούν στην γεωθερμομετρία. Το γεωθερμόμετρο **K/Mg** «λειτουργεί» σε θερμοκρασίες 50-300°C, και χρησιμοποιείται σε συστήματα, όπου δεν έχει επέλθει πλήρης ισορροπία μεταξύ του ρευστού και των πετρωμάτων του ταμιευτήρα (Nickolson, 1993).



Γεωθερμόμετρο	Εξίσωση	Αναφορά
K-Mg	$T^{\circ}C = \frac{4410}{\log\left(\frac{K}{\sqrt{Mg}}\right) + 14} - 273$	Giggenbach (1988)

Πίνακας 2.5: Πίνακας εξίσωσης γεωθερμόμετρου K-Mg.

όπου K, Mg οι συγκεντρώσεις σε mg/kg

➤ **Γεωθερμόμετρο πυριτίου**

Το γεωθερμόμετρο πυριτίου βασίζεται σε πειραματικά προσδιορισμένες διακυμάνσεις στην διαλυτότητα των διαφορετικών ειδών SiO_2 σε νερό, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πίεσης.

Η βασική αντίδραση για διάλυση του πυριτίου είναι:



Το γεωθερμόμετρο χαλαζία είναι το καλύτερο για συνθήκες ταμιευτήρα >150°C. Κάτω από αυτή τη θερμοκρασία πιθανότατα ο χαλκηδόνιος και όχι ο χαλαζίας ελέγχει το διαλυμένο περιεχόμενο του διοξειδίου του πυριτίου.

Κύρια γεωθερμόμετρα του διοξειδίου του πυριτίου(πίνακας 4.4):

1. Γεωθερμόμετρο χαλαζία με μέγιστη απώλεια ατμού (25-250°C) , το οποίο εφαρμόζεται κυρίως σε πηγές και πηγάδια ρευστού χωρισμένα από ατμοσφαιρική πίεση.

$$T^{\circ}\text{C} = \frac{1522}{5.75 - \log(\text{SiO}_2)} - 273,15 \text{ (Fournier 1977)}$$

2. Γεωθερμόμετρο χαλαζία χωρίς απώλεια ατμού (25-250°C) , που εφαρμόζεται κυρίως σε δείγματα γεωτρήσεων

$$T^{\circ}\text{C} = \frac{1309}{5.19 - \log(\text{SiO}_2)} - 273,15 \text{ (Fournier 1977)}$$

3. Εάν το γεωθερμόμετρο χαλαζία, άλλων γεωθερμομέτρων, δείχνουν θερμοκρασία 120-180°C είναι πιθανό ότι χαλκηδόνιος μπορεί να ελέγχει τη διαλυτότητα του πυριτίου. Υπό αυτές τις συνθήκες, ελέγχεται το γεωθερμόμετρο χαλκηδόνιου.

$$T^{\circ}\text{C} = \frac{1112}{4.91 - \log(\text{SiO}_2)} - 273,15 \text{ (Arnorsson 1983)}$$

4. Εάν το γεωθερμόμετρο του χαλκηδόνιου δίνει θερμοκρασίες 100-120°C, μπορεί να αντιπροσωπεύει την πραγματική θερμοκρασία του ταμιευτήρα. Ωστόσο, αν η υπολογιζόμενη θερμοκρασία είναι κάτω από 100°C, το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου μπορεί να ελέγχει τη διαλυτότητα. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε συστήματα με πυριτικά πετρώματα, η αφθονία του ηφαιστειακού γυαλιού μπορεί να επιτρέψει τον κορεσμό ενός ρευστού σε σχέση με το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου.

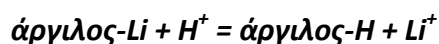
$$T^{\circ}\text{C} = \frac{731}{4.52 - \log(\text{SiO}_2)} - 273,15 \text{ (Fournier 1977)}$$

Γεωθερμόμετρα	Εξισώσεις	Αναφορές
Χαλαζίας- χωρίς απώλεια ατμού	$T = \frac{1309}{(5.19 - \log C)} - 273.15$	Fournier (1977)
Χαλαζίας- με μέγιστη απώλεια ατμού στους 100 °C	$T = \frac{1522}{5.75 - \log C} - 273.15$	Fournier (1977)
Χαλαζίας	$T = 42.198 + 0.28831C - 3.6686 \times 10^{-4} C^2 + 3.1665 \times 10^{-7} C^3 + 77.034 \log C$	Fournier και Potter (1982)
Χαλαζίας	$T = 53.500 + 0.11236C - 0.5559 \times 10^{-4} C^2 + 0.1772 \times 10^{-7} C^3 + 88.390 \log C$	Arnorsson (1985) βασισμένο στην Fournier και Potter (1982)
Χαλκηδόνιο	$T = \frac{1032}{(4.69 - \log C)} - 273.15$	Fournier (1977)
Χαλκηδόνιο	$T = \frac{1112}{(4.91 - \log C)} - 273.15$	Arnorsson (1983)
Άλφα-χρυστοβαλίτης	$T = \frac{1000}{(4.78 - \log C)} - 273.15$	Fournier (1977)
Οπάλιος-CT (Βήτα-χρυστοβαλίτης)	$T = \frac{781}{(4.51 - \log C)} - 273.15$	Fournier (1977)
Άμορφο πυρίτιο	$T = \frac{731}{(4.52 - \log C)} - 273.15$	Fournier (1977)

Πίνακας 2.6: Πίνακας εξισώσεων γεωθερμομέτρων χαλαζία

➤ Γεωθερμόμετρο Na-Li

Η θεωρία πίσω από αυτό το γεωθερμόμετρο βασίζεται στην θερμοκρασία της παρακάτω αντίδρασης:



Στην πραγματικότητα, η ισορροπία πιθανώς βασίζεται σε αντιδράσεις ανταλλαγής κατιόντων με άργιλο και ζεόλιθο παρά το σχηματισμό φάσεων από ορυκτά. Η αναλογία πιστεύεται ότι είναι σταθερή καθώς το νερό ανεβαίνει από τον ταμιευτήρα στην επιφάνεια. Ωστόσο, ορισμένο λίθιο μπορεί να χαθεί από το διάλυμα στα αλλοιωμένα ορυκτά κατά τη διάρκεια της ψύξης.

$$T^{\circ}\text{C} = \frac{1195}{0.130 - \log(m_{\text{Na}}/m_{\text{Li}})} - 273,15 \text{ (Fouillac 1981)}$$

Ισχύει για συγκεντρώσεις $\text{Cl}^- > 0,3 \text{ mol/kg}$.

$$T^{\circ}\text{C} = \frac{1000}{0.389 - \log(m_{\text{Na}}/m_{\text{Li}})} - 273,15 \text{ (Fouillac 1981)}$$

Ισχύει για συγκεντρώσεις $\text{Cl}^- < 0,3 \text{ mol/kg}$

Κεφάλαιο 3: Δείγματα και Χημικές αναλύσεις

Σε αυτό το κεφάλαιο αναφέρονται οι διαδικασίες δειγματοληψίας που εκτελέστηκαν σε κάθε περιοχή μελέτης, τα δεδομένα που συλλέχθηκαν στο πεδίο όπως ημερομηνία δειγματοληψίας, θερμοκρασία, pH, Eh, ηλεκτρική αγωγιμότητα και οι χημικές αναλύσεις των συστάσεων των νερών τόσο σε κύρια ιόντα όσο και σε ιχνοστοιχεία.

3.1 Δείγματα από την περιοχή μελέτης, Μεσσαρά

Επτά (7) δείγματα νερού συλλέχτηκαν από ίσο αριθμό των γεωτρήσεων κατά την υγρή περίοδο (Ιούνιος-Ιούλιος) του 2016. Τα δείγματα συλλέχτηκαν από τα ακόλουθα χωριά: Πλάτανος (2 δείγματα), Περί (3 δείγματα) και Μελιδοχώρι (2 δείγματα).

Η θερμοκρασία (T_w), η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα (E.C.), και pH των δειγμάτων νερού είχαν μετρηθεί «επί τόπου» με φορητά όργανα. Τα δείγματα είχαν φιλτραριστεί με φίλτρα πορώδους $0.45 \mu\text{m}$ και αποθηκευτεί σε υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιου μπουκάλια (HDPE). Τα παραπάνω χαρακτηριστικά παρατίθενται στον πίνακα 3.1.

Τα κλάσματα αναλύσεων των κύριων και ιχνών μετάλλων διατηρηθήκαν με οξείδωση HNO_3 (2% τελική συγκέντρωση) Η ανάλυση των μακρό-στοιχείων (K, Mg, Ca) και των μικρό-στοιχείων (B, Cu, Zn, Cr, Ni) διεξήχθη με φασματοσκοπία επαγωγής συζευγμένης μάζας πλάσματος. (ICPMS 7500cx με Autosampler Series 3000, ταυτόχρονα με Agilent Technologies (Santa Clara, USA)).

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων παρατίθενται στον πίνακα 3.2.

Station ID	X coordinate	Y coordinate	Elevation	Sampling Date	Temperature Tw	pH (field)	Eh	El. Cond.	Meas. Hardness
	m	m	m(asl)		°C		mV	uS/cm	mg/L
Mel1-3	599637	3885549	497	29/6/2016	25,5	7,86	206,5	706	23,14
Mel2-3	599663	3885318	423	29/6/2016	25,6	7,64	216,3	923	21,36
Peri1-3	582036	3875832	85	29/6/2016	23,9	7,64	267,7	1205	28,5
Peri2-3	582412	3875507	91	29/6/2016	29,3	7,57	267,4	2016	27,6
Peri3-3	582036	3875832	85	29/6/2016	24,1	7,58	264,1	1097	24,9
Plat1-3	582585	3874409	120	29/6/2016	29,9	8,05	185,4	2143	24
Plat2-3	582659	3874137	113	29/6/2016	25	8,25	183,7	656	16

Πίνακας 3.1. Πίνακας επιτόπιων μετρήσεων χαρακτηριστικών παραμέτρων για τα δειγμάτων νερού της περιοχής μελέτης, Μεσσαρά.

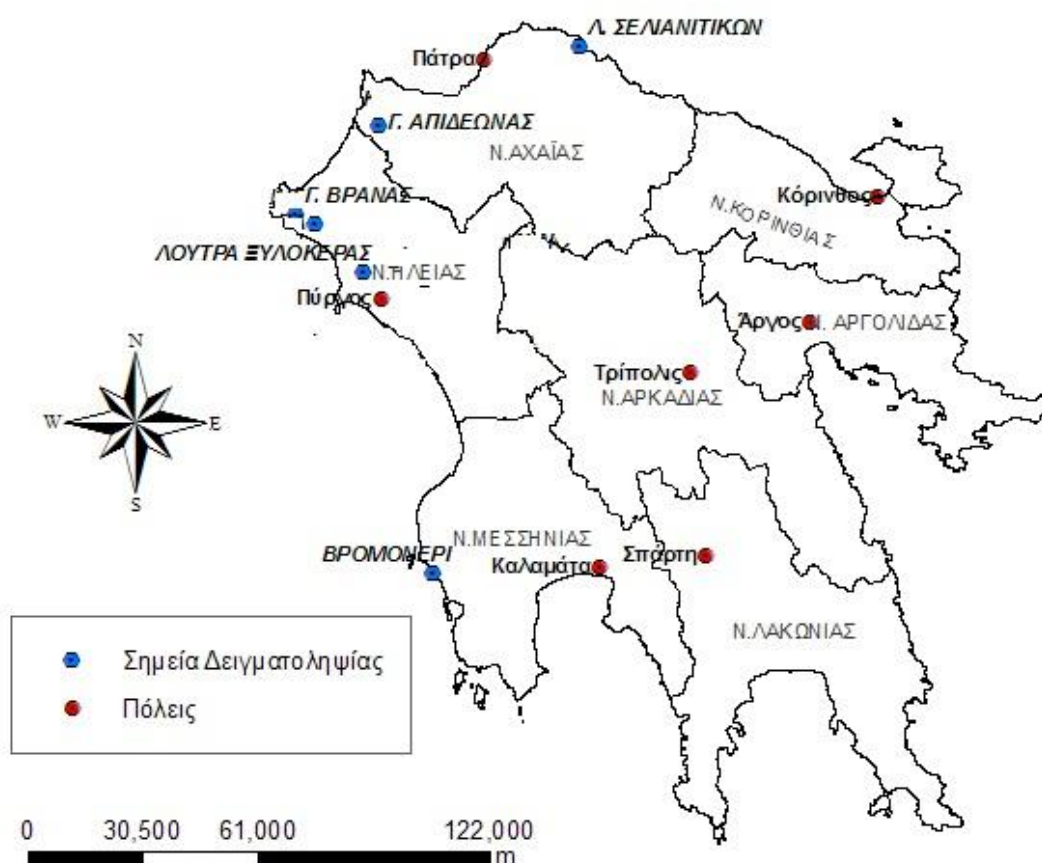
Station ID	Ca	Mg	Na	K	Cl	HCO3	SO4	F	NO2	NO3	B	Ba	Fe_tot	Li	Mn_tot	SiO2	Sr	U_tot	Zn
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/L	mg/l	mg/L	mg/l	mg/l	ug/l	ug/l
Mel 1-3	25,3	8,29	4,11	0,41	52,5	283,4	120,8	1,7		0,3	0,00311	0,06306		0,00239		2,9532	6,733	0,02142	
Mel 2-3	29,84	9,5	4,69	0,28	67,5	261,6	216,52	1,8		0,4	0,00369	0,05972	0,00207	0,00315		2,6536	6,408	0,02155	
Peri 1-3	150,3	30,2	25,64	1,89	163,6	348,8	148,8	0,78		9	0,02234	0,07809	0,1219	0,00736	0,00612	16,371	0,4761	0,00162	0,04863
Peri 2-3	92,89	32,87	46,61	2,84	333	337,9	554,35	3,8		0,58	0,02448	0,0303	0,1432	0,00817	0,0042	6,9122	14,48	0,00204	0,0078
Peri 3-3	77,63	13,37	11,52	1,12	146,8	305,2	141,8	0,66	0,04	8,07	0,00923	0,064	0,1247	0,00393	0,00569	6,9336	0,5191	0,00207	0,0347
Plat 1-3	70,75	23,29	33,32	2,07	357,3	294,3	588,7	4,06			0,01575	0,01699	0,162	0,00575	0,00284	4,6652	10,97	0,00008	
Plat 2-3	10,31	9,75	5,67	1,52	101,5	196,2	78	0,72		0,05	0,00523	0,04682		0,00299	0,01471	7,2118	0,5838	0,00006	

Πίνακας 3.2: Χημικές αναλύσεις στοιχείων δειγμάτων νερού της περιοχής μελέτης, Μεσσαρά

3.2 Δείγματα από την περιοχή μελέτης, Δυτική Πελοπόννησος

Η δειγματοληψία έλαβε χώρα το Μάιο του 2007 (Στρατικόπουλος 2007). Συνολικά ελήφθησαν 14 δείγματα νερού πηγών και γεωτρήσεων. Κατά τη δειγματοληψία τηρήθηκαν οι ασφαλείς κανόνες δειγματοληψίας. Οι θέσεις των γεωτρήσεων που πάρθηκαν τα δείγματα απεικονίζονται στο σχήμα εικόνας 5.1.

Τα αποτελέσματα των επιτόπιων μετρήσεων και των χημικών αναλύσεων παρατίθενται στους πίνακες 3.3 και 3.4, αντίστοιχα.



Σχήμα 3.1 : Χάρτης Πελοποννήσου με τα σημεία δειγματοληψίας (από Στρατικόπουλος 2007) .

Station ID	Sampling Date	Temperature Tw	pH (field)	Eh	El. Cond.
		°C		mV	uS/cm
Loutra ksylokeras	05/2007	19.3	7.02	-21	788
Pournari	05/2007	17	7.24	-163	732
Seliniatika baths	05/2007	18.3	7.26	-195	799
Vranas Fountain	05/2007	18.9	7.18	-35	685
Vromoneri	05/2007	20.7	6.84	-101	505
Apideonas	05/2007	19.8	7.26	-195	799

Πίνακας 3.3. Πίνακας επιτόπιων μετρήσεων παραμέτρων δειγμάτων νερού των περιοχών μελέτης, Δυτικής Πελοποννήσου.

Station ID	Ca	Mg	Na	K	Cl	HCO ₃	SO ₄ ⁻²	NO ₂ ⁻	NO ₃	Ba	NH ₄	Fe	Li	Mn	Ni	SiO ₂	Sr	U	Zn
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/L	mg/l	mg/L	ug/L	mg/l	mg/l	ug/l	ug/l
Loutra ksylokeras	234	21,42	56,4	2,51	139	384,3	294	1,622	8	0,042	0,573	0,108	0,006	0,169	0,006	1702	0,305	0,662	12,231
Pournari	136	21,42	27,5	2,21	35,9	348,92	133,5	0,008	0	0,061	0,516	0,208	0,005	0,106	0,001	19,5	0,298	0	3,588
Seliniatika baths	121	12,92	25,9	2,85	39,3	352,58	42,7	0	0	0,025	0,073	0,811	0,005	0,035	0,001	18,1	0,22	0	14,724
Vranas Fountain	123	20,88	38,3	3,22	12	425,78	51,3	0,008	1	0,011	0,55	0,023	0,008	0,057	0,001	12,1	0,271	0,015	18,861
Vromoneri	118	6,81	70,8	10,95	4	601,5	17,1	0,018	5	3,216	3,276	0,016	0,018	0,027	0,002	25,1	1,491	0,04	2,471
Apideonas	123	20,88	38,3	3,22	35	425,78	51,3	0,008	1	10,54	0,55	23,3	7,482	57,783	1,204	21,8	272	0,015	1,357

Πίνακας 3.4. Χημικές αναλύσεις στοιχείων δειγμάτων νερού των περιοχών μελέτης Δυτικής Πελοποννήσου

3.3 Δείγματα από την περιοχή μελέτης, Άρτα

Τα δείγματα με αριθμό A1, A2, A3/SP2 και B1, B2, B3/SP1 είναι από τις δύο παραγωγικές γεωτρήσεις που έχουν γίνει στην περιοχή της έρευνας και αντιπροσωπεύουν το γεωθερμικό νερό. Τα δείγματα αυτά ελήφθησαν σε διάφορους χρόνους, κατά τη διαδικασία της δοκιμαστικής άντλησης. Το δείγμα D40 έχει ληφθεί από αβαθή γεώτρηση ιδιώτη. Το D25 έχει ληφθεί από αρτεσιανή γεώτρηση στην ευρύτερη περιοχή της έρευνας της οποίας το βάθος δεν ξεπερνούσε τα 70 m.

Τα αποτελέσματα των επιτόπιων μετρήσεων και των χημικών αναλύσεων παρατίθενται στους πίνακες 3.5 και 3.6, αντίστοιχα.

Station ID	pH (field)	El. Cond.
A1 SP2	7,4	63300
A2 SP2	7,2	68900
A3SP2	7,4	68700
B1SP1	7,0	59100
B2SP1	7,0	54100
B3SP1	7,2	51900
D25	7,7	620
D40	8,1	32800

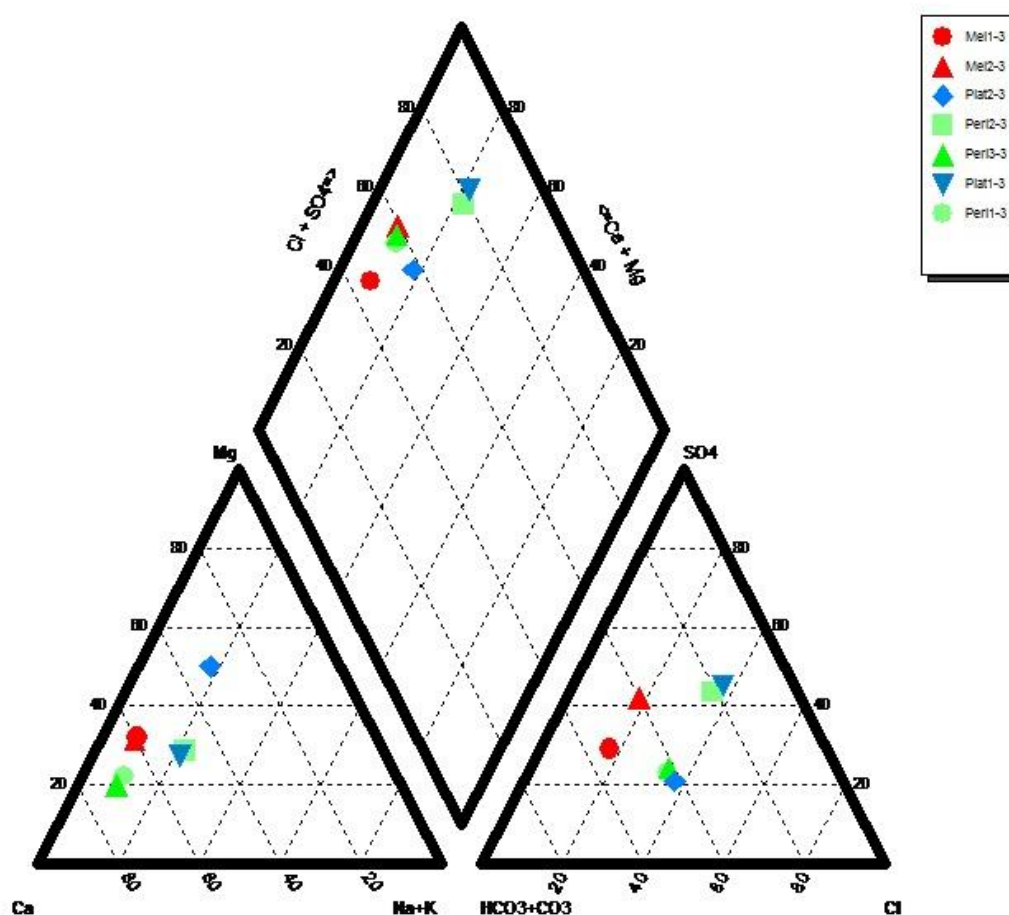
Πίνακας 3.5: Πίνακας επιτόπιων μετρήσεων χαρακτηριστικών παραμέτρων δειγμάτων νερού των περιοχών μελέτης, Άρτας.

Station ID	Ca	Mg	Na	K	Cl	HCO ₃	SO ₄ ⁻²	NO ₃	HCO ₃	SiO ₂	Fe	Sr	F	As
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/L	mg/l	mg/l	mg/l
A1 SP2	1275	491	13679	289	24819	233	3750	3,1	233	33	133	15,6	–	–
A2 SP2	1299	399	13564	375	26060	199	4250	6,2	199	33	1,17	16	–	–
A3SP3	1250	423	13564	375	26060	198	4250	6,2	198	44	3,16	16,2	–	–
B1SP1	1074	437,8	13633	332	22550	317,3	2402	0	317,3	–	4,2	–	–	0,03
B2SP1	978	447,5	12323	266	20706	311,2	1878	0	311,2	–	7,8	–	–	0,06
B3SP1	1026	398,8	12392	258	20671	347,8	1979	0	347,8	–	17,50	–	–	0,07
D25	78,56	26,24	46,1	0,7	53,3	364,78	10,56	0,8	364,8	<2	<0,1	0,29	0,73	<0,01
D40	480,9	286,1	6711,4	82,11	11347	801,8	461,09	6,2	801,8	–	–	–	–	–

Πίνακας 3.6: Χημικές αναλύσεις στοιχείων δειγμάτων νερού των περιοχών μελέτης Άρτας

Κεφάλαιο 4: Επεξεργασία των δεδομένων και Αποτελέσματα

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των δεδομένων. Τα υδροχημικά διαγράμματα δίνουν πληροφορίες σχετικά με τον τύπο των νερών και τις μεταβολές της σύστασής τους ως προς τα κύρια ανιόντα και κατιόντα. Τέλος παρατίθενται παράμετροι που υπολογίστηκαν με την χρήση του λογισμικού AQUACHEM της Waterloo Hydrogeologic, συμπεριλαμβανομένων της σκληρότητας, των ολικά διαλυμένων στερεών-TDS της αλκαλικότητας και γίνεται προσπάθεια για την πρόβλεψη της σύστασης του ταμιευτήρα, καθώς τα διαθέσιμα στοιχεία από γεωτρήσεις είναι περιορισμένα.



Σχήμα 4.1: Διάγραμμα Piper, παρίστανται οι συστάσεις των δειγμάτων νερού από την περιοχή μελέτης, Μεσσαρά.

4.1 Περιοχή μελέτης : Μεσσαρά

4.1.1 Μελιδοχώρι

Η θερμοκρασία για την γεώτρηση Μελ 1 είναι από 25 °C, ενώ το pH 7,86. Η γεώτρηση Μελ 2 έχει σχεδόν την ίδια θερμοκρασία, η οποία είναι 25,6 °C και pH 7,64

Το διάγραμμα Piper (σχήμα 4.1), για την γεώτρηση Μελ 1 με χημικό τύπο ρευστού $\text{Ca} - \text{HCO}_3 - \text{SO}_4 - \text{Cl}$ δείχνει πως τα κατιόντα κατατάσσονται στην κατηγορία ασβεστούχα, τα ανιόντα στην κατηγορία ανθρακικά και το σύνολο στην κατηγορία ασβεστο-μαγνησιούχα, ενώ για την γεώτρηση Μελ 2 με χημικό τύπο ρευστού $\text{Ca} - \text{SO}_4 - \text{HCO}_3 - \text{Cl}$ δείχνει πως τα κατιόντα κατατάσσονται στην κατηγορία ασβεστούχα, τα ανιόντα στην κατηγορία μικτής σύστασης που αποτελείται από ανθρακικά και θειικά και το σύνολο στην κατηγορία ασβεστο-μαγνησιούχα. Οι τιμές του TDS για το δείγμα Μελ 1 είναι 500 mg/lit ενώ για το δείγμα Μελ 2 είναι 595 mg/lit. Η σκληρότητα σε mg/l μετρήθηκε για την γεώτρηση Μελ 1 23,14 και για την Μελ 2 21,36. Η ολική σκληρότητα σε mg/l CaCO_3 υπολογίστηκε για την Μελ 1 97.24 και για την Μελ 2 113.54. Η αλκαλικότητα σε mg/l CaCO_3 υπολογίστηκε για την Μελ 1 4.64 και για την Μελ 2 4.29. Ο δείκτης κορεσμού SI ως προς τον ασβεστίτη για την γεώτρηση Μελ 1 εκτιμήθηκε ως υπέρκορος με τιμή 0.219 ενώ για την γεώτρηση Μελ 2 εκτιμήθηκε ως ακόρεστος με τιμή -0,005. Επίσης ο δείκτης κορεσμού SI ως προς τον δολομίτη για την γεώτρηση Μελ 1 εκτιμήθηκε ως υπέρκορος με τιμή 0.3025 ενώ για την γεώτρηση Μελ 2 εκτιμήθηκε ως ακόρεστος με τιμή -0,1617. Οι αναλογίες $\frac{Na}{(Ca+Mg)}$, $\frac{Mg}{(Ca+Mg)}$ και $\frac{Ca}{(Ca+SO_4)}$ δείχνουν ότι το νερό έχει μετεωρική προέλευση και προέρχονται από ασβεστόλιθο και /ή αποσάθρωση δολομίτη ενώ η πηγή ασβεστίου είναι από ανθρακικά ή πυριτικά πετρώματα, αντίστοιχα.

Η θερμοκρασία στο ταμιευτήρα για την γεώτρηση Μελ 1 είναι 120 °C με την εξίσωση του γεωθερμόμετρου Na-K-Ca και με την εξίσωση του γεωθερμόμετρου Na-K-Ca-Mg (διόρθωση του μαγνησίου, Mg) 46 °C. Η θερμοκρασία στο ταμιευτήρα για την γεώτρηση Μελ 2 είναι 101 °C με την εξίσωση του γεωθερμόμετρου Na-K-Ca και με την εξίσωση του γεωθερμόμετρου Na-K-Ca-Mg (διόρθωση του μαγνησίου, Mg) 51 °C.

4.1.2 Περί

Η θερμοκρασία για την γεώτρηση Περί 1 είναι 23,9 °C, ενώ το pH 7,64. Η γεώτρηση Περί 2 έχει υψηλότερη θερμοκρασία, η οποία είναι 29,3 °C και pH 7,57. Τέλος η θερμοκρασία για την γεώτρηση Περί 3 είναι 24,1 °C και pH 7,58.

Το διάγραμμα Piper (σχήμα 4.1), για την γεώτρηση Περί 1 με χημικό τύπο ρευστού $\text{Ca} - \text{Mg} - \text{HCO}_3 - \text{Cl} - \text{SO}_4$ δείχνει πως τα κατιόντα κατατάσσονται στην κατηγορία των ασβεστούχων, τα ανιόντα στην κατηγορία μικτής σύστασης που αποτελείται από ανθρακικά και χλωριούχα και το σύνολο στην κατηγορία ασβεστούχα και μαγνησιούχα, ενώ για την γεώτρηση Περί 2 με χημικό τύπο ρευστού είναι $\text{Ca} - \text{SO}_4 - \text{Cl} - \text{HCO}_3$ δείχνει πως τα κατιόντα κατατάσσονται στην κατηγορία ασβεστούχα, τα ανιόντα στην κατηγορία μικτής σύστασης που αποτελείται από θειικά και χλωριούχα και το σύνολο στην κατηγορία ασβεστομαγνησιούχα χλωρο-θειικά. Επιπλέον για την γεώτρηση Περί 3 με χημικό τύπο ρευστού $\text{Ca} - \text{HCO}_3 - \text{Cl} - \text{SO}_4$ δείχνει πως τα κατιόντα κατατάσσονται στην κατηγορία ασβεστούχα, τα ανιόντα στην κατηγορία μικτής σύστασης που αποτελείται από ανθρακικά και χλωριούχα και το σύνολο στην κατηγορία ασβεστομαγνησιούχα. Οι τιμές του TDS για το δείγμα Περί 1 είναι 895mg/lit, για το δείγμα Περί 2 είναι 1412mg/lit το οποίο δείχνει μεταλλικό νερό, ενώ οι τιμές TDS για το δείγμα Περί 3 είναι 713mg/lit. Η σκληρότητα σε mg/l μετρήθηκε για την γεώτρηση Περί 1 28,5, για την Περί 2 27,6 και για την Περί 3 24,9. Η ολική σκληρότητα σε mg/l CaCO_3 υπολογίστηκε για την Περί 1 499,27, για την Περί 2 367,00 και για την Περί 3 248,71. Η αλκαλικότητα σε mg/l CaCO_3 υπολογίστηκε για την Περί 1 5,72, για την Περί 2 5,54 και για την Περί 3 5,00. Ο δείκτης κορεσμού SI ως προς τον ασβεστίτη για όλα τα δείγματα εκτιμήθηκε ως υπέρκορος με τιμές από 0.4 έως 0.76. Επίσης ο δείκτης κορεσμού SI ως προς τον δολομίτη εκτιμήθηκε υπέρκορος με τιμές από 0.37 έως 1.16. Οι αναλογίες $\frac{Na}{(Ca+Mg)}$, $\frac{Mg}{(Ca+Mg)}$ δείχνουν ότι όλα τα δείγματα νερού έχουν μετεωρική προέλευση και προέρχονται από ασβεστόλιθο και /ή αποσάθρωση δολομίτη. Η αναλογία $\frac{Ca}{(Ca+SO_4)}$ δείχνει ότι η πηγή ασβεστίου για τα δείγματα Περί 1 και Περί 3 είναι από ανθρακικά ή πυριτικά πετρώματα ενώ για το Περί 2 η πηγή ασβεστίου είναι από κατακρήμνιση γύψου ή ασβεστίτη.

Η θερμοκρασία στο ταμιευτήρα για την γεώτρηση Περί 1 είναι 121 °C με την εξίσωση του γεωθερμόμετρου Na-K-Ca και με την εξίσωση του γεωθερμόμετρου Na-K-Ca-Mg (διόρθωση του μαγνησίου, Mg) 70 °C. Η θερμοκρασία στο ταμιευτήρα για την γεώτρηση Περί 2 είναι 124 °C με την εξίσωση του γεωθερμόμετρου Na-K-Ca και με την εξίσωση του γεωθερμόμετρου Na-K-Ca-Mg (διόρθωση του μαγνησίου, Mg) 42 °C. Η θερμοκρασία στο ταμιευτήρα για την γεώτρηση Περί 3 είναι 126°C με την εξίσωση του γεωθερμόμετρου Na-K-Ca και με την εξίσωση του γεωθερμόμετρου Na-K-Ca-Mg (διόρθωση του μαγνησίου, Mg) 77 °C.

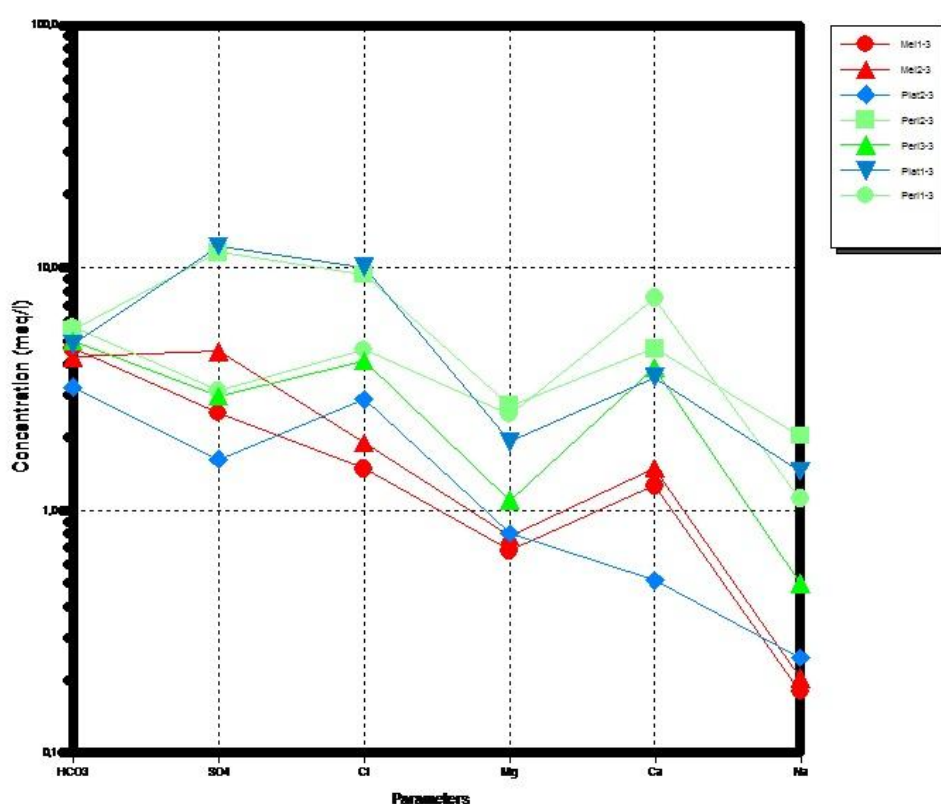
4.1.3 Πλάτανος

Η θερμοκρασία εξόδου για την γεώτρηση Πλατ 1 είναι 29,9 °C, ενώ το pH 8,05. Η γεώτρηση Πλατ 2 έχει χαμηλότερη θερμοκρασία εξόδου, η οποία είναι 25 °C και pH 8,25

Το διάγραμμα Piper (σχήμα 4.1), για την γεώτρηση Πλατ 1 με χημικό τύπο ρευστού $\text{Ca} - \text{SO}_4 - \text{Cl} - \text{HCO}_3$ δείχνει πως τα κατιόντα κατατάσσονται στην κατηγορία ασβεστούχα, τα ανιόντα στην κατηγορία μικτής σύστασης που αποτελείται από θειικά και χλωριούχα και το σύνολο στην κατηγορία ασβεστο-μαγνησιούχα χλωρό-θειικά. Για την γεώτρηση Πλατ 2 ο χημικός τύπος του ρευστού είναι $\text{HCO}_3 - \text{Cl} - \text{SO}_4$. Τα κατιόντα κατατάσσονται στην κατηγορία μικτής σύστασης που αποτελείται από μαγνησιούχα και ασβεστούχα, τα ανιόντα στην κατηγορία μικτής σύστασης που αποτελείται από ανθρακικά και χλωριούχα και το σύνολο στην κατηγορία ασβεστο-μαγνησιούχα ανθρακικά. Οι τιμές του TDS για το δείγμα Πλατ 1 είναι 1378mg/lit το οποίο δείχνει μεταλλικό νερό, ενώ για το δείγμα Πλατ 2 είναι 411mg/lit. Η σκληρότητα σε mg/l μετρήθηκε για την γεώτρηση Πλατ 1 24 και για την Πλατ 2 16. Η ολική σκληρότητα σε mg/l CaCO_3 υπολογίστηκε για την Πλατ 1 272,35 και για την Πλατ 2 65,84. Η αλκαλικότητα σε mg/l CaCO_3 υπολογίστηκε για την Πλατ 1 4,82 και για την Πλατ 2 3,22. Ο δείκτης κορεσμού SI ως προς τον ασβεστίτη για τα δείγματα Πλατ 1 εκτιμήθηκε ως υπέρκορο με τιμή 0,72 ενώ το Πλατ 2 εκτιμήθηκε ως κορεσμένο με τιμή 0,075. Επίσης ο δείκτης κορεσμού SI ως προς τον δολομίτη εκτιμήθηκε υπέρκορος και στα δύο δείγματα με τιμές από 1,35 και 0,47 αντίστοιχα.

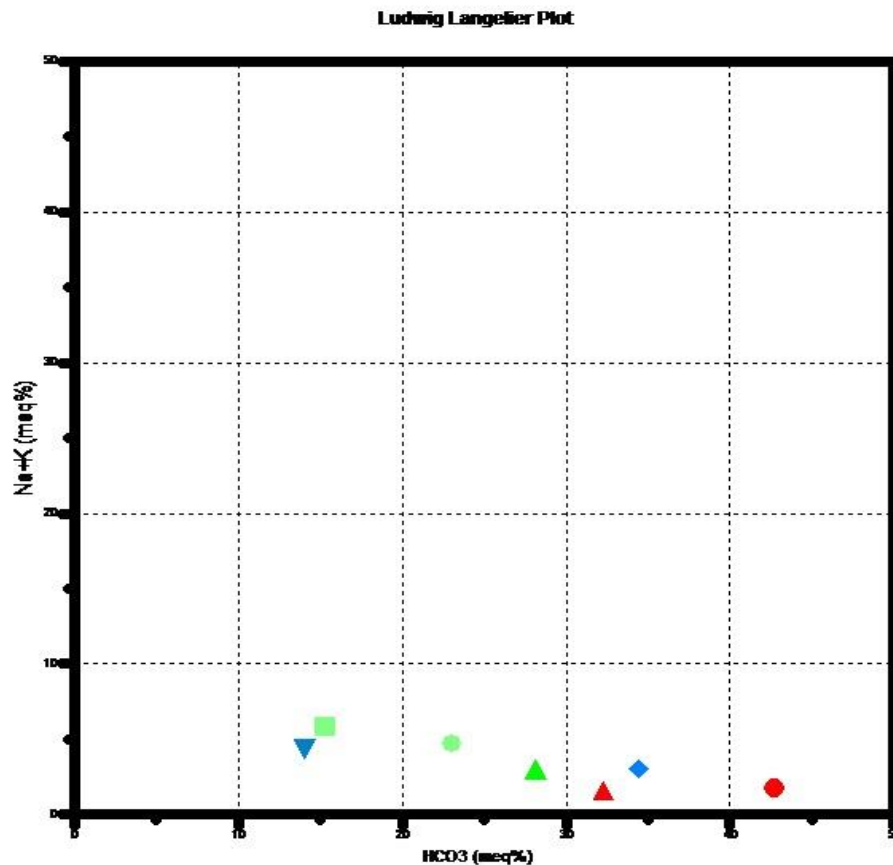
Ο δείκτης κορεσμού SI και για όλα τα δείγματα εκτιμήθηκε ως υπερκορεσμός σε ασβεστίτη με τιμές από 0.075 έως 0.723. Η αναλογία $\frac{Na}{(Ca+Mg)}$ δείχνει πως και τα δύο δείγματα έχουν μετεωρική προέλευση. Οι αναλογίες $\frac{Na}{(Ca+Mg)}$, $\frac{Mg}{(Ca+Mg)}$ δείχνουν ότι για το δείγμα Πλατ 1 προέρχεται από ασβεστόλιθο και /ή αποσάθρωση δολομίτη ενώ το δείγμα Πλατ 2 προέρχεται από διάλυση δολομίτη ή κατακρήμνιση ασβεστίτη. Η αναλογία $\frac{Ca}{(Ca+SO_4)}$ δείχνει ότι πηγή ασβεστίου είναι από διάλυση γύψου και στα δύο δείγματα.

Η θερμοκρασία στο ταμιευτήρα για την γεώτρηση Πλατ 1 είναι 123 °C με την εξίσωση του γεωθερμόμετρου Na-K-Ca και με την εξίσωση του γεωθερμόμετρου Na-K-Ca-Mg (διόρθωση του μαγνησίου, Mg) 45 °C. Η θερμοκρασία στο ταμιευτήρα για την γεώτρηση Πλατ 2 είναι 179 °C με την εξίσωση του γεωθερμόμετρου Na-K-Ca ενώ με την εξίσωση του γεωθερμόμετρου Na-K-Ca-Mg (διόρθωση του μαγνησίου, Mg) δεν προκύπτει αποτέλεσμα.



Σχήμα 4.2: Διάγραμμα Schoeller, παρίστανται οι συστάσεις των δειγμάτων νερού των περιοχών μελέτης, Μεσσαρά.

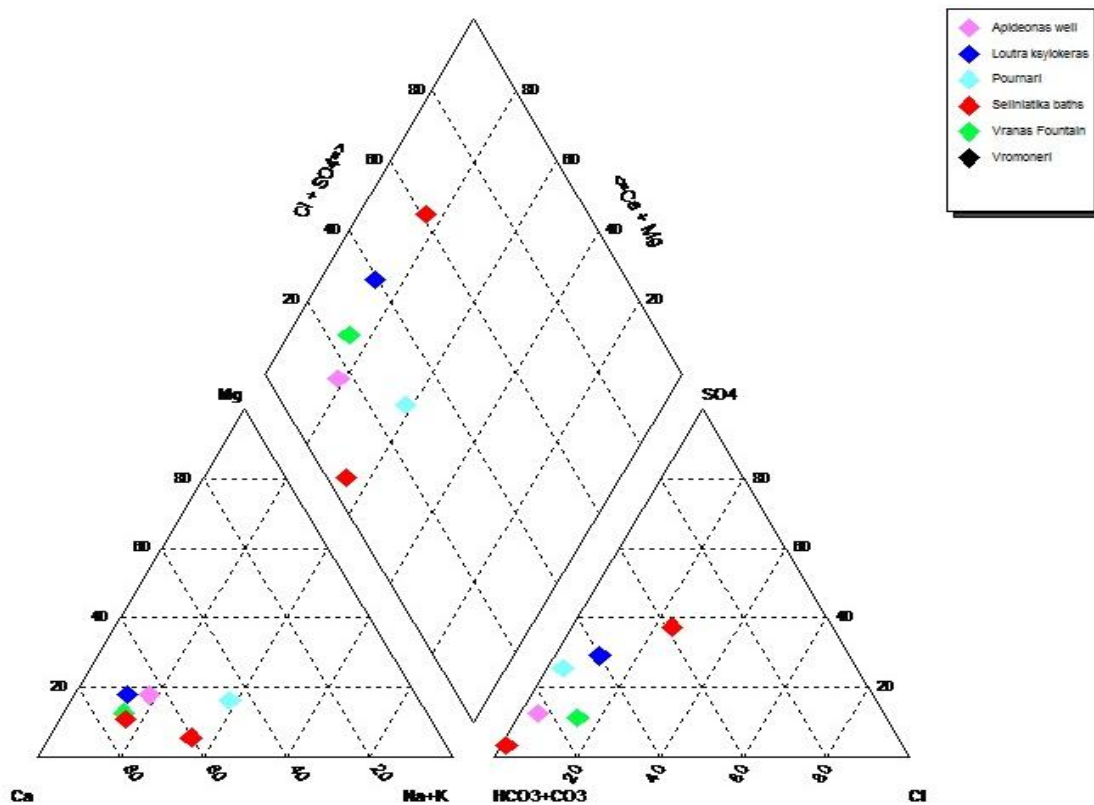
Στο σχήμα 4.2 διακρίνεται ότι η σύσταση των νερών ποικίλει τόσο ως προς τα ανιόντα όσο και προς τα κατιόντα, με διαφορές της τάξεως των 60mg/lit. Τα δείγματα με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις είναι αντίστοιχα εκείνα με τις υψηλότερες τιμές TDS.



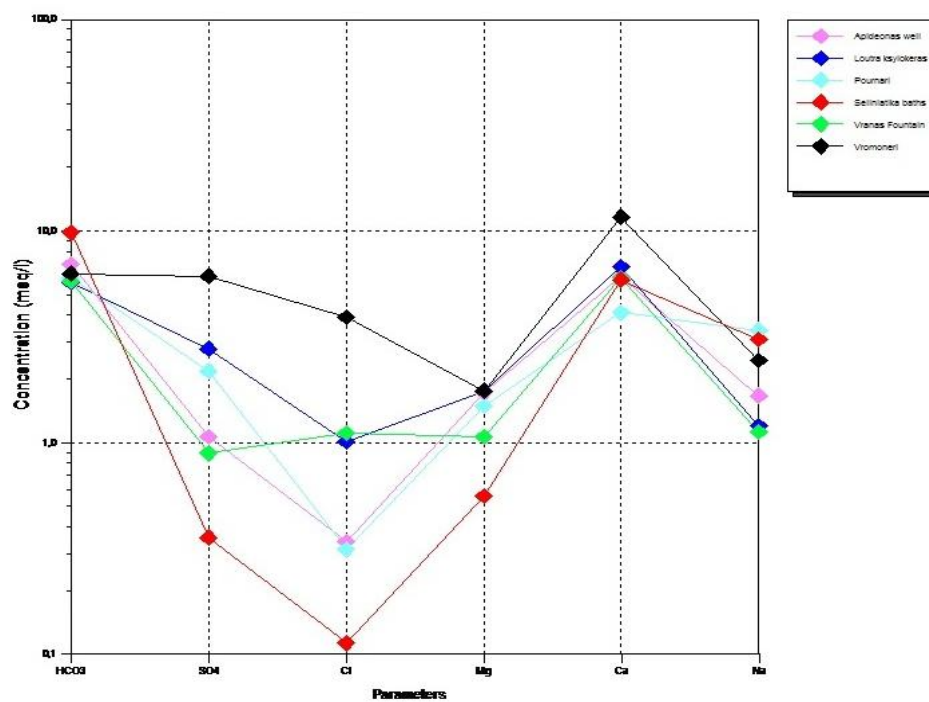
Σχήμα 4.3: Διάγραμμα Ludwig Langelier, παρίστανται οι συστάσεις των δειγμάτων νερού των περιοχών μελέτης, Μεσσαρά.

Από το σχήμα 4.3 παρατηρείται ότι τα δείγματα Μελ 1, Μελ 2 και Πλατ 2 ανήκουν την κατηγορία των υπογείων νερών (30-50 %meq HCO₃). Επιπλέον τα δείγματα Περί 1-3 και Πλατ 1 ανήκουν στην κατηγορία των νερών που περιέχουν διαλελυμένο γύψο (10-30 %meq HCO₃)

4.2 Περιοχή μελέτης : Δυτική Πελοπόννησος



Σχήμα 4.4: Διάγραμμα Piper, παρίστανται οι συστάσεις των δειγμάτων νερού από τις περιοχές μελέτης, Δυτική Πελοπόννησος.



Σχήμα 4.5: Διάγραμμα Schoeller, παρίστανται οι συστάσεις των δειγμάτων νερού από την περιοχή μελέτης, Δυτική Πελοπόννησος.

4.2.1 Νομός Μεσσηνίας

Η θερμοκρασία για την γεώτρηση Βρομονέρι είναι 20.7 °C, ενώ το pH μετρήθηκε 6.84.

Το διάγραμμα Schoeller (σχήμα 4.5) υποδεικνύει ότι για την γεώτρηση Βρομονέρι, το νερό έχει τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε κατιόντα μαγνησίου (Mg) και νατρίου (Na) ενώ παρουσιάζει την υψηλότερη συγκέντρωση σε κατιόντα ασβεστίου (Ca) από όλα τα δείγματα. Το σχήμα των γραφημάτων δείχνει παρόμοιους τύπους νερού. Το διάγραμμα Piper (σχήμα 4.4), για την γεώτρηση Βρομονέρι με χημικό τύπο ρευστού $\text{Ca} - \text{HCO}_3 - \text{SO}_4 - \text{Cl}$ δείχνει πως τα κατιόντα κατατάσσονται στην κατηγορία ασβεστούχα, τα ανιόντα στην κατηγορία μικτής σύστασης που αποτελείται από ανθρακικά και θειικά και το σύνολο στην κατηγορία ασβεστο-μαγνησιούχα χλωροθειικά.

Οι τιμές του TDS κυμαίνονται στα 1159 mg/lit. Η ολική σκληρότητα υπολογίστηκε 671.99 mg/l CaCO_3 . Η αλκαλικότητα υπολογίστηκε 6.3 mg/l CaCO_3 . Ο δείκτης κορεσμού SI ως προς τον ασβεστίτη υπολογίστηκε ίσος με 0.1045 (κορεσμένο). Επίσης ο δείκτης κορεσμού SI ως προς τον δολομίτη υπολογίστηκε ίσος με -0.5368 (ακόρεστο). Οι αναλογίες $\frac{\text{Mg}}{(\text{Ca}+\text{Mg})}$ και $\frac{\text{Ca}}{(\text{Ca}+\text{SO}_4)}$ δείχνουν ότι το νερό προέρχεται από ασβεστόλιθο και/ή αποσάθρωση δολομίτη ενώ η πηγή ασβεστίου είναι από ανθρακικά ή πυριτικά πετρώματα, αντίστοιχα.

Με την χρήση των κατάλληλων γεωθερμομέτρων υπολογίστηκε η θερμοκρασία στο ταμιευτήρα. Η θερμοκρασία είναι 108°C με την εξίσωση του γεωθερμόμετρου Na-K-Ca και 106°C με την εξίσωση του γεωθερμόμετρου Na-K-Ca-Mg (διόρθωση του μαγνησίου, Mg)

4.2.2 Νομός Αχαΐας

Η θερμοκρασία για την γεώτρηση Λουτρά Σελινιάτικα είναι 18.3°C, ενώ το pH μετρήθηκε ίσο με 7.26. Η γεώτρηση Απιδέωνας έχει υψηλότερη θερμοκρασία, η οποία είναι 19.8°C και pH 7.26.

Το διάγραμμα Schoeller (σχήμα 4.5) υποδεικνύει για τα Σελινιάτικα Λουτρά και για την γεώτρηση Πουρνάρι ότι το νερό έχει τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις του σε ανιόντα χλωρίου (Cl) ενώ η γεώτρηση Λουτρά Σελινιάτικα παρουσιάζει την υψηλότερη συγκέντρωση σε ανθρακικά (HCO_3) από όλα τα δείγματα. Για την γεώτρηση Βρανάς παρατηρούνται παρόμοιες συγκεντρώσεις στα στοιχεία του νερού ενώ παρουσιάζει υψηλότερες συγκεντρώσεις σε ασβέστιο (Ca) και σε ανθρακικά (HCO_3). Το σχήμα των γραφημάτων δείχνει παρόμοιους τύπους νερού. Το διάγραμμα Piper (σχήμα 4.4), για την γεώτρηση Λουτρά Σελινιάτικων με χημικό τύπο ρευστού $\text{Ca} - \text{Na} - \text{HCO}_3$ δείχνει πως τα κατιόντα κατατάσσονται στην κατηγορία ασβεστούχα, τα ανιόντα στην κατηγορία ανθρακικά και το σύνολο στην κατηγορία ανθρακικά. Για την γεώτρηση Απιδέωνας με χημικό τύπο ρευστού $\text{Ca} - \text{HCO}_3$ δείχνει πως τα κατιόντα κατατάσσονται στην κατηγορία ασβεστούχα, τα ανιόντα στην κατηγορία ανθρακικά και το σύνολο στην κατηγορία ασβεστομαγνησιούχα ανθρακικά.

Οι τιμές του TDS για την γεώτρηση Λουτρά Σελινιάτικα κυμαίνονται στα 867 mg/lit ενώ για την γεώτρηση Απιδέωνας κυμαίνονται στα 721 mg/lit. Η ολική σκληρότητα υπολογίστηκε για την γεώτρηση Λουτρά Σελινιάτικα ίση με 322.44 mg/l CaCO_3 και για την Απιδέωνας ίση με 392.81 mg/l CaCO_3 . Η αλκαλικότητα υπολογίστηκε για την γεώτρηση Λουτρά Σελινιάτικα ίση με 9.86 mg/l CaCO_3 και για την γεώτρηση Απιδέωνας ίση με 6.98 mg/l CaCO_3 . Ο δείκτης κορεσμού SI ως προς τον ασβεστίτη και για τα δύο δείγματα υπολογίστηκε 0.4781 και 0.3775 αντίστοιχα άρα είναι κορεσμένα. Επίσης, ο δείκτης κορεσμού SI ως προς τον δολομίτη για την γεώτρηση Λουτρά Σελινιάτικα υπολογίστηκε ίσο με 0.2638 (κορεσμένο) ενώ για την γεώτρηση Απιδέωνας υπολογίστηκε ίσο με -0.0209 (ακόρεστο). Οι αναλογίες $\frac{\text{Na}}{(\text{Ca}+\text{Mg})}$, $\frac{\text{Mg}}{(\text{Ca}+\text{Mg})}$ και $\frac{\text{Ca}}{(\text{Ca}+\text{SO}_4)}$ δείχνουν ότι το νερό έχει μετεωρική προέλευση και προέρχονται από ασβεστόλιθο και /ή αποσάθρωση δολομίτη ενώ η πηγή ασβεστίου είναι από ανθρακικά ή πυριτικά πετρώματα, αντίστοιχα.

Με την χρήση των κατάλληλων γεωθερμομέτρων υπολογίστηκαν οι θερμοκρασίες ταμιευτήρων για τις γεωτρήσεις Λουτρά Σελινιάτικα και Απιδέωνας. Οι θερμοκρασίες είναι 173 °C και 133 °C με την εξίσωση του γεωθερμόμετρου Na-K-Ca

και με την εξίσωση του γεωθερμόμετρου Na-K-Ca-Mg (διόρθωση του μαγνησίου, Mg) 143°C και 78 °C, αντίστοιχα.

4.2.3 Νομός Ηλείας

Η θερμοκρασία για την γεώτρηση Λουτρά Ξυλοκέρας είναι 19.3°C, ενώ το pH μετρήθηκε 7.02. Η Πηγή Πουρνάρι έχει χαμηλότερη θερμοκρασία, η οποία είναι 17°C και pH 7.24. Η Πηγή Βρανάς έχει, επίσης, χαμηλότερη θερμοκρασία, η οποία είναι 18.3 °C και pH 7.18.

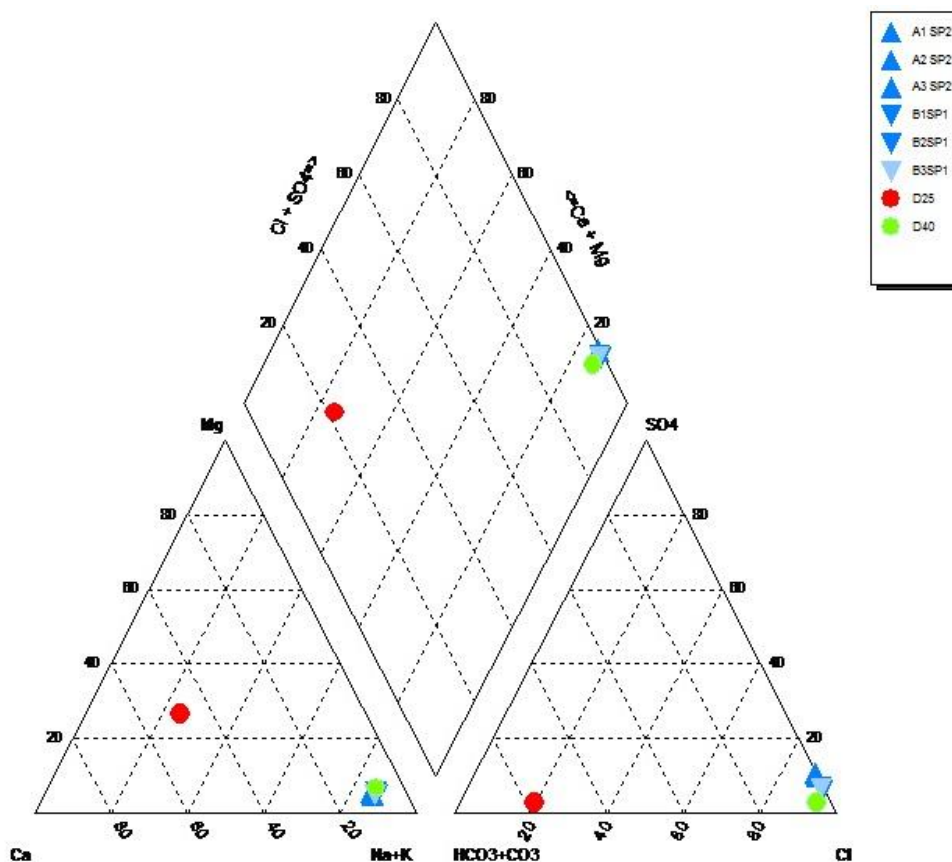
Το διάγραμμα Schoeller (σχήμα 4.5) υποδεικνύει για την γεώτρηση Λουτρά Ξυλοκέρας ότι το νερό έχει την χαμηλότερη συγκέντρωση του σε ανιόντα χλωρίου (Cl) ενώ παρουσιάζει υψηλότερη συγκέντρωση σε κατιόντα ασβεστίου (Ca). Για την γεώτρηση Πουρνάρι, το νερό έχει την χαμηλότερη συγκέντρωση του σε ανιόντα χλωρίου (Cl) ενώ την υψηλότερη του σε ανθρακικά (HCO_3). Για την γεώτρηση Βρανάς παρατηρούνται παρόμοιες συγκεντρώσεις στα στοιχεία του νερού ενώ παρουσιάζει υψηλότερες συγκεντρώσεις σε ασβέστιο (Ca) και σε ανθρακικά (HCO_3). Το σχήμα των γραφημάτων δείχνει παρόμοιους τύπους νερού. Το διάγραμμα Piper (σχήμα 4.4), για την γεώτρηση Πηγή Πουρνάρι με χημικό τύπο ρευστού $\text{Ca} - \text{Na} - \text{HCO}_3 - \text{SO}_4$ δείχνει πως τα κατιόντα κατατάσσονται στην κατηγορία μικτής σύστασης που αποτελείται από ασβεστούχα και καλιονατριούχα, τα ανιόντα στην κατηγορία ανθρακικά και το σύνολο στην κατηγορία ασβεστο-μαγνησιούχα ανθρακικά. Για την γεώτρηση Λουτρά Ξυλοκέρας και για την γεώτρηση Πηγή Βρανάς με χημικό τύπο ρευστού $\text{Ca} - \text{HCO}_3 - \text{SO}_4$ δείχνει πως τα κατιόντα κατατάσσονται στην κατηγορία ασβεστούχα, τα ανιόντα στην κατηγορία ανθρακικά και το σύνολο στην κατηγορία ασβεστο-μαγνησιούχα ανθρακικά.

Οι τιμές του TDS για την γεώτρηση Λουτρά Ξυλοκέρας κυμαίνονται στα 725 mg/lit, για την Πηγή Πουρνάρι κυμαίνονται στα 688 mg/lit ενώ για την Πηγή Βρανάς κυμαίνονται στα 615 mg/lit. Η ολική σκληρότητα υπολογίστηκε για την γεώτρηση Λουτρά Ξυλοκέρας ίση με 426.22 mg/l CaCO_3 , για την Πηγή Πουρνάρι ίση με 280.40 mg/l CaCO_3 και για την Πηγή Βρανάς ίση με 353.82 mg/l CaCO_3 . Η αλκαλικότητα σε mg/l CaCO_3 υπολογίστηκε για την γεώτρηση Λουτρά Ξυλοκέρας

5.72 mg/l CaCO_3 , για την Πηγή Πουρνάρι 6.02 mg/l CaCO_3 και για την Πηγή Βρανάς 5.78 mg/l CaCO_3 . Ο δείκτης κορεσμού SI ως προς τον ασβεστίτη και για τα τρία δείγματα υπολογίστηκε 0.0642, 0.0785 και 0.2111 αντίστοιχα (κορεσμένα). Επίσης ο δείκτης κορεσμού SI ως προς τον δολομίτη και για τα τρία δείγματα υπολογίστηκε ίσο με -0.3987, -0.2609 και -0.2779 αντίστοιχα (ακόρεστα). Οι αναλογίες $\frac{Mg}{(Ca+Mg)}$ και $\frac{Ca}{(Ca+SO_4)}$ δείχνουν ότι το νερό προέρχεται από ασβεστόλιθο και /ή αποσάθρωση δολομίτη ενώ η πηγή ασβεστίου είναι από ανθρακικά ή πυριτικά πετρώματα, αντίστοιχα.

Με την χρήση των κατάλληλων γεωθερμομέτρων υπολογίστηκαν οι θερμοκρασίες ταμιευτήρων για τις γεωτρήσεις Λουτρά Ξυλοκέρας, Πηγή Πουρνάρι και Πηγή Βρανάς. Οι θερμοκρασίες είναι 126°C, 107 °C και 140°C με την εξίσωση του γεωθερμόμετρου Na-K-Ca ενώ με την εξίσωση του γεωθερμόμετρου Na-K-Ca-Mg (διόρθωση του μαγνησίου, Mg) 82°C, 68 °C και 102 °C, αντίστοιχα.

4.3 Περιοχή μελέτης: Άρτα



Σχήμα 4.6: Διάγραμμα Piper, παρίστανται οι συστάσεις των δειγμάτων νερού από τις περιοχές μελέτης, Άρτας.

4.3.1 Γεώτρηση SP₂

Η θερμοκρασία για την γεώτρηση SP₂ είναι 19°C ενώ το pH 7.4

Το διάγραμμα Piper (σχήμα 4.6), για την γεώτρηση Μελ 1 με χημικό τύπο ρευστού Na – Cl δείχνει πως τα κατιόντα κατατάσσονται στην κατηγορία καλιονατριούχα, τα ανιόντα στην κατηγορία χλωριούχα και το σύνολο στην κατηγορία χλωροθειικά. Οι τιμές του TDS είναι 45000 mg/lit. Η ολική σκληρότητα σε mg/l CaCO₃ υπολογίστηκε 4981.2 mg/l CaCO₃. Η αλκαλικότητα σε mg/l CaCO₃ υπολογίστηκε 3.44 mg/l CaCO₃. Ο δείκτης κορεσμού SI ως προς τον ασβεστίτη εκτιμήθηκε ως υπέρκορος με τιμή 0.783. Επίσης ο δείκτης κορεσμού SI ως προς τον δολομίτη εκτιμήθηκε υπέρκορος με τιμή 1.61. Οι αναλογίες $\frac{Na}{(Ca+Mg)}$, $\frac{Mg}{(Ca+Mg)}$ και $\frac{Ca}{(Ca+SO_4)}$ δείχνουν ότι το νερό έχει αμφίβολη προέλευση και προέρχονται από απομάκρυνση ασβεστίου, ιοντοανταλλαγή ή κατακρήμνιση ασβεστίτη.

Με την χρήση των κατάλληλων γεωθερμομέτρων υπολογίστηκε η θερμοκρασία στο ταμιευτήρα. Η θερμοκρασία είναι περίπου 150°C με την εξίσωση του γεωθερμόμετρου Na-K-Ca και 46°C με την εξίσωση του γεωθερμόμετρου Na-K-Ca-Mg (διόρθωση του μαγνησίου, Mg).

4.3.2 Γεώτρηση SP₁

Η θερμοκρασία για την γεώτρηση SP₁ είναι 19,5°C ενώ το pH 7.0.

Το διάγραμμα Piper (σχήμα 4.6), για την γεώτρηση Μελ 1 με χημικό τύπο ρευστού Na – Cl δείχνει πως τα κατιόντα κατατάσσονται στην κατηγορία καλιονατριούχα, τα ανιόντα στην κατηγορία χλωριούχα και το σύνολο στην κατηγορία χλωροθειικά. Οι τιμές του TDS είναι 37320 mg/lit. Η ολική σκληρότητα σε mg/l CaCO₃ υπολογίστηκε 4321.1 mg/l CaCO₃. Η αλκαλικότητα σε mg/l CaCO₃ υπολογίστηκε 5.33 mg/l CaCO₃. Ο δείκτης κορεσμού SI ως προς τον ασβεστίτη εκτιμήθηκε ως υπέρκορος με τιμή 0.66. Επίσης ο δείκτης κορεσμού SI ως προς τον δολομίτη εκτιμήθηκε υπέρκορος με τιμή 1.48. Οι αναλογίες $\frac{Na}{(Ca+Mg)}$, $\frac{Mg}{(Ca+Mg)}$ και $\frac{Ca}{(Ca+SO_4)}$ δείχνουν ότι το νερό προέρχεται από διάλυση ενώ η πηγή ασβεστίου είναι από ανθρακικά ή πυριτικά πετρώματα, αντίστοιχα.

Με την χρήση των κατάλληλων γεωθερμομέτρων υπολογίστηκε η θερμοκρασία στο ταμιευτήρα. Η θερμοκρασία είναι περίπου 145°C με την εξίσωση του γεωθερμόμετρου Na-K-Ca και 37°C με την εξίσωση του γεωθερμόμετρου Na-K-Ca-Mg (διόρθωση του μαγνησίου, Mg).

4.3.3 Γεώτρηση D₂₅

Η θερμοκρασία για την γεώτρηση D₂₅ είναι 18,8°C ενώ το pH 7.7.

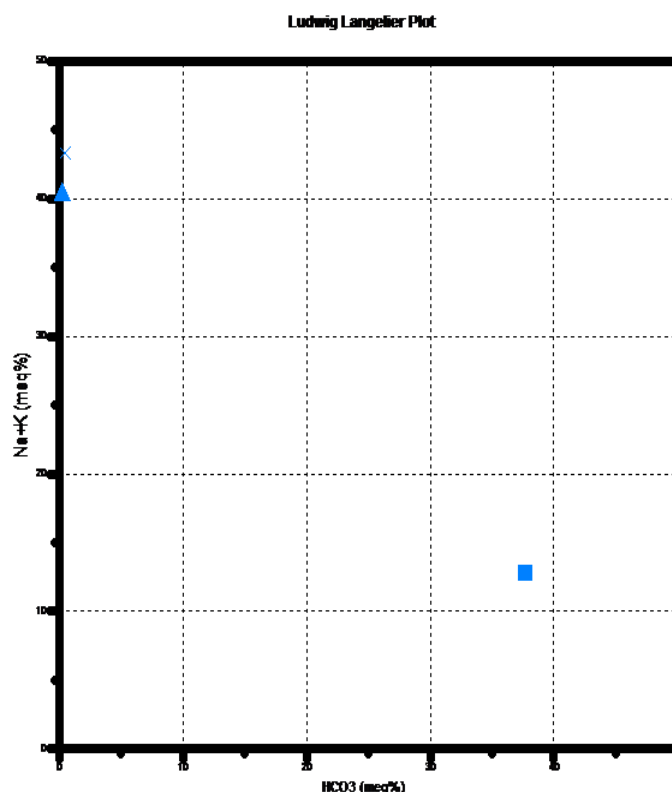
Το διάγραμμα Piper (σχήμα 5.5), για την γεώτρηση Μελ 1 με χημικό τύπο ρευστού Ca – Mg – HCO₃ δείχνει πως τα κατιόντα κατατάσσονται στην κατηγορία ασβεστούχα, τα ανιόντα στην κατηγορία ανθρακικά και το σύνολο στην κατηγορία ασβεστο-μαγνησιούχα ανθρακικά. Οι τιμές του TDS είναι 581 mg/lit. Η ολική σκληρότητα σε mg/l CaCO₃ υπολογίστηκε 303.98 mg/l CaCO₃. Η αλκαλικότητα σε mg/l CaCO₃ υπολογίστηκε 5.98 mg/l CaCO₃. Ο δείκτης κορεσμού SI ως προς τον ασβεστίτη εκτιμήθηκε ως υπέρκορος με τιμή 0.567. Επίσης ο δείκτης κορεσμού SI

ως προς τον δολομίτη εκτιμήθηκε υπέρκορος με τιμή 0.93. Οι αναλογίες $\frac{Na}{(Ca+Mg)}$, $\frac{Mg}{(Ca+Mg)}$ και $\frac{Ca}{(Ca+SO_4)}$ δείχνουν η πηγή ασβεστίου είναι από ανθρακικά ή πυριτικά πετρώματα, αντίστοιχα.

4.3.4 Γεώτρηση D₄₀

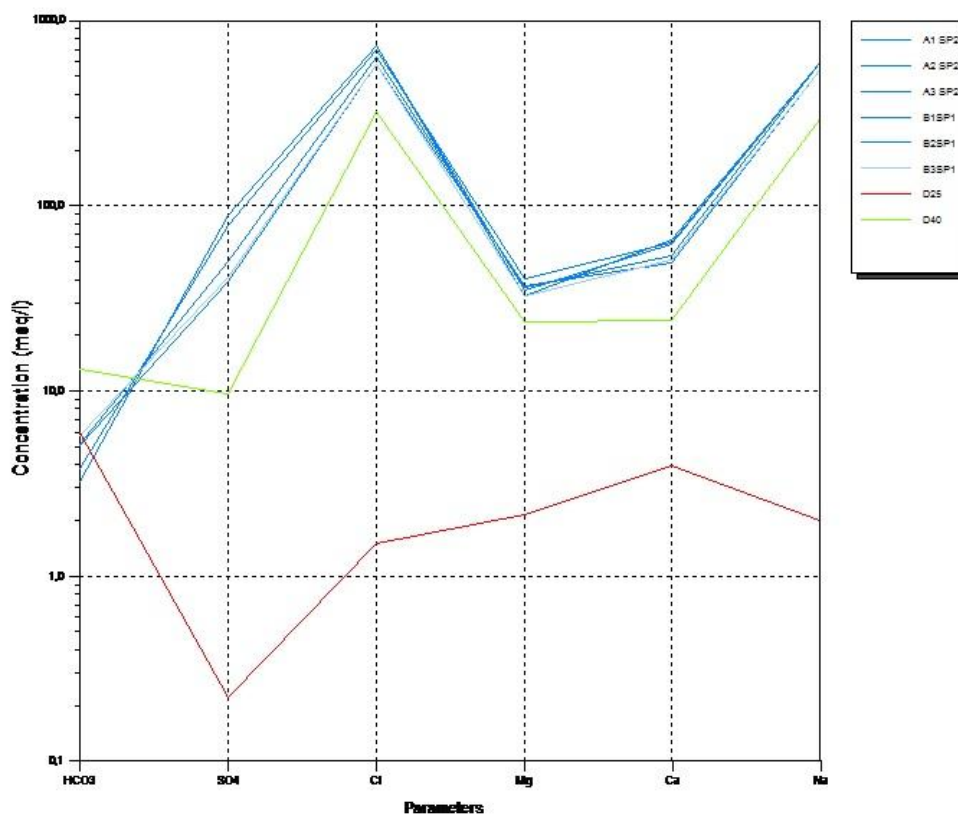
Η γεώτρηση D₄₀ έχει pH 7.4.

Το διάγραμμα Piper (σχήμα 4.6), για την γεώτρηση Μελ 1 με χημικό τύπο ρευστού Na – Cl δείχνει πως τα κατιόντα κατατάσσονται στην κατηγορία καλιονατριούχα, τα ανιόντα στην κατηγορία χλωριούχα και το σύνολο στην κατηγορία χλωροθειικά. Η ολική σκληρότητα σε mg/l CaCO₃ υπολογίστηκε 2377.27 mg/l CaCO₃. Η αλκαλικότητα σε mg/l CaCO₃ υπολογίστηκε 13.14 mg/l CaCO₃. Ο δείκτης κορεσμού SI ως προς τον ασβεστίτη εκτιμήθηκε ως υπέρκορος με τιμή 1.55. Επίσης ο δείκτης κορεσμού SI ως προς τον δολομίτη εκτιμήθηκε υπέρκορος με τιμή 3.20. Οι αναλογίες $\frac{Na}{(Ca+Mg)}$, $\frac{Mg}{(Ca+Mg)}$ και $\frac{Ca}{(Ca+SO_4)}$ δείχνουν ότι ενώ η πηγή ασβεστίου είναι από ανθρακικά ή πυριτικά πετρώματα, αντίστοιχα.



Σχήμα 4.7: Διάγραμμα Ludwig Langelier, παρίστανται οι συστάσεις των δειγμάτων νερού των περιοχών μελέτης, Άρτας

Από το σχήμα 5.6 διακρίνεται ότι τα δείγματα της Άρτας με εξαίρεση το D25 ανήκουν στην κατηγορία θαλασσινού νερού ή νερού που περιέχει διάλυση αλύτη. Το δείγμα D25 ανήκει στην κατηγορία νερών που περιέχουν διαλυμένο γύψο.



Σχήμα 4.8: Διάγραμμα Schoeller, παρίστανται οι συστάσεις των δειγμάτων νερού από την περιοχή μελέτης, Άρτας.

Κεφάλαιο 5: Σύγκριση δειγμάτων

Σε αυτό το κεφάλαιο παρατίθενται πίνακες και υδροχημικά διαγράμματα που αφορούν την σύγκριση των επιτόπιων μετρήσεων αλλά και των αποτελεσμάτων από την περιοχή μελέτης, Μεσσαρά με την Δυτ. Πελοπόννησο και την Άρτα. Πραγματοποιείται γενική αλλά και ειδική σύγκριση των τιμών για κάθε χαρακτηριστικό.

5.1 Σύγκριση θερμοκρασιών στην έξοδο της γεώτρησης

Μεσσαρά	T _w οC	Δυτ. Πελοπόννησος	T _w οC	Άρτα	T _w οC
Μελιδοχώρι 1	25,5	Βρομονέρι	20,7	SP2 A ₁₋₃	19
Μελιδοχώρι 2	25,6	Λουτρά Σελινιάτικα	18,3	SP1 B ₁₋₃	19.5
Περί 1	23,9	Απιδέωνας	19,8	D25	–
Περί 2	29,3	Λουτρά Ξυλοκέρας	19,3	D40	–
Περί 3	24,1	Πηγή Πουρνάρι	17		
Πλάτανος 1	29,9	Πηγή Βρανάς	18,3		
Πλάτανος 2	25				

Πίνακας 5.1: Θερμοκρασίες στην έξοδο των γεωτρήσεων των τριών περιοχών μελέτης, Μεσσαρά, Δυτ. Πελοπόννησος και Άρτα

Βάσει των θερμοκρασιών που μετρήθηκαν στις εργασίες πεδίου των περιοχών μελέτης, στον πίνακα 5.1 παρατηρείται πως οι θερμοκρασίες T_w της Μεσσαράς σε σχέση με τις θερμοκρασίες T_w της Δυτ. Πελοποννήσου είναι μεγαλύτερες ενώ οι θερμοκρασίες T_w της Μεσσαράς σε σχέση με τις θερμοκρασίες T_w της Άρτας είναι μεγαλύτερες ως προς την αρτεσιανή γεώτρησης D25 αλλά μικρότερες ως προς τις δύο παραγωγικές γεωτρήσεις που αντιπροσωπεύουν το γεωθερμικό νερό SP1 και SP2.

Δεν παρατηρείται καμία ταύτιση.

5.2 Σύγκριση pH

Μεσσαρά	pH	Δυτ. Πελοπόννησος	pH	Άρτα	pH
Μελιδοχώρι 1	7,86	Βρομονέρι	6,85	SP2 A ₁₋₃	7,3
Μελιδοχώρι 2	7,64	Λουτρά Σελινιάτικα	7,3	SP1 B ₁₋₃	7.1
Περί 1	7,64	Απιδέωνας	7,3	D25	7.7
Περί 2	7,57	Λουτρά Ξυλοκέρας	7	D40	8.1
Περί 3	7,58	Πηγή Πουρνάρι	7,2		
Πλάτανος 1	8,05	Πηγή Βρανάς	7,12		
Πλάτανος 2	8,25				

Πίνακας 5.2: pH των τριών περιοχών μελέτης, Μεσσαρά, Δυτ. Πελοπόννησος και Άρτα

Βάσει των pH που μετρήθηκαν στις εργασίες πεδίου των περιοχών μελέτης, στον πίνακα 5.2 παρατηρείται πως το pH των δειγμάτων της Μεσσαράς είναι ελαφρώς υψηλότερο σε κλίμακα εκατοστών από το pH των δειγμάτων της Δυτ. Πελοποννήσου. Επίσης το pH των δειγμάτων της Μεσσαράς σε σχέση με το pH των δειγμάτων της Άρτας είναι υψηλότερο σε κλίμακα εκατοστών εκτός από το δείγμα της αρτεσιανής γεώτρησης D40, όπου το pH του είναι το υψηλότερο.

Πιο συγκεκριμένα η γεώτρηση Μελ 1(Μεσσαρά) με pH 7,86 είναι πολύ κοντά με την γεώτρηση D25 (Άρτα) 7,7, όπως το ίδιο ισχύει για τις γεωτρήσεις Πλατ 1 και Πλατ 2 (Μεσσαρά) με pH 8,05 και 8,25 με την γεώτρηση D40 (Άρτα) 8,1. Συνεπώς το νερό χαρακτηρίζεται ουδέτερο προς αλκαλικό.

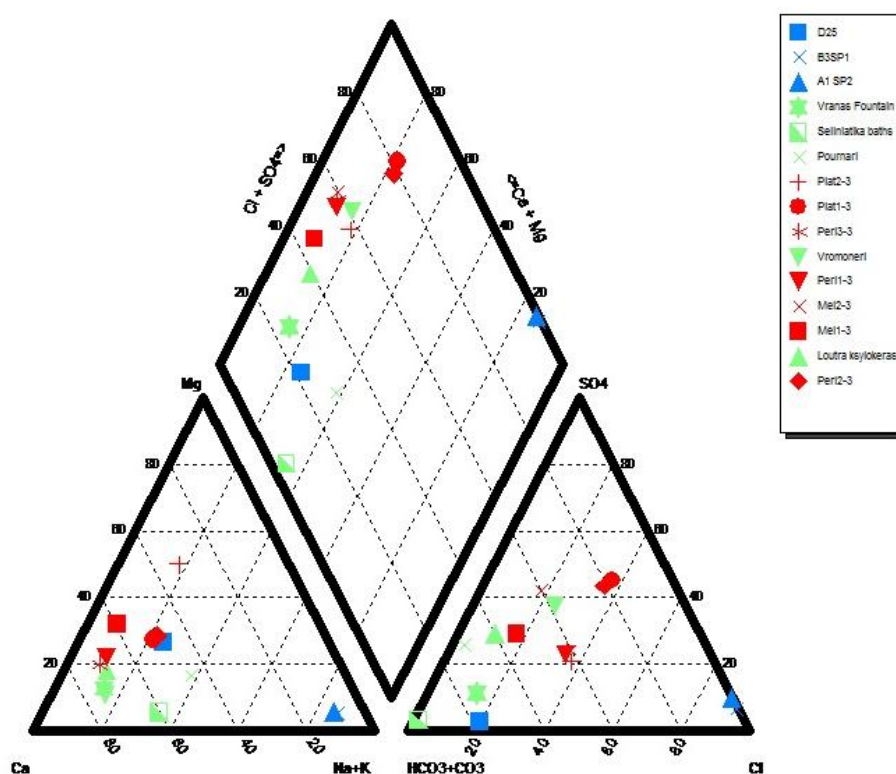
5.3 Σύγκριση τριγωνικών διαγραμμάτων Piper

Μεσσαρά	Χημικός τύπος	Δυτ. Πελοπόννησος	Χημικός τύπος	Άρτα	Χημικός τύπος
Μελιδοχώρι 1	Ca - HCO ₃ - SO ₄ - Cl	Βρομονέρι	Ca - HCO ₃ - SO ₄ - Cl	SP2 A ₁₋₃	Na - Cl
Μελιδοχώρι 2	Ca - SO ₄ - HCO ₃ - Cl	Λουτρά Σελινιάτικα	Ca - Na - HCO ₃	SP1 B ₁₋₃	Na - Cl
Περί 1	Ca - Mg - HCO ₃ - Cl - SO ₄	Απιδέωνας	Ca - HCO ₃	D25	Ca - Mg - HCO ₃
Περί 2	Ca - SO ₄ - Cl - HCO ₃	Λουτρά Ξυλοκέρας	Ca - HCO ₃ - SO ₄	D40	Na - Cl
Περί 3	Ca - HCO ₃ - Cl - SO ₄	Πηγή Πουρνάρι	Ca - Na - HCO ₃ - SO ₄		
Πλάτανος 1	Ca - SO ₄ - Cl - HCO ₃	Πηγή Βρανάς	Ca - HCO ₃ - SO ₄		
Πλάτανος 2	HCO ₃ - Cl - SO ₄				

Πίνακας 5.3: Χημικοί τύποι βάσει των διαγραμμάτων Piper των τριών περιοχών μελέτης, Μεσσαρά, Δυτ. Πελοπόννησος και Άρτα

Βάσει των χημικών τύπων που προέκυψαν από την ερμηνεία των τριγωνικών διαγραμμάτων Piper, στον πίνακα 5.3 παρατηρούνται παρόμοιοι τύποι νερών όσο αφορά τα δείγματα των γεωτρήσεων της Μεσσαράς και της Δυτ. Πελοποννήσου ενώ λόγω της υψηλής αλατότητας στα δείγματα της Άρτας παρατηρείται διαφοροποίηση στον χημισμό σε σχέση με τα δείγματα της Μεσσαράς, εκτός από την γεώτρηση D25 η οποία φέρει παρόμοιο τύπο νερό.

Πιο συγκεκριμένα στους χημικούς τύπους των νερών της Μεσσαράς και της Δυτ. Πελοποννήσου συμμετέχουν τα ίδια χημικά στοιχεία εκτός από το Mg (μαγνήσιο) που παρατηρείται μόνο στο δείγμα της γεώτρησης Περί 1 (Μεσσαρά) στην συγκεκριμένη σύγκριση. Όσο αφορά τους χημικούς τύπους νερών της Άρτας προκύπτει το συμπέρασμα πως πρόκειται για διαφορετικούς τύπους νερών σε σχέση με την Μεσσαρά εκτός από την γεώτρηση D25 που τα κύρια χημικά της στοιχεία ταυτίζονται με εκείνα της Μεσσαράς.



Σχήμα 5.1: Διάγραμμα Piper, παρίστανται οι συστάσεις των δειγμάτων νερού από τις τρεις περιοχές μελέτης.

Με γνώμονα το διάγραμμα Piper (σχήμα 5.1) διακρίνονται οι εξής ομαδοποιήσεις:

- Όσο αφορά τα κατιόντα, σχεδόν όλα τα δείγματα των γεωτρήσεων κατατάσσονται στην κατηγορία των ασβεστούχων εκτός από το δείγμα Πλατ 2 (Μεσσαρά) που ανήκει στην κατηγορία μικτής σύστασης ασβεστούχα-μαγνησιούχα και τα δείγματα A1SP2, B3SP1 (Άρτα) που ανήκουν στην κατηγορία καλιονατριούχα.
- Όσο αφορά τα ανιόντα, υπάρχουν τρεις(3) διαφοροποιήσεις. Τα δείγματα της Μεσσαράς και το Βρομονέρι (Δυτ. Πελοπόννησος) ανήκουν στην κατηγορία μικτής σύστασης ανθρακικά-θειικά. Τα δείγματα A1SP2, B3SP1

(Άρτα) που ανήκουν στην κατηγορία χλωριούχα. Τα δείγματα της Δυτ. Πελοποννήσου και το D25 (Άρτα) ανήκουν στα ανθρακικά.

- Όσο αφορά το σύνολο των ιόντων, τα δείγματα της Μεσσαράς και της Δυτ. Πελοποννήσου ανήκουν στην κατηγορία ασβεστομαγνησιούχα εκτός από τα Λουτρά Σελινιάτικα και τη Πηγή Πουρνάρι(Δυτ. Πελοπόννησος) που μαζί με το δείγμα D25 (Άρτα) κατατάσσονται στη κατηγορία μικτής σύστασης ασβεστομαγνησιούχα-ανθρακικά. . Τα δείγματα A1SP2, B3SP1 (Άρτα) που ανήκουν στην κατηγορία χλωροθειικά.

5.4 Σύγκριση τιμών TDS

Μεσσαρά	τιμές TDS (mg/lit)	Δυτ. Πελοπόννησος	τιμές TDS (mg/lit)	Άρτα	τιμές TDS (mg/lit)
Μελιδοχώρι 1	500	Βρομονέρι	1159	SP2 A ₁₋₃	45000
Μελιδοχώρι 2	595	Λουτρά Σελινιάτικα	867	SP1 B ₁₋₃	37320
Περί 1	895	Απιδέωνας	721	D25	581
Περί 2	1412	Λουτρά Ξυλοκέρας	725	D40	–
Περί 3	713	Πηγή Πουρνάρι	688		
Πλάτανος 1	1378	Πηγή Βρανάς	615		
Πλάτανος 2	411				

Πίνακας 5.4: Τιμές TDS των τριών περιοχών μελέτης, Μεσσαρά, Δυτ. Πελοπόννησος και Άρτα

Βάσει των αποτελεσμάτων των εξισώσεων για τον υπολογισμό των Συνολικά Διαλελυμένων Στερεών (TDS) μετρούμενων σε mg/lit, στον πίνακα 5.4 παρατηρείται πως στις περιοχές της Μεσσαράς και τις Δυτ. Πελοποννήσου, οι τιμές είναι κοντινές και κάτω των 1000 mg/lit εκτός των περιπτώσεων του Βρομονερίου(Δυτ. Πελοπόννησος), του Περί 2 και του Πλατ 1 (Μεσσαρά) όπου το νερό χαρακτηρίζεται μεταλλικό. Συνεπώς το νερό στις άλλες περιπτώσεις μπορεί να χαρακτηριστεί γλυκό. Ενώ οι τιμές των γεωτρήσεων της Άρτας είναι αισθητά υψηλότερες σε κλίμακα χιλιάδων σε σχέση με τις τιμές της Μεσσαράς εκτός από την τιμή της γεώτρησης D25 που είναι χαμηλότερη και πολύ κοντά με την τιμή της γεώτρησης Μελ 2 (Μεσσαρά).

Πιο συγκεκριμένα η τιμή της γεώτρησης Περί 3 (Μεσσαρά) 713mg/lit πλησιάζει την τιμή της γεώτρησης Απιδέωνας (Δυτ. Πελοπόννησος) 721mg/lit και της γεώτρησης Λουτρά Ξυλοκέρας (Δυτ. Πελοπόννησος) 725mg/lit αντίστοιχα. Επιπλέον η τιμή της γεώτρησης Περί 1 (Μεσσαρά) 895mg/lit είναι πολύ κοντά με την τιμή της γεώτρησης Λουτρά Σελινιάτικα (Δυτ. Πελοπόννησος) 867mg/lit.

5.5 Σύγκριση τιμών ολικής σκληρότητας

Μεσσαρά	ολική σκληρότητα (mg/l) CaCO ₃	Δυτ. Πελοπόννησος	ολική σκληρότητα (mg/l) CaCO ₃	Άρτα	ολική σκληρότητα (mg/l) CaCO ₃
Μελιδοχώρι 1	97,2	Βρομονέρι	672	SP2 A ₁₋₃	4981
Μελιδοχώρι 2	113,5	Λουτρά Σελινιάτικα	322,5	SP1 B ₁₋₃	4321
Περί 1	500	Απιδέωνας	392,8	D25	304
Περί 2	367	Λουτρά Ξυλοκέρας	426,2	D40	2377
Περί 3	248,7	Πηγή Πουρνάρι	280,4		
Πλάτανος 1	272,4	Πηγή Βρανάς	353,8		
Πλάτανος 2	65,8				

Πίνακας 5.5: Τιμές ολικής σκληρότητας σε mg/lit CaCO₃ των τριών περιοχών μελέτης, Μεσσαρά, Δυτ. Πελοπόννησος και Άρτα

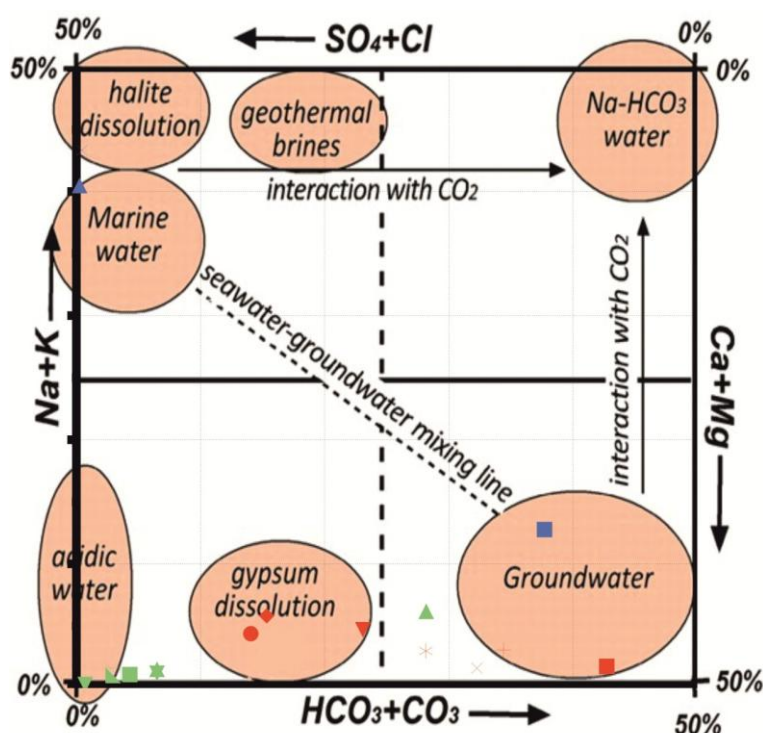
Βάσει των αποτελεσμάτων των τιμών της ολικής σκληρότητας μετρούμενης σε mg/lit σε CaCO₃, στον πίνακα 5.5 παρατηρείται ότι η ολική σκληρότητα στην περιοχή της Μεσσαράς έχει κοντινές τιμές με την ολική σκληρότητα των περιοχών της Δυτ. Πελοποννήσου. Ενώ οι τιμές της ολικής σκληρότητας της Άρτας είναι αισθητά υψηλότερες σε κλίμακα χιλιάδων σε σχέση με τις τιμές της Μεσσαράς εκτός από την τιμή της γεώτρησης D25 που είναι σχετικά χαμηλή αλλά κοντά με την τιμή της γεώτρησης Πλατ 1 (Μεσσαρά).

Πιο συγκεκριμένα η τιμή της ολικής σκληρότητας για την γεώτρηση Πλατ 1 (Μεσσαρά) 272,4(mg/l)CaCO₃ πλησιάζει την τιμή της Πηγής Πουρνάρι (Δυτ. Πελοπόννησος) 280,4(mg/l)CaCO₃. Όσο αφορά την τιμή της γεώτρησης Περί 2 (Μεσσαρά) 367(mg/l)CaCO₃ προσεγγίζει την τιμή της Πηγής Βρανάς (Δυτ. Πελοπόννησος) 353,8(mg/l)CaCO₃.

5.6 Σύγκριση των συστάσεων των δειγμάτων σε διάγραμμα Ludwig Langelier

Στο διάγραμμα L.L. (σχήμα 5.2) διακρίνονται τέσσερις(4) κατηγοριοποιήσεις των δειγμάτων νερού:

1. Τα δείγματα βρίσκονται ανάμεσα στο 0-10 % meq HCO_3 ανήκουν στην κατηγορία των όξινων νερών όπως είναι όλα τα δείγματα της Δυτ. Πελοποννήσου εκτός του δείγματος των Λουτρών Ξυλοκέρας
2. Τα δείγμα που βρίσκονται ανάμεσα στο 10-30 % meq HCO_3 ανήκουν στην κατηγορία των νερών που περιέχουν διαλελυμένο γύψο όπως είναι τα Περί 1,2,3, Πλατ 1 (Μεσσαρά) και Λουτρά Ξυλοκέρας(Δυτ. Πελοπόννησος).
3. Τα δείγματα που βρίσκονται πάνω από 30 % meq HCO_3 ανήκουν στην κατηγορία των υπογείων νερών όπως είναι τα Μελ1,2 και Πλατ 2 (Μεσσαρά) και D25 (Άρτα).
4. Τα δείγματα SP1,SP2 (Άρτα) ανήκουν στην κατηγορία του θαλασσινού νερού ή στα νερά που περιέχουν διάλυση αλίτη (βρίσκονταν πάνω στον κατακόρυφο άξονα)



Σχήμα 5.2: Διάγραμμα Ludwig Langelier, παρίστανται οι συστάσεις των δειγμάτων νερού από τις τρεις περιοχές μελέτης

5.7 Σύγκριση θερμοκρασιών στο ταμιευτήρα

Μεσσαρά	T ₁ οC Na-K-Ca	T ₂ οC Na-K-Ca-Mg	Δυτ. Πελοπόννησος	T ₁ οC Na-K-Ca	T ₂ οC Na-K-Ca-Mg	Άρτα	T ₁ οC Na-K-Ca	T ₂ οC Na-K-Ca-Mg
Μελιδοχώρι 1	120	46	Βρομονέρι	108	106	SP2 A ₁₋₃	150	46,3
Μελιδοχώρι 2	101	51	Λουτρά Σελινιάτικα	173	143	SP1 B ₁₋₃	144,6	37
Περί 1	121	70	Απιδέωνας	133	78	D25	–	–
Περί 2	124	42	Λουτρά Ξυλοκέρας	126	82	D40	115	26
Περί 3	126	77	Πηγή Πουρνάρι	107	68			
Πλάτανος 1	123	45	Πηγή Βρανάς	140	102			
Πλάτανος 2	179	–						

Πίνακας 5.6: Θερμοκρασίες που προέκυψαν από την χρήση κατάλληλων γεωθερμομέτρων των τριών περιοχών μελέτης, Μεσσαρά, Δυτ. Πελοπόννησος και Άρτα

Βάσει των θερμοκρασιών που υπολογίστηκαν με την χρήση κατάλληλων και αξιόπιστων γεωθερμομέτρων, στον πίνακα 5.6 παρατηρείται πως οι θερμοκρασίες $T_1^{\text{ταμ}}$ της Μεσσαράς είναι παραπλήσιες με τις θερμοκρασίες $T_1^{\text{ταμ}}$ της Δυτ. Πελοποννήσου (γεωθερμόμετρο Na-K-Ca). Επίσης και οι τιμές των θερμοκρασιών $T_1^{\text{ταμ}}$ της Άρτας είναι κοντινές σε σχέση με τις θερμοκρασίες της Μεσσαράς. Ενώ η θερμοκρασίες $T_2^{\text{ταμ}}$ της Μεσσαράς είναι μικρότερες σε σχέση με την θερμοκρασίες $T_2^{\text{ταμ}}$ της Δυτ. Πελοποννήσου (γεωθερμόμετρο Na-K-Ca-Mg με διόρθωση) αλλά υψηλότερες από τις θερμοκρασίες $T_2^{\text{ταμ}}$ της Άρτας.

Πιο συγκεκριμένα, όσο αφορά το γεωθερμόμετρο Na – K – Ca, η θερμοκρασία $T_1^{\text{ταμ}}$ της Μελ 2(Μεσσαρά) 101°C προσεγγίζει τις θερμοκρασίες $T_1^{\text{ταμ}}$ της Πηγής Πουρνάρι (Δυτ. Πελοπόννησος) 107°C και $T_1^{\text{ταμ}}$ του Βρομονερίου (Δυτ. Πελοπόννησος) 108°C . Οι θερμοκρασία $T_1^{\text{ταμ}}$ των Περί 1,2,3 και Πλατ 1 (Μεσσαρά) 121°C , 124°C , 126°C και 123°C ταυτίζονται με την θερμοκρασία $T_1^{\text{ταμ}}$ των Λουτρών Ξυλοκέρας (Δυτ. Πελοπόννησος) 126°C . Όσο αφορά το γεωθερμόμετρο Na – K – Ca – Mg, η θερμοκρασία $T_2^{\text{ταμ}}$ του Μελ 1(Μεσσαρά) 46°C είναι ίδια με την θερμοκρασία $T_2^{\text{ταμ}}$ της γεώτρησης SP2 A₁₋₃ (Άρτα) $46,3^{\circ}\text{C}$, όπως και η θερμοκρασία $T_2^{\text{ταμ}}$ του Πλατ 1 (Μεσσαρά) 45°C είναι κοντά στην προαναφέρσασα. Η θερμοκρασία $T_2^{\text{ταμ}}$ του Περί 2 (Μεσσαρά) 42°C είναι κοντά με την θερμοκρασία $T_2^{\text{ταμ}}$ της γεώτρησης SP1 B₁₋₃ (Άρτα) 37°C . Επί προσθέτως η θερμοκρασία $T_2^{\text{ταμ}}$ του Περί 3 (Μεσσαρά) 77°C προσεγγίζει την θερμοκρασία $T_2^{\text{ταμ}}$ της γεώτρησης Απιδέωνας (Δυτ. Πελοπόννησος) 78°C .

5.8 Σύγκριση τιμών δεικτών κορεσμού SI

Μεσσαρά	δείκτης κορεσμού SI/ασβεσίτη	Εκτίμηση	δείκτης κορεσμού SI/δολομίτη	Εκτίμηση	Δυτ. Πελοπόννησος	δείκτης κορεσμού SI/ασβεσίτη	Εκτίμηση	δείκτης κορεσμού SI/δολομίτη	Εκτίμηση	Άρτα	δείκτης κορεσμού SI/ασβεσίτη	Εκτίμηση	δείκτης κορεσμού SI/δολομίτη	Εκτίμηση
Μελιδοχώρι 1	0,22	υπέρκορο	0,3	υπέρκορο	Βρομονέρι	0,1	κορεσμένο	-0,54	ακόρεστο	SP2 A ₁₋₃	0,78	υπέρκορο	1,6	υπέρκορο
Μελιδοχώρι 2	-0,005	ακόρεστο	-0,15	ακόρεστο	Λουτρά Σελινιάτικα	0,48	υπέρκορο	0,26	κορεσμένο	SP1 B ₁₋₃	0,67	υπέρκορο	1,48	υπέρκορο
Περί 1	0,76	υπέρκορο	1,16	υπέρκορο	Απιδέωνας	0,38	υπέρκορο	-0,02	ακόρεστο	D25	0,57	υπέρκορο	0,93	υπέρκορο
Περί 2	0,43	υπέρκορο	0,19	υπέρκορο	Λουτρά Ξυλοκέρας	0,06	κορεσμένο	-0,4	ακόρεστο	D40	1,55	υπέρκορο	3,2	υπέρκορο
Περί 3	0,4	υπέρκορο	0,37	υπέρκορο	Πηγή Πουρνάρι	0,08	κορεσμένο	-0,26	ακόρεστο					
Πλάτανος 1	0,72	υπέρκορο	1,34	υπέρκορο	Πηγή Βρανάς	0,21	κορεσμένο	-0,28	ακόρεστο					
Πλάτανος 2	0,075	κορεσμένο	0,48	υπέρκορο										

Πίνακας 5.7: Τιμές δείκτη κορεσμού προς ασβεσίτη και δείκτη κορεσμού προς δολομίτη των τριών περιοχών μελέτης, Μεσσαρά, Δυτ. Πελοπόννησος και Άρτα

Βάσει των αποτελεσμάτων από τους υπολογισμούς των δεικτών κορεσμού SI, στον πίνακα 5.7 παρατηρούνται ότι: Ως προς τον ασβεστίτη, και στις τρεις περιπτώσεις-περιοχές υπάρχει κορεσμός εκτός από το δείγμα Μελ 2 (Μεσσαρά) που χαρακτηρίζεται ως ακόρεστο. Ως προς τον δολομίτη, στις περιοχές της Μεσσαράς και της Άρτας υπάρχει υπερκορεσμός ενώ στις περιοχές της Δυτ. Πελοποννήσου το νερό χαρακτηρίζεται ακόρεστο.

Πιο συγκεκριμένα, όσο αφορά τον δείκτη κορεσμού ως προς ασβεστίτη, οι τιμές των γεωτρήσεων Περί 2 και 3 (Μεσσαρά) 0,43 και 0,4 ταυτίζονται με την τιμή της γεώτρησης Λουτρά Σελινιάτικα (Δυτ. Πελοπόννησος) με τιμή 0,48 και χαρακτηρίζονται ως υπέρκορα. Η τιμή της γεώτρησης Πλατ 1 (Μεσσαρά) 0,72 είναι σχεδόν ίδια με την τιμή της γεώτρησης SP2 (Άρτα) με τιμή 0,78 και χαρακτηρίζονται ως υπέρκορα. Η τιμή του δείγματος Πλατ 2 (Μεσσαρά) 0,075 είναι ανάμεσα στις τιμές των δειγμάτων των Λουτρών Ξυλοκέρας και Πηγή Πουρνάρι (Δυτ. Πελοπόννησος) 0,06 και 0,08 αντίστοιχα. Όσον αφορά στον δείκτη κορεσμού ως προς δολομίτη δεν παρατηρείται κάποια ταύτιση τιμών αλλά η εκτίμηση για τις γεωτρήσεις της Μεσσαράς και της Άρτας είναι ίδια (υπέρκορο) εκτός από το δείγμα Μελ 2 (Μεσσαρά) που χαρακτηρίζεται ως ακόρεστο.

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα

Δύο ήταν οι βασικοί στόχοι της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Ο πρώτος στόχος ήταν να συγκριθούν οι γεωλογικές συνθήκες, οι μετρήσεις θερμοκρασιών και τα αποτελέσματα αναλύσεων και επεξεργασίας χημισμού των υδάτων, από πιθανά γεωθερμικά πεδία χαμηλής ενθαλπίας σε περιοχές της Μεσσαράς στην Κρήτη με το γεωθερμικό πεδίο χαμηλής ενθαλπίας της Άρτας και με της δυτικής Πελοποννήσου. Ο δεύτερος στόχος ήταν να δοκιμαστούν διάφορα γεωθερμόμετρα ώστε να γίνει η επιλογή του πιο αξιόπιστου και θα μπορεί να δώσει αποτελέσματα για περισσότερα πιθανά γεωθερμικά πεδία των Εξωτερικών Ελληνίδων.

Οι υδροφόροι ορίζοντες της Μεσσαράς, της Δυτ. Πελοποννήσου και της Άρτας αναπτύσσονται μέσα σε ανθρακικά πετρώματα. Είτε άμεσα είτε έμμεσα, οι υδροφόροι έχουν ενδείξεις για διαλυτοποίηση θειικών ορυκτών. Ως εκ τούτου, το γενικό γεωλογικό πλαίσιο μας επιτρέπει μία σύγκριση των υδάτων.

Οι μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε χλωροϊόντα και θειικά ιόντα στο γεωθερμικό νερό της Άρτας υποδηλώνουν ότι το νερό αυτό κατά την κυκλοφορία του εντός του ταμιευτήρα και κατά την άνοδό του προς την επιφάνεια ήρθε σε επαφή με εβαποριτικού τύπου πετρώματα, όπως είναι η γύψος και το ορυκτό αλάτι, τα οποία αποδεδειγμένα υπάρχουν στο γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής μελέτης. Η επίδραση της ύπαρξης γύψων στην περιοχή φαίνεται από τον χημισμό της αβαθούς γεώτρησης D25 που ανήκει στη κατηγορίων επιφανειακά νερών οξυανθρακικής σύστασης εμπλουτισμένων σε θειικά.

Μετά από δοκιμές προέκυψε ότι το γεωθερμόμετρο Na-K-Ca με διόρθωση Mg, είχε τα πιο ρεαλιστικά αποτελέσματα δίδοντας θερμοκρασίες ταμιευτήρα που κυμαίνονται από 37°C- 47°C για τα δείγματα SP2 και SP1, για το δείγμα D40 είναι 26°C ενώ για το δείγμα D25 δεν απέδωσε αποτέλεσμα.

Με βάση τις δοκιμές που έγιναν στη γεώτρηση SP2 της Άρτας, δοκιμάστηκαν τα γεωθερμόμετρα του χαλκηδόνιου και του Na-K-Ca με διόρθωση Mg. Οι εκτιμώμενες θερμοκρασίες για το γεωθερμόμετρο του χαλκηδόνιου έδωσαν τιμές μικρότερες από τις θερμοκρασίες που μετρήθηκαν στο κολάρο της γεώτρησης οπότε απορρίφθηκαν.

Τα δείγματα από την **δυτική Πελοπόννησο** Βρομονέρι, Πουρνάρι, Ξυλοκέρας, Σελιανίτικα, Βρανάς έχουν γενικό υδροχημικό χαρακτήρα ασβεστούχων-όξινων ανθρακικών και είναι μετεωρικής προέλευσης, χωρίς ανάμειξη με θαλασσινό νερό. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις θεικών ιόντων στα δείγματα αποδίδονται κυρίως στο γεγονός ότι το νερό σε μεγάλο βάθος βρέθηκε σε επαφή με εβαπόριτες.

Τα δείγματα Βρομονέρι, Ξυλοκέρας και Βρανάς υποδηλώνουν τα ιόντα χλωρίου και νατρίου έχουν θαλάσσια προέλευση. Το πλεόνασμα νατρίου στα δείγματα Πουρνάρι και Σελιανίτικα πιθανό να οφείλεται σε αλληλεπίδραση του υπόγειου νερού με πετρώματα της περιοχής. Οι γεωλογικοί σχηματισμοί όπου βρίσκονται οι δύο παραπάνω πηγές είναι ιζήματα, κυρίως αργιλικά. Είναι πιθανό να λαμβάνουν χώρα διαδικασίες ιοντοανταλλαγής μεταξύ νερού και ανώτερου υδροφορέα (Λαμπράκης 2004).

Μετά από δοκιμές προέκυψε ότι το γεωθερμόμετρο Na-K-Ca με διόρθωση Mg, είχε τα πιο ρεαλιστικά αποτελέσματα δίδοντας θερμοκρασίες ταμιευτήρα που κυμαίνονται από 70°C-80°C για τα δείγματα Πουρνάρι, Απιδεώνας και Ξυλοκέρα άνω οι θερμοκρασίες για τα δείγματα Βρομονέρι, Βρανάς και Σελιανίτικα κυμαίνονται από 100°C -140°C. Οι θερμοκρασίες αυτές δεν μπορεί να επιβεβαιωθούν από τα διαθέσιμα στοιχεία.

Το δείγματα από τη **Μεσσαρά** ανήκουν κυρίως στη κατηγορία επιφανειακά νερών, ασβεστούχων-οξυανθρακικής σύστασης εμπλουτισμένων και αυτά σε θεϊκά που πιθανώς να οφείλεται στην κυκλοφορία του νερού, μέσω ρηγμάτων, εντός των ανθρακικών σχηματισμών και της εβαποριτικής σειράς της περιοχής.

Σύμφωνα με το γεωθερμόμετρο Na-K-Ca με διόρθωση Mg, που θεωρείται το πιο αξιόπιστο για ρευστά χαμηλής ενθαλπίας, η εκτιμώμενη θερμοκρασία στον πιθανό ταμιευτήρα στην περιοχή Μελιδοχώρι κυμαίνεται από 46 °C (γεώτρηση Mel1) - 51°C (γεώτρηση Mel2), στην περιοχή Πλάτανος εκτιμάται στους 45°C (γεώτρηση Plat 2) ενώ για την περιοχή Περί η εκτίμηση της θερμοκρασίας για το πιθανό γεωθερμικό ταμιευτήρα κυμαίνεται μεταξύ 70°C -77°C για τα δείγματα από τις γεωτρήσεις Peri 1 και Peri 3 αντίστοιχα.

Βιβλιογραφία

ΔΙΕΘΝΗΣ

Arnórsson, S., (1983), Chemical equilibria in Icelandic geothermal systems—Implications for chemical geothermometry investigations: *Geothermics*, 12(2-3), 119-128.

Arnórsson, S., (1985), The use of mixing models and chemical geothermometers for estimating underground temperatures in geothermal systems: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 23(3-4), 299- 335.

Ball, J.W., Nordstrom, D.K., and Zachmann, D.W., (1987), WATEQ4F--A personal computer FORTRAN translation of the geochemical model WATEQ2 with revised data base: U.S. Geological Survey Open-File Report 87-50, 108 p.

Fouillac, R., Michard, S. (1981): Sodium/Lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs. *Geothermics*, 10, 55-70.

Fournier O. R. (1977): Chemical Geothermometers and Mixing Models for Geothermal Systems, *Geothermics*, Volume 5.

Fournier O. R. (1979): A Revised Equation for the Na/K Geothermometer, *Geothermal Resources Council Transactions Bulletin*, Volume 3.

Fournier O. R. (1989): The Solubility of Silica in Hydrothermal Solutions: Practical Applications.

Fournier O. R. (1990): Interpretation of Na-K-Mg Relations in Geothermal Waters, *Geothermal Resources Council Transactions Bulletin*, Volume 14.

Fournier O. R. and Potter W. R. II (1979): Magnesium Correction to the Na-K-Ca Chemical Geothermometer, *Geochim. Cosmochim. Acta* 43.

Fournier O. R. and Potter W. R. II (1983): A Revised and Expanded Silica (quartz) Geothermometer, *Geothermal Resources Council Transactions Bulletin*, Volume 11.

Fournier R.O. and Truesdell A.H. (1973): An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37.

Gibbs, R. J. (1970). Mechanisms controlling world water chemistry. *Science* 170: 1088-1090.

Giggenbach W.F. (1988): Geothermal solute equilibria. *Geochimica. Cosmochim. Acta*, 52.

Giggenbach W.F. (1991): Chemical techniques in geothermal exploration; Application of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development (D'Amore F., Ed.), UNITAR/UNDP Center on Small Energy Resources, Rome.

Giggenbach W.F., (1988): Geothermal solute equilibria. *Geochimica. Cosmochim. Acta* 52, 2749 - 2765.

Hem, J.D., (1992), Study and interpretation of chemical characteristics of natural water (3d ed.): U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254, 263 p.

Hounslow W. A. (1995): Water Quality data; Analysis and Interpretation, Lewis Publishers, Oklahoma.

Kharaka Y.K, Mariner R. H. (1989): Chemical Geothermometers and Their Application to Formation Waters from Sedimentary Basins. In: Naser N. D., McCulloh, T. H. (Eds.), *Thermal History of Sedimentary Basins; Methods and Case Histories*, Springer, New York,, 99–117.

Marini L. (2000): Geochemical techniques for the exploration and exploitation of geothermal energy, Genova.

Nieva, D., Nieva, R. (1987),: Developments in Geothermal Energy in Mexico-Part Twelve. A Cationic Geothermometer For Prospecting of Geothermal Resources, *Heat Recovery Systems*, 7(3), 243-258.

Tonani, F., (1980), Some remarks on the application of geochemical techniques in geothermal exploration, in *Proceedings of Advances in European Geothermal Research*, 2nd Symposium: Strasbourg, 428-443.

Truesdell, A. H., and B. F. Jones. (1974). Wateq, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters, *J. Res. U. S. Geol. Surv.*, 2(2), 233-248.

Truesdell, A.H. (1976): Summary of Section III - Geochemical Techniques in Exploration, Proceedings, the Second United Nations Symposium on the Development and Use of Geothermal Resources, San Francisco, CA, 1, 1iii-1xiii.

Truesdell, A.h, (1984). Chemical geothermometers for geothermal exploration.In: Fluid mineral equilibra in hydrothermal systems.W.W.Henley et al. Eds.Rev.Econ.Geol. v.1, pp31-42.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ

Αγριμάκη Α. (2016): Μελέτη γεωλογικών παραμέτρων και διερεύνηση της θερμοκρασίας του υπογείου υδροφορέα στη νοτιοδυτική Μεσσαρά, Κρήτη, Διπλωματική εργασία Πολυτεχνείο Κρήτης.

Βουδούρης Κ. (2015): Εκμετάλλευση & Διαχείριση Υπόγειου Νερού. Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, σελ. 35-67.

Βρέλλης Γρ., Βέκιος Π., Ευθυμιόπουλος Θ., Σπυρίδωνος Ε. (2007): Τελική Μελέτη Γεωθερμικού Πεδίου Συκιών-Άρτας, Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα

Λαμπράκης, Ν., Soren, J., Παναγόπουλος, Γ., Πυτικάκης, Ε. (2004): Υδροχημικές συνθήκες και ποιότητα των υπόγειων νερών της πεδινής ζώνης της λεκάνης του ποταμού Πηνειού, ν. Ηλείας. Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας XXXVI. Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου Θεσ/νίκη.

Μπουτσάκης Κ. (2016): Διερεύνηση θερμοκρασιακών μεταβολών σε υδροφορείς της Μεσσαράς, Διπλωματική εργασία Πολυτεχνείο Κρήτης

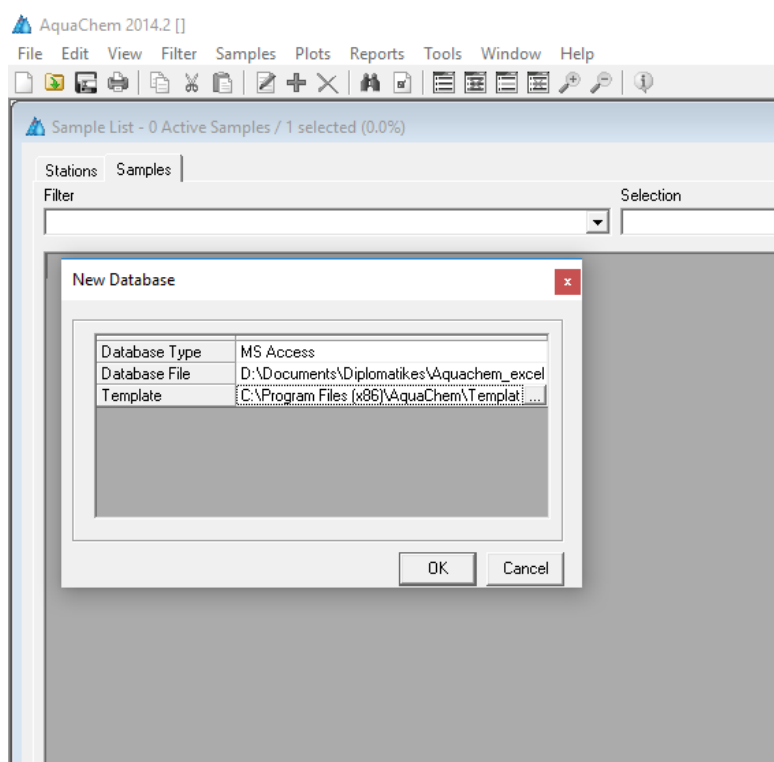
Σμπώκος Μ. (2015): Μελέτη γεωλογικών παραμέτρων και διερεύνηση της θερμοκρασίας του υπόγειου υδροφορέα στην νοτιοδυτική Μεσσαρά, Κρήτη, Διπλωματική εργασία Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Πολυτεχνείου Κρήτης .

Στρατικόπουλος Κ (2007): Υδρογεωλογική και υδροχημική μελέτη των θερμομεταλλικών πηγών της Δυτικής Πελοποννήσου με την χρήση σταθερών ισοτόπων.

Παράρτημα

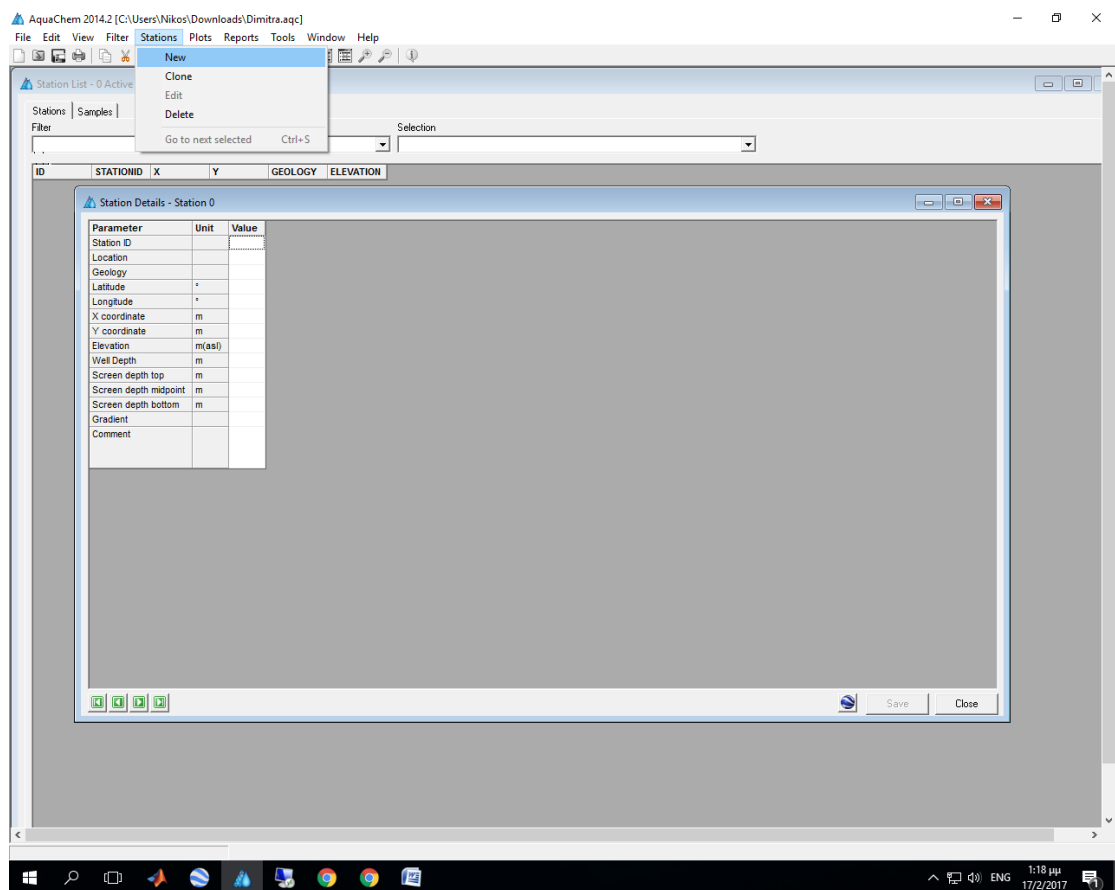
Εισαγωγή και επεξεργασία δεδομένων με το λογισμικό AquaChem 2014, Trial Version

Πριν ακόμα γίνει η εισαγωγή των δεδομένων στο πρόγραμμα πρέπει να δημιουργηθεί ένα αρχείο .aqc, το οποίο είναι η βάση δεδομένων που θα αποθηκεύονται τα δεδομένα και οι τυχόν αλλαγές τους. Εφόσον έχουμε ανοίξει το λογισμικό επιλέγουμε file→new, ως πρότυπο επιλέγουμε το πρότυπο αρχείο από τα ήδη υπάρχοντα αρχεία που προέκυψαν από την εγκατάσταση του λογισμικού και αποθηκεύουμε το αρχείο με επιλέγοντας όνομα και τοποθεσία.



Εικόνα 1: Αποθήκευση αρχείου.

Στη συνέχεια, προσθέτουμε τα δείγματα δηλαδή τις γεωτρήσεις, δημιουργώντας ένα σταθμό. Η δημιουργία ενός σταθμού μπορεί να γίνει μέσω των εντολών Stations→new είτε με την συντόμευση της εντολής "+" στη γραμμή εργαλείων και στην κάτω δεξιά γωνία του παραθύρου.



Εικόνα 2: Εισαγωγή σταθμού.

Έπειτα, καταχωρούνται τα στοιχεία της γεώτρησης, όνομα, συντεταγμένες και βάθος.

Parameter	Unit	Value
Station ID		
Location		
Geology		
Latitude	°	
Longitude	°	
X coordinate	m	
Y coordinate	m	
Elevation	m(asl)	
Well Depth	m	
Screen depth top	m	
Screen depth midpoint	m	
Screen depth bottom	m	
Gradient		
Comment		

Εικόνα 3: Εισαγωγή στοιχείων γεώτρησης.

Αφού αποθηκεύσουμε τα στοιχεία της γεώτρησης, προσθέτουμε τις λεπτομέρειες του δείγματος. Το συγκεκριμένο βήμα γίνεται επιλέγοντας στο αναδυόμενο παράθυρο τη καρτέλα Samples.

AquaChem 2014.2 [C:\Users\Nikos\Downloads\Dimitra.aqc]

File Edit View Filter Samples Plots Reports Tools Window Help

Sample Details - Sample 0

Sample | Station

Parameter	Value
Station ID	
Sample ID	
Sampling Date	
Analysis Date	
Project	
Water Type	
shortWatertype	
Comment	

☐ Sample is representative for this site

Measured | Calculated | Modeled

Parameter Group: All Ions

Parameter	Unit	Value	meq/L
Ca	mg/l		
Mg	mg/l		
Na	mg/l		
K	mg/l		
Cl	mg/l		
Measured Alkalinity	mg/L		
HCO3	mg/l		
CO3	mg/l		
SO4	mg/l		
F	mg/l		
NO2	mg/l		
NO3	mg/l		
Al_diss	ug/l		
CN_diss	ug/l		
Al_tot	ug/l		
CN_tot	ug/l		
As_diss	ug/l		
As_tot	ug/l		
B	mg/l		
Ba	mg/l		

Εικόνα 4: Εισαγωγή δεδομένων γεώτρησης.

Η ίδια διαδικασία ακολουθείται για όλες τις γεωτρήσεις. Από τη στιγμή που έχουν εισαχθεί όλα τα δεδομένα των γεωτρήσεων το λογισμικό προσδιορίζει αυτόματα το χημικό τύπου του ρευστού. Αν για οποιοδήποτε λόγο επιθυμούμε να εισαχθούν επιπλέον στοιχεία ή για τυχόν διορθώσεις η εντολή αυτή γίνεται είτε πατώντας δεξί και επιλέγοντας την εντολή "edit" είτε με διπλό κλικ στη συγκεκριμένη γεώτρηση.

AquaChem 2014.2 [D:\Documents\Diplotatikes\AquaChem_excel\Database\Mega.aqc]

File Edit View Filter Stations Plots Reports Tools Window Help

Station List - 31 Active Stations / 1 selected (3,2%)

Stations Samples

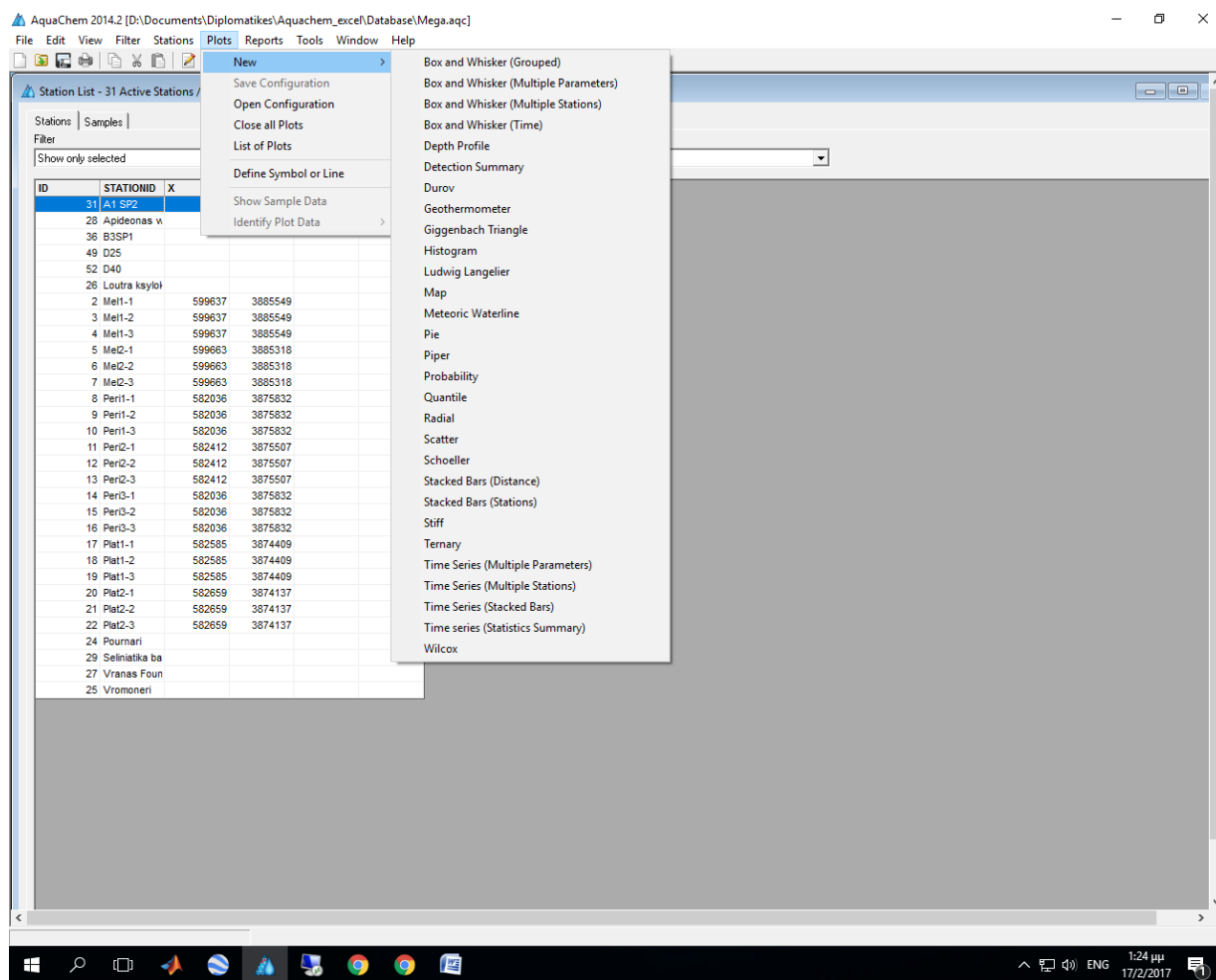
Filter Selection

Show only selected

ID	STATIONID	X	Y	GEOLOGY	ELEVATION
31	A1 SP2				
28	Apideonas v				
36	B3SP1				
49	D25				
52	D40				
26	Loutra ksylot				
2	Me1-1	599637	3885549		497
3	Me1-2	599637	3885549		497
4	Me1-3	599637	3885549		497
5	Me2-1	599663	3885318		423
6	Me2-2	599663	3885318		423
7	Me2-3	599663	3885318		423
8	Peri1-1	582036	3875832		85
9	Peri1-2	582036	3875832		85
10	Peri1-3	582036	3875832		85
11	Peri2-1	582412	3875507		91
12	Peri2-2	582412	3875507		91
13	Peri2-3	582412	3875507		91
14	Peri3-1	582036	3875832		85
15	Peri3-2	582036	3875832		85
16	Peri3-3	582036	3875832		85
17	Plat1-1	582585	3874409		120
18	Plat1-2	582585	3874409		120
19	Plat1-3	582585	3874409		120
20	Plat2-1	582659	3874137		113
21	Plat2-2	582659	3874137		113
22	Plat2-3	582659	3874137		113
24	Pournari				
29	Selinatika ba				
27	Vranas Foun				
25	Vromoneri				

Εικόνα 5: Γεωτρήσεις.

Μέσω των εντολών Plots→new μπορούμε να φτιάξουμε ένα από τα διαγράμματα που φαίνονται παρακάτω.



Εικόνα 6 : Διαγράμματα.

Τέλος, αφού επιλέξουμε το επιθυμητό διάγραμμα (π.χ. Piper), το αποθηκεύουμε ως εικόνα μέσω των εντολών file→export→image στην τοποθεσία που θέλουμε.

