



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Τομέας Μεταλλευτικής Τεχνολογίας

**Ερευνητική μονάδα Γεωλογίας (Τεκτονική- Στρωματογραφία-
Γεωλογία Περιβάλλοντος)**

TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE

SCHOOL OF MINERAL RESOURCES ENGINEERING

Division of Mining Technology – Laboratory of Geology

(Tectonics- Stratigraphy- Environmental Geology)

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Μελέτη υπόθερμων τραβερτινούχων πηγών της επαρχίας Σφακίων, Δυτική Κρήτη»

Παπανικολάου Γιώργος

Εξεταστική Επιτροπή :

Εμμανουήλ Μανούτσογλου

Καθηγητής Π.Κ (επιβλέπων)

**Νικόλαος Καλλίθρακας-
Κόντος**

Καθηγητής Π.Κ

Νικόλαος Σπανουδάκης

Δρ., ΕΔΙΠ Π.Κ.

Χανιά, Ιούλιος 2019

Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας την συγγραφή της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή και κοσμήτορα της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, κύριο Μανούτσογλου Εμμανουήλ, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθώς και για την καθοδήγηση του σε όλη την διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον κύριο Καλλίθρακα-Κοντό Νικόλαο, καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων για την συμμετοχή του και την παρουσία του στην εξεταστική επιτροπή της παρουσίασης μου.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου και να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τον Σπανουδάκη Νικόλαο, Δρ., ΕΔΙΠ του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, για την αμέριστη προσοχή που μου έδειξε σε όλη την διάρκεια της συγγραφής, επιλύοντας απορίες, δίνοντας συμβουλές και βοηθώντας με να καταφέρω να ολοκληρώσω την συγκεκριμένη διπλωματική εργασία.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά το φιλικό μου περιβάλλον, που με την παρουσία τους και την στήριξή τους κατάφερα να ολοκληρώσω αυτόν τον κύκλο σπουδών κρατώντας ξεχωριστές αναμνήσεις για το υπόλοιπο της ζωής μου.

Τέλος οφείλω να ευχαριστήσω την οικογένεια μου τόσο για την υλική όσο και για την συναισθηματική στήριξη που μου παρείχαν σε κάθε στάδιο της ζωής μου και σε κάθε μου επιλογή.

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

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ευχαριστίες.....	ii
Περίληψη.....	v
Πρόλογος.....	viii
Κεφάλαιο 1: Τραβερτίνη.....	1
1.1 Ορισμός του τραβερτίνη.....	1
1.2 Ο Τραβερτίνης σε σύγκριση με άλλα μη θαλάσσια ανθρακικά άλατα	3
1.2.1 Ανθρακικά άλατα και διοξείδιο του άνθρακα	4
1.2.2 Ανθρακικά ορυκτά	5
1.2.3 Ισορροπία διαλυμένων ανθρακικών	7
1.2.4 Το σύστημα του ανθρακικού οξέος.....	8
1.3 Προέλευση των συστατικών στοιχείων.....	13
1.3.1 Καθίζηση του τραβερτίνη.....	13
1.4 Ταξινόμηση τραβερτίνη βάσει της προέλευσης του CO ₂	15
1.4.1 Μετεωγενείς Τραβερτίνες	15
1.4.2 Θερμογενείς τραβερτίνες.....	16
1.5 Μαγματικής προέλευσης CO ₂	17
1.5.1 Απανθράκωση	18
1.6 Νερά τύπου «Organox» και άλλες πηγές CO ₂	20
1.7 Πηγές ανθρακικών και ασβεστίου του υποβάθρου	22
1.7.1 Διάλυση ασβεστόλιθου, εμφάνιση υπογείων υδάτων και πηγές.	23
1.7.2 Διάλυση ασβεστόλιθου και υπόγεια ύδατα	23
1.7.3 Μετεωγενής πηγή υδάτων	24
1.7.4 Θερμογενείς και εκτός περιβαλλοντικών ορίων (<i>superambient</i>) μετεωγενή ύδατα πηγών	25
1.8 Χημική σύνθεση υδάτων της πηγής	27
1.8.1 Μετεωγενείς ύδατα πηγών	27
1.8.2 Το σύστημα CO ₂ -Ca-H.....	28
1.8.3 Μαγνήσιο, νάτριο, θειικό και χλωριούχο άλας	32
1.8.4 Υδατα υδροξειδίου του ασβεστίου (<i>invasive meteogene</i> -μετεωγενή εισροής)	33
1.8.5 Εκτός περιβαλλοντικών ορίων (<i>Superambient</i>) μετεωγενή πηγαία ύδατα.....	33
1.10 Οργανισμοί που σχετίζονται με τον Τραβερτίνη.....	34
1.10.1 Προκαρυωτικοί οργανισμοί.....	35
1.10.2 Ευκαρυωτικά Φύκη	36
1.10.3 Μύκητες και Λειχήνες.....	37
1.10.4 Βρυόφυτα	37
1.10.5 Τραχεόφυτα	38

1.10.6 Ο Κύκλος του Άνθρακα των μικροβίων.....	38
Κεφάλαιο 2: Γεωλογία.....	40
2.1 Γεωλογικό περίγραμμα της περιοχής του Φραγκοκάστελλου.....	40
Κεφάλαιο 3: Δείγματα και Χημικές Αναλύσεις	43
3.1 Εισαγωγή.....	43
3.2 Μεταλλικότητα των υδάτων των πηγών	44
3.2 Δείγματα από την περιοχή μελέτης στο Φραγκοκάστελλο	47
3.2.1 Δείγματα από την Πηγή Κυραλή.....	48
3.2.2 Δείγματα από την Πηγή Sunrise.....	56
3.2.3 Δείκτες κορεσμού.....	64
3.3 Τραβερτινούχες πηγές στην Ελλάδα	66
3.3.1 Θέσεις και λιθολογικοί τύποι των τραβερτινών	67
3.3.2 Γεωχημεία των γεωθερμικών ρευστών	69
3.4 Τραβερτινούχες πηγές στο Pamukkale της Τουρκίας	77
3.4.1 Γεωλογία της περιοχής.....	77
3.4.2 Τεκτονική	78
3.4.3 Γεωχημικά χαρακτηριστικά και ενδείξεις	79
Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα	84
Βιβλιογραφία	86
Διεθνής	86
Ελληνική.....	95

Περίληψη

Στην διπλωματική εργασία γίνεται μια προσπάθεια συστηματικής προσέγγισης των τραβερτινούχων πηγών της ευρύτερης περιοχής Φραγκοκάστελλου της επαρχίας Σφακιών του ν. Χανίων στην δυτική Κρήτη, μιας συστοιχίας πηγών που εκφορτίζονται στο παραλιακό μέτωπο. Η πρώτη πηγή που ονομάζεται από τους ντόπιους Κυραλή εκφορτίζεται στο μέτωπο του κύματος στο μέσο ενός μικρού φυσικού κόλπου ανατολικά από την θέση που έχει χτιστεί το Φραγκοκάστελλο ενώ, η δεύτερη πηγή (που για πρακτικούς λόγους ονομάστηκε Sunrise) βρίσκεται στην παραλία Ορθή άμμος. Οι δύο πηγές είναι υπόθερμες και συνδέονται με τραβερτινικές αποθέσεις, που προσμοιάζουν με μακροσκοπικές μορφοδομές σύγχρονων αποθέσεων γνωστών γεωθερμικών και ιαματικών πεδίων της Ελλάδας (Θερμοπύλες, Αιδηψό, κλπ).

Οι πηγές που μελετήθηκαν φιλοξενούνται και εκφορτίζουν υδροφόρους που βρίσκονται εντός του σχηματισμού του Νεογενούς Φραγκοκάστελλο ο οποίος καταλαμβάνει το κεντρικό τμήμα της παράκτιας ζώνης. Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές ο σχηματισμός αυτός περιλαμβάνει δύο διακριτές ιζηματογενής ακολουθίες. Η ακολουθία που σχετίζεται με τις δύο πηγές είναι ορατή ανατολικά από το Φραγκοκάστελλο, σε έναν παράκτιο κρημνό πάχους 35 μέτρων και αποτελείται κυρίως από πράσινο-μπλε αργίλους που υπόκεινται ασβεστολίθων.

Από τις πηγές αυτές συλλέχθηκαν δείγματα υδάτων σε τέσσερις διαφορετικές περιόδους δειγματοληψίας (Σεπτέμβριος του 2016, Μάιος του 2017, Αύγουστος του 2017, Σεπτέμβριος του 2018 και Ιανουάριος του 2018). Πέραν της μέτρησης φυσικοχημικών παραμέτρων που μετρήθηκαν *in situ* αναλύθηκαν τα κύρια στοιχεία και τα ιχνοστοιχεία των πηγών. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν συγκρίθηκαν με όρια που έχουν τεθεί με διαχρονικά διάφορες οδηγίες και από διάφορους οργανισμούς και θεσμούς (π.χ. της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας κτλ), για τον καθορισμό π.χ. των ανώτατων τιμών συγκεντρώσεων συγκεκριμένων στοιχείων, ή/και των ενδείξεων για την επισήμανση των συστατικών των φυσικών μεταλλικών νερών κτλ. Από τα αποτελέσματα αυτών των αναλύσεων προέκυψε ότι τα ύδατα της πηγής Κυραλή επιρεάζονται περιοδικά από θαλάσσια διείσδυση, αφού ανάλογα με την χρονική περίοδο δειγματοληψίας μπορούν να χαρακτηριστούν Ca-Mg-HCO₃-Cl, Mg-Ca-HCO₃ και Mg-Ca-HCO₃-Cl.

Οι τιμές Ολικών Διαλυμένων Στερεών (TDS) κινούνται μεταξύ 280-340 mg/L ενώ τα ύδατα της πηγής Sunrise είναι τύπου Ca-Mg-HCO₃-Cl ενώ τα Συνολικά Διαλυμένα Στερεά (TDS) κινούνται σε πολύ μικρότερο εύρος τιμών 310-318 mg/L. Σχετικά με τα ιχνοστοιχεία παρατηρείται ότι μεταξύ των άλλων υπάρχουν ίχνη F και Fe με συγκεντρώσεις 0,06-0,24 mg/L και 0,02-0,11 μg/L αντίστοιχα για την πηγή Κυραλή ενώ για την Sunrise 0.06-0.24 mg/L και 0.02-0.08 μg/L.

Πέραν των ανατέρω δόθηκε έμφαση στις αποθέσεις τραβερτίνη που συνδέονται με αυτές τις πηγές. Στην εργασία αυτήν συλλέχθηκαν και συγκρίθηκαν βιβλιογραφικά δεδομένα που σχετίζονται με τραβερτινούχες πηγές από την Ελλάδα (Αιδηψό, τον οικισμό Ήλια Αιδηψού, Θερμοπύλες και Καμμένα Βούρλα) και την Τουρκία (Pamukkale, Jandarma HS, Beltes HS, Cukurbag HS, Karahayit HS και Karasu CW). Περιληπτικά, από την σύγκριση προέκυψε ότι τα ύδατα της Κεντρικής Ελλάδας έχουν υψηλότερες τιμές Ολικών Διαλυμένων Στερεών (TDS) από αυτά του Φραγκοκάστελλου, της τάξης των 7.550-54.680 mg/L ενώ για τα δείγματα της Τουρκίας δεν έχουν βρεθεί στοιχεία. Σε σχέση με την θερμοκρασία, τα ύδατα της Κεντρικής Ελλάδας και της Τουρκίας χαρακτηρίζονται ως θερμά καθώς παρουσιάζουν κατα κύριο λόγο υψηλότερο εύρος T (°C) από τα ύδατα μελέτης της τάξης των 29,6-80,5°C και 12-35,5°C αντίστοιχα.

Abstract

In this thesis, there is a systematic approach to the travertine springs of Fragkokastello, east of Sfakia province, Chania, western Crete, an array of springs which discharge to the coastal area.

The first spring namely “Kyrali” discharges at the coastal area, in a small bay a few meters from Fragkokastello fortress, while the second namely “Sunrise” is located in the Orthi ammos beach.

The springs are hosted in the Fragkokastello formation which is located at the central part of the coastal area. According to bibliographical records the Fragkokastello formation consists of two discrete sedimentary sequences. The sequence associated to the springs is visible eastern from the fortress, is approximately 35m thick and consists of green-blue clays which underlay limestones.

Water samples were collected in four different sampling periods (September 2016, May 2017, August 2017 and January 2018). In situ measurements included temperature, pH, conductivity and TDS, while radon concentrations and macro and micro nutrients were measured in the lab. The results were compared to EU and WHO water standards, for the determination of hazards related to public health and the labeling of bottled mineral waters. All their physicochemical and hydrochemical characteristics were visualized by using hydrochemical diagrams.

It was concluded that the waters are periodically affected by sea intrusion and are characterized as Ca-Mg-HCO₃-Cl, Mg-Ca-HCO₃ and Mg-Ca-HCO₃-Cl type. The TDS vary from 310 to 318 mg/L. Moreover, they contain fluorine and iron with concentrations that vary from 0,06 to 0,24 mg/L and from 0,02 to 0,11 µg/L (Kyrali) and 0.06-0.24 mg/L και 0.02-0.08 µg/L (sunrise), respectively.

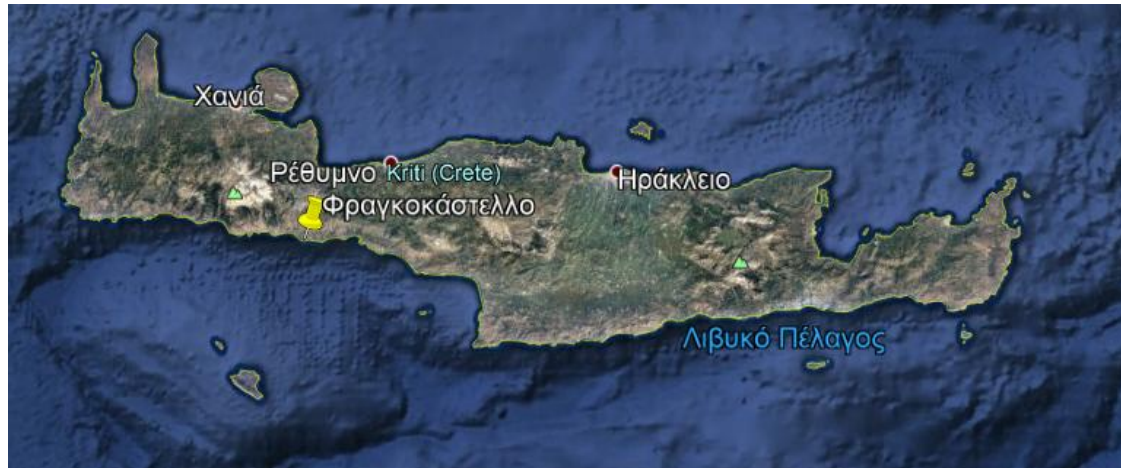
Moreover, emphasis was given to the travertine deposition. The data from the water samples were compared to bibliographic data from travertine springs of Greece (Aidipsos, Thermopiles and Kamena Vourla) and Turkey (Pammukale). In brief it was concluded that the water samples from Fragkokastello have lower TDS and are characterized subthermal while the waters from Greece and Turkey have high TDS and are warm.

Πρόλογος

Ο τραβερτίνης είναι ένα ανθρακικό πέτρωμα που σχηματίζεται από χημική επικάθιση γύρω από πηγές και κατά μήκος των ρεμάτων και εκβολές των ποταμών, περιστασιακά σε λίμνες, ο οποίος αποτελείται από ασβεστίτη ή αραγωνίτη, με χαμηλό έως μέτριο διακρυσταλλικό πορώδες μέσα στην ακόρεστη (vadose) ή περιστασιακά στην κορεσμένη ζώνη (phreatic). Η καθίζηση προκύπτει κυρίως μέσα από την μεταφορά (διαφυγή ή εισροή) CO_2 από ή προς μία πηγή υπογείων υδάτων που οδηγεί σε υπερκορεσμό ανθρακικού ασβεστίου και σχηματισμό κρυστάλλων. Η ύπαρξη τραβερτινούχων πηγών στην Κρήτη, που έως σήμερα ήταν άγνωστη, έρχεται να προσθέσει ακόμα μία τοποθεσία στη λίστα με τα σημεία απόθεσης του πετρώματος, πολλά από τα οποία έχουν χαρακτηριστεί ως τοποθεσίες παγκόσμιας πολιτιστικής κληρονομιάς από την UNESCO, λόγω των ιδιαίτερων δομών που σχηματίζει ο τραβερτίνης

Τα νερά χαρακτηρίζονται ως θερμομεταλλικά όταν η συγκέντρωση των συνολικών διαλυμένων στερεών είναι μεγαλύτερη από 1000mg/L και η θερμοκρασία μεγαλύτερη από τη μέση ετήσια του αέρα στην επιφάνεια της Γης της περιοχής τους. Οι θερμομεταλλικές πηγές κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τη θερμοκρασία τους σύμφωνα με τον νόμο 3498/24 (Οκτ.2006) σε ψυχρές ή ακρατοπηγές ($T < 20^\circ\text{C}$), σε υπόθερμες ($20^\circ\text{C} < T < 34^\circ\text{C}$), μεσόθερμες ($34^\circ\text{C} < T < 38^\circ\text{C}$) και υπέρθερμες ($T > 38^\circ\text{C}$). Ανάλογα με την ειδική τους αγωγιμότητα ή τη συνολική τους αλατότητα ή την περιεκτικότητα σε μέταλλα διακρίνονται σε νερά με υπερβολική, μέτρια και χαμηλή αλατότητα, νερά σιδηρούχα, αρσενικούχα κ.τ.λ. Έτσι για την διάκριση τους χρησιμοποιούνται συνήθως διαγράμματα και κυρίως η ταξινόμηση Piper σύμφωνα με τα οποία τα θερμομεταλλικά νερά μπορεί να είναι ασβεστούχα όξινα ανθρακικά (Ca-HCO_3) ή νατριούχα χλωριούχα (Na-Cl) ή άλλων κατηγοριών. Η μεταλλικότητα των νερών διαμορφώνεται κατά την πορεία τους στο υπέδαφος. Η θερμοκρασία τους ελαττώνεται καθώς ανεβαίνουν προς την επιφάνεια, διότι αναμειγνύονται με νερά υδροφόρων χαμηλής θερμοκρασίας. Τα θερμομεταλλικά νερά αποτελούν γεωθερμικά ρευστά με κυρίως μετεωρική προέλευση και με μικρά ποσοστά νεαρών ή συγγενετικών νερών.

Στην παρούσα διπλωματική γίνεται μία προσπάθεια χαρακτηρισμού των νερών των πηγών ως προς την μεταλλικότητα τους καθώς παρουσιάζουν την ικανότητα απόθεσης τραβερτίνη.



Σχήμα 1 Με κίτρινο χρώμα προσδιορίζεται η γεωγραφική θέση της υπό μελέτη περιοχής ανατολικά του Φραγκοκάστελλου (στην επαρχία Σφακίων νότια των Χανίων, $X=521576, Y=3892799, Z=0$) για τον καλύτερο προσανατολισμό του αναγνώστη [1].

Κεφάλαιο 1: Τραβερίνης

1.1 Ορισμός του τραβερίνη

Πολλοί ορισμοί έχουν δοθεί για τον τραβερίνη και τις βρίσκει κανείς στην διεθνή βιβλιογραφία. Μια ομάδα από αυτούς δίνουν έμφαση στην θερμοκρασία των υδάτων, ενώ άλλοι στοχεύουν στο υδρολογικό περιβάλλον. Ανάμεσα στους ορισμούς του τραβερίνη είναι αυτός του Mitchell (1985): *«σχηματίζεται από την εξάτμιση νερών των πηγών και των ποταμών»* ενώ οι Whitten και Brooks (1972) τον ορίζουν ως *«είδος ασβεστούχας τούφας (calc-tufa) εναποθετημένης από συγκεκριμένες θερμές πηγές»*. Από την άλλη ο Riding (1991) πρόσθεσε την θερμοκρασία και το ρόλο των μικροβίων, ενώ οι Glover και Robertson (2003) ορίζουν τον τραβερίνη ως απλές *«αποθέσεις θερμών πηγών (>20°C)»*. Ο Emig (1917) τον όρισε ως *«αποθέσεις από νερά των πηγών ή ρεμάτων που περιέχουν διαλυμένο όξινο ανθρακικό ασβέστιο»*, ενώ ο Fouke et al. (2000) ώς: *«Μη θαλάσσιες αποθέσεις ανθρακικών αλάτων μέσα ή κοντά σε χειρσαίες πηγές, ποτάμια, λίμνες και σπηλιές»*.

Η εξάτμιση δεν θεωρείται σημαντική διεργασία στον σχηματισμό του τραβερίνη καθώς όλα τα φυσικά νερά περιέχουν έστω κάποια ίχνη ασβεστίου και όξινων ανθρακικών. Οι λιμναίες αποθέσεις ποικίλουν σε σύσταση και περιλαμβάνουν ποτάμιες μάργες, που δεν είναι τραβερίνης.

Οι Koban & Schweigert (1993) έδωσαν ορισμούς βασισμένους στο μηχανισμό καθίζησης (οργανικό/ανόργανο), στο υδρολογικό περιβάλλον (ακόρεστη/φρεάτια ή κορεσμένη ζώνη) και στο πορώδες. Η διαφορά μεταξύ τούφας και τραβερίνη έγκειται στην ποικιλία της βλάστησης που περικλείει η κάθε απόθεση. Ο σχηματισμός της τούφας πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος και συμμετέχουν διάτομα, βακτήρια και κυανοβακτήρια (Love and Chafetz 1985, Pedley 1992, 1994) ενώ από την άλλη τα θερμά νερά που σχηματίζουν τον τραβερίνη συχνά είναι πολύ αφιλόξενα για υψηλότερη βλάστηση και παράγουν αποθέσεις όπου συμμετέχουν μόνο βακτηρίδια και κυανοβακτήρια (Chafetz and Folk 1984, Folk et al., 1985).

Οι Bates και Jackson (1987) έδωσαν 3 ορισμούς:

Α) *ένας συμπαγής, λεπτό-κρυσταλλικός ασβεστόλιθος λευκού, μαύρου ή κρεμώδους χρώματος, με ινώδη ή ομόκεντρη δομή και σχιστώδη θραύση, που σχηματίστηκε από*

ταχεία χημική καθίζηση του ανθρακικού ασβεστίου, λόγω ανάδευσης (agitation) του νερού των χειμάρρων ή με εξάτμιση γύρω από την εκφόρτιση μιας πηγής, ειδικά θερμής. Επίσης, εμφανίζεται σε ασβεστολιθικές σπηλιές όπου σχηματίζονται σταλακτίτες, σταλαγμίτες και άλλες αποθέσεις αλλά και ως πλήρωση φλεβών, κατά μήκος ρηγματίων και στο επίστρωμα του εδάφους (soil crust). Η σπογγώδης ή λιγότερο συμπαγής μορφή του είναι η τούφα. Συνώνυμο της η ασβεστολιθική συσσωμάτωση (sinter).

Β) αποθέσεις ανθρακικού ασβεστίου σε σπήλαια.

Γ) ένας ορισμός που συμπίπτει με αυτόν του *kankar* οπότε δεν είναι κατάλληλος.

Ο ορισμός (α) είναι πιο σαφής αλλά δεν προσδιορίζει την κύρια διεργασία που οδηγεί στον σχηματισμό του τραβερτίνη, δηλαδή την απώλεια του διαλυμένου διοξειδίου του άνθρακα, αν και αυτό συνάγεται λόγω της εξάτμισης. Οι αποθέσεις που σχετίζονται με εδάφη συνήθως χαρακτηρίζονται ως καλκρέτες.

Ο Pentecost (2005) ορίζει τον τραβερτίνη ως:

«Ένας ηπειρωτικής φάσης ασβεστόλιθος που σχηματίστηκε από χημική επικάθιση γύρω από εκβολές, πηγές και κατά μήκος των ρεμάτων και των ποταμών, περιστασιακά σε λίμνες, ο οποίος αποτελείται από ασβεστίτη ή αραγωνίτη, με χαμηλό έως μέτριο διακρυσταλλικό πορώδες μέσα στην ακόρεστη (vadose) ή περιστασιακά στην κορεσμένη ζώνη (phreatic). Η καθίζηση προκύπτει κυρίως μέσα από την μεταφορά (διαφυγή ή εισροή) διοξειδίου του άνθρακα από ή προς μία πηγή υπογείων υδάτων που οδηγεί σε υπερκορεσμό ανθρακικού ασβεστίου, με σχηματισμό κρυστάλλων»

Ο ορισμός τονίζει τις ανόργανες διεργασίες, δηλαδή τις αντιδράσεις που αφορούν το αέριο διοξείδιο του άνθρακα και το διάλυμα όξινου ανθρακικού ασβεστίου που οδηγούν σε καθίζηση του ανθρακικού ασβεστίου σε μη θαλάσσιο περιβάλλον. Η κύρια αντίδραση αφορά στην απώλεια διοξειδίου του άνθρακα από διάλυμα όξινου ανθρακικού ασβεστίου που οδηγεί σε εναπόθεση ανθρακικού ασβεστίου. Σε σπάνιες περιπτώσεις ο τραβερτίνης σχηματίζεται υπό την επίδραση του θαλασσινού νερού αφού η φωτοσύνθεση των φυκών και των βρυόφυτων είναι σημαντική σε τοπικό επίπεδο.

Αποθέσεις τραβερτίνη απαντώνται σε απόκρημνες πλαγιές και όπου υπάρχουν στρώσεις αυτές είναι κεκλιμένες και κυματοειδής. Οι τραβερτίνοι που σχηματίζονται επί τόπου έχουν σπάνια οριζόντια στρωμάτωση. Η λεπτοστρωμάτωση σε κλίμακα χιλιοστών έως εκατοστών είναι κοινή σαν αποτέλεσμα του εφήμερου/εποχιακού ρυθμού ανάπτυξης. Τα βακτήρια, η άλγη, τα βρυόφυτα και τα καλάμια συχνά επιστρώνονται με τραβερτίνη και η φωτοσύνθεση συμβάλλει στην καθίζηση του ανθρακικού ασβεστίου. Στις σπηλιές, δε σχηματίζεται τέτοιος ιστός. Οι πιο συχνές μορφολογίες είναι τα αναχώματα, τα κρεμαστά (pendants) και οι αναβαθμίδες που συνδέονται με τα φράγματα. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά του τραβερτίνη είναι η έλλειψη οριζόντιας στρώσης και ο σχηματισμός του λόγω χημικής καθίζησης. Οι κλαστικοί τραβερτίνες που είναι αποτέλεσμα της διάβρωσης αυτόχθονου τραβερτίνη είναι σύνηθεις και συχνά εμφανίζονται σαν αναβαθμίδες και σαν ριπίδια (fans). Αυτές οι αποθέσεις συχνά έχουν οριζόντια στρωμάτωση αλλά η κλαστική τους φύση είναι συνήθως εμφανής. Οι αποθέσεις που δημιουργούνται από την κοινή δράση ιόντων δε θα μπορούσαν να ταξινομηθούν ως τραβερτίνης, αν και στην πράξη, κάποιες από τις δομές που προκύπτουν είναι δύσκολο να τις διακρίνει κανείς από αυτές του τραβερτίνη.

1.2 Ο Τραβερτίνης σε σύγκριση με άλλα μη θαλάσσια ανθρακικά άλατα

Ο τραβερτίνης διακρίνεται από:

- *Μάργες λιμνών*: που εναποτίθενται στον πυθμένα των λιμνών και προκύπτουν από την καθίζηση ανθρακικού ασβεστίου μέσω της φωτοσύνθεσης του φυτοπλαγκτόν και των μακρόφυτων που ενισχύεται από τη απώλεια και την εξάτμιση του CO_2 . Η επικάλυψη εμφανίζεται είτε μέσα στο νερό της λίμνης και μετά αποτίθεται σαν ασβεστολιθική λάσπη, ή πάνω σε βυθισμένα βενθικά μακρόφυτα όπως τα χαροειδή (Chara ή Characae) που ενσωματώνονται σε ένα λεπτό, ελαφρώς στρωματοποιημένο (laminated) ίζημα στην κορεσμένη ζώνη (φρεατικό περιβάλλον). Οι τραβερτίνες των λιμνών συνήθως εναποτίθενται σε βυθισμένες πηγες λόγω της επί τόπιας καθίζησης σχηματίζοντας αναχώματα, και φράγματα τραβερτίνη στον πυθμένα μιας λίμνης στην ακόρεστη ζώνη. Επίσης, υπάρχουν παράκτιες αποθέσεις που σχετίζονται με μικροφύκη όπου δεν υπάρχει οριζόντια στρώση. Όταν ο τραβερτίνης σχηματίζει φράγματα κατά μήκος ποταμών και ρεμάτων,

συνήθως σχηματίζονται και έγκλειστες λίμνες μέσα στις οποίες συσσωρεύονται μάργες. Σε αυτές τις περιπτώσεις, οι μάργες περιέχουν σημαντικές ποσότητες κλαστικού τραβερτίνη και θεωρείται ως μέρος του «συστήματος εναπόθεσης τραβερτίνη».

- *Λιμναίοι Υφαλοι*: Περιστασιακά, σε όχθες ασβεστολιθικών λιμνών σχηματίζονται ύφαλοι οι οποίοι προέρχονται από την συσσωμάτωση λεπτομερών ανθρακικών αλάτων από πλαγκτόν. Οι αποθέσεις είναι αποτέλεσμα της απώλειας του CO_2 και της φωτοσύνθεσης. Μπορεί να μην έχουν αποτεθεί επί τόπου αλλά να έχουν συσσωρευτεί στα όρια της λίμνης σαν ανθρακικοί ύφαλοι. Οι δομές τους μπορεί να είναι παρόμοιες με του τραβερτίνη αλλά δε μπορούν να χαρακτηριστούν ακριβώς σαν τραβερτίνης και αναφέρονται ως λιμναίοι ανθρακικοί ύφαλοι.
- *Καλκρέτες (Caliche)*: Μια αερόβια απόθεση που σχηματίζεται λόγω της εξάτμισης και της διαφυγής CO_2 από το στρώμα υγρασίας της επιφάνειας του εδάφους. Αυτές οι αποθέσεις εκτείνονται πλευρικά με πάχος λίγων μέτρων και χαμηλό πορώδες ενώ σε ζεστά και ξηρά κλίματα φτάνουν στη μέγιστη ανάπτυξή τους. Οι τραβερτίνες μπορεί να ασβεστοποιηθούν σε περιόδους ξηρασίας αλλά αυτή είναι μία δευτερεύουσα διεργασία όπως και η εξάτμιση η οποία σπάνια είναι σημαντικός παράγοντας για τον σχηματισμό του τραβερτίνη.

1.2.1 Ανθρακικά άλατα και διοξείδιο του άνθρακα

Οι ασβεστόλιθοι και οι δολομίτες σχηματίζουν παραγωγικούς υδροφόρους ορίζοντες και ιδανικές συνθήκες για την άντληση των υπόγειων υδάτων. Τα κυριότερα ορυκτά αυτών των πετρωμάτων είναι το ανθρακικό ασβέστιο και μαγνήσιο, τα οποία διαλύονται εύκολα στα υπόγεια ύδατα προσδίδοντας στο νερό σκληρότητα. Σε πολλές περιπτώσεις τα ανθρακικά πετρώματα αποτελούνται από ανακρυσταλλωμένο βιολογικό υλικό με υψηλό πορώδες και χαμηλή διαπερατότητα. Συνεπώς, η ροή των υπόγειων υδάτων πραγματοποιείται στις πιο διαπερατές ρηγματωμένες ζώνες σχηματίζοντας κάρστ λόγω της διάλυσης των ανθρακικών πετρωμάτων. Εκτός από τα ανθρακικά πετρώματα που αποτελούνται αποκλειστικά από ανθρακικά ορυκτά, άμμους ή ψαμμίτες, οι μάργες και οι άργιλοι επίσης περιέχουν ανθρακικά ορυκτά ως συνοδά ορυκτά ή ως συγκολλητικό υλικό γύρω από τους πιο χημικά αδρανείς

κόκκους. Η επίδραση της διάλυσης ανθρακικών στη σύσταση του νερού είναι εμφανής σε παγκόσμιο επίπεδο. Η διάλυση αυτών είναι υπεύθυνη για τις αυξημένες τιμές των Ca^{2+} και HCO_3^- , οι οποίες έχουν σαν αποτέλεσμα τις υψηλές τιμές των Ολικών Διαλυμένων Στερεών (TDS-Total Dissolved Solids). Η σύσταση για παράδειγμα του νερού των ποταμών της Ευρώπης δικαιολογείται από την αφθονία των ανθρακικών πετρωμάτων που υπάρχει στην ήπειρο.

1.2.2 Ανθρακικά ορυκτά

Η κρυστάλλωση των ανθρακικών αλάτων εξαρτάται από την ιοντική ακτίνα του κατιόντος και μπορεί να είναι είτε στο τριγωνικό είτε στο ορθορομβικό σύστημα. Τα μικρότερα ιόντα σχηματίζουν ορυκτά του τριγωνικού συστήματος, ενώ τα μεγαλύτερα σχηματίζουν ορυκτά του ορθορομβικού. Το ιόν Ca^{2+} είναι ενδιάμεσο με το τριγωνικό ορυκτό του ασβεστίτη, που είναι το βασικό συστατικό των παλαιότερων ασβεστόλιθων και τον ορθορομβικό αραγωνίτη, ο οποίος είναι κοινός στα πρόσφατα ανθρακικά ιζήματα και στα ορυκτά που σχηματίζουν μαργαριτάρια και φιλντισί. Τα ανθρακικά ορυκτά που σχηματίζουν πετρώματα είναι ο ασβεστίτης, ο δολομίτης και ο αραγωνίτης. Άλλα ανθρακικά ορυκτά, όπως ο σίδηρίτης ή ο ροδοχρωσίτης, εμφανίζονται μόνο σε μικρές ποσότητες στο νερό εάν υπάρχουν, ωστόσο έχουν μεγάλη επίδραση στη συγκέντρωση του Fe^{2+} και του Mn^{2+} (Al et al., 2000, Jurjovec et al., 2002).

Τα στερεά διαλύματα διαφορετικών ανθρακικών ορυκτών είναι συνηθισμένα και μπορούν να εμφανιστούν ανάμεσα σε ορυκτά που ανήκουν στην ίδια κρυσταλλική ομάδα, εντός όμως των ορίων που καθορίζονται από τον βαθμό παραμόρφωσης που επιτρέπεται στο κρυσταλλικό πλέγμα. Τα στερεά διαλύματα μεταξύ ασβεστίτη και μαγνησίτη ονομάζονται Mg-Ασβεστίτες. Υποδιαιρούνται σε πτωχούς Mg-ασβεστίτες με <5% mol Mg και σε πλούσιους, με 5-30% mol Mg. Η βιολογική πρόσληψη του Mg στα κελύφη των θαλάσσιων οργανισμών εξαρτάται από την θερμοκρασία (Morse and Mackenzie, 1990). Ένα ακόμα σημαντικό ορυκτό που σχηματίζει ανθρακικά πετρώματα είναι ο δολομίτης, ο οποίος παρουσιάζει υψηλό βαθμό διάταξης με τα άτομα του Ca και του Mg που βρίσκονται σε διαφορετικά στρώματα στην κρυσταλλική δομή. Αυτό διαφέρει από τη δομή του υψηλού Mg-ασβεστίτη στον οποίο τα άτομα Ca και Mg κατανέμονται τυχαία στο στρώμα του Ca.

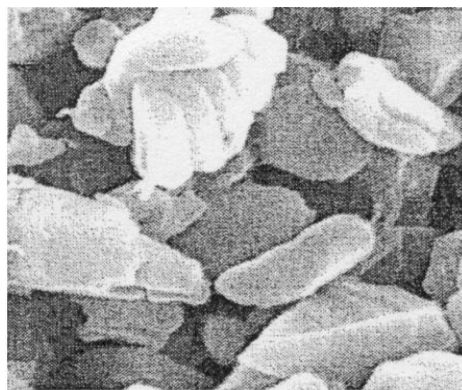
Θερμοδυναμικά, ο δολομίτης θα πρέπει να αντιμετωπίζεται ως καθαρή φάση, ενώ για τους Mg-ασβεστίτες ισχύουν οι κανόνες των στερεών διαλυμάτων.

Πίνακας 1.1 Ορυκτολογία και διαλυτότητα ορισμένων ανθρακικών αλάτων

Τριγωνικό Σύστημα	Χημικός Τύπος	-logK	Ακτίνα κατιόντ ων (Å)	Ορθορομβικό Σύστημα	Χημικός Τύπος	-logK	Ακτίνα κατιόντω ν (Å)
Ασβεστίτης	$CaCO_3$	8.48	1.12	Αραγωνίτης	$CaCO_3$	8.34	1.12
Μαγνησίτης	$MgCO_3$	8.24	0.72	Στронτιανίτης	$SrCO_3$	9.27	1.18
Ροδοχρωσίτης	$MnCO_3$	11.13	0.84	Βιθερίτης	$BaCO_3$	8.56	1.42
Σιδερίτης	$FeCO_3$	10.89	0.74	Κερουσίτης	$PbCO_3$	13.1	1.18
Σμιθσονίτης	$ZnCO_3$	10.01	0.83				
Οταβίτης	$CdCO_3$	13.74	0.99				
Δολομίτης	$CaMg(CO_3)_2$	17.09					

Από την άλλη πλευρά, ο δολομίτης σχηματίζει στερεό διάλυμα όπως τα περισσότερα άλλα μέταλλα. Η αναλογία Ca/Mg μπορεί να ποικίλει και η υποκατάσταση Fe και Mn είναι συνηθισμένη. Η δομή του δολομίτη, που είναι ιδιαίτερα διατεταγμένη, περιπλέκει την κατακρήμνιση του από υδατικά διαλύματα σε χαμηλές θερμοκρασίες και ο σχηματισμός δολομιτών εξακολουθεί να είναι υπό συζήτηση (Hardie, 1987· Budd, 1997· Van Lith κ.ά., 2002· Deelman, 2003).

Κατά κύριο λόγο αποτελούνται από τα σκελετικά υπολείμματα διαφόρων οργανισμών (Εικόνα 1.1). Τα παλαιότερα ανθρακικά πετρώματα εξακολουθούν να φέρουν ίχνη της οργανικής τους προέλευσης αλλά γενικά ανακρυσταλλώνονται συνεχώς (βλέπε Reeder, 1983). Η ανακρυστάλλωση φαίνεται από το γεγονός του ότι τα πρόσφατα ανθρακικά ιζήματα αποτελούνται γενικά από αραγωνίτη και πλούσιο σε μαγνήσιο ασβεστίτη ενώ τα παλαιότερα ανθρακικά πετρώματα (πρίν του Πλειστόκαινου ($>10^6$ yr)) περιέχουν τον πιο σταθερό ασβεστίτη και δολομίτη (Hanshaw και Back, 1979).



Σχήμα 1.2 Σκαναρισμένες φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Στα αριστερά απεικονίζεται διάλυμα κιμωλίας αποτελούμενο από σκελετικά υπολείμματα ενώ στα δεξιά έχουμε ένα μερικώς ανακρυσταλλωμένο διάλυμα κιμωλίας με κυριαρχία των ανόργανων κρυστάλλων ασβεστίου.

1.2.3 Ισορροπία διαλυμένων ανθρακικών

Εάν τοποθετηθούν μικροί κρύσταλλοι ασβεστίτη σε κλειστό ποτήρι ζέσεως (αποκλείοντας την αλληλεπίδραση του CO_2 από τον αέρα) με αποσταγμένο νερό, θα πραγματοποιηθεί η αντίδραση διάλυσης του ασβεστίτη:



Όπου:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]$$

Και σε συνδυασμό με το γινόμενο διαλυτότητας (πίνακας 1.1):

$$K_{\text{calcite}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}]^2 = 10^{-8.48}$$

Έτσι, η συγκέντρωση του ασβεστίου είναι :

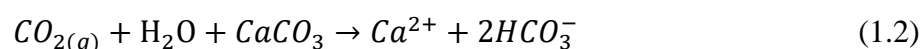
$$[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-4.25} = 0.06 \text{ mmol/L}$$

Προς αντιπαράθεση, ο πίνακας 1.2 παρουσιάζει τη σύσταση δύο δειγμάτων υπόγειου νερού από τον ίδιο ανθρακικό υδροφόρο ορίζοντα. Η συγκέντρωση του Ca^{2+} στα υπόγεια ύδατα είναι 63 και 24 mg/L, που αντιστοιχούν στα 1,6 και 0,60 mmol/L αντίστοιχα. Και οι δύο τιμές είναι πολλές φορές υψηλότερες από την τιμή των 0,06 mmol/L που υπολογίστηκε παραπάνω οπότε οι χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν είναι πιο πολύπλοκες.

Πίνακας 1.2 Σύσταση υπόγειων νερών υδροφορέα του τριαδικού Alpujarras στην νότια Ισπανία.(Cardenal et al., 1994). Μονάδες σε mg/L. Αλκαλικότητα ως HCO_3 σε mg/L.

Δείγμα	Θερμοκρασία (°C)	pH	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	Αλκαλικότητα	SO_4^{2-}
2	18.3	7.23	9	20	63	16	269	24
44	18.5	7.91	10	20	24	13	133	20

Η υψηλότερη συγκέντρωση του Ca^{2+} στο ένα δείγμα νερού οφείλεται στην αντίδραση του ασβεστίτη με το διοξείδιο του άνθρακα που προέρχεται από την αναπνοή ή την οξείδωση της οργανικής ύλης. Το διοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με το H_2O για να σχηματίσει ανθρακικό οξύ (H_2CO_3). Το οξύ παρέχει πρωτόνια (H^+) τα οποία συνδυάζονται με το ανθρακικό ιόν (CO_3^{2-}) από τον ασβεστίτη για να σχηματίσουν διττανθρακικό (HCO_3^-). Αυτό είναι παρόμοιο με τη συμπλοκοποίηση των ιόντων Ca^{2+} και SO_4^{2-} που οδηγούν σε αύξηση της διαλυτότητας του γύψου. Η συνολική αντίδραση μεταξύ διοξειδίου του άνθρακα και του CaCO_3 είναι:



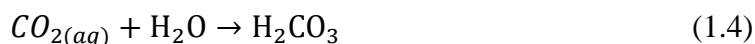
Η αντίδραση αυτή είναι θεμελιώδης για την κατανόηση της διάλυσης και της καθίζησης του CaCO_3 στη φύση. **Μία αύξηση του CO_2 οδηγεί στην διάλυση του CaCO_3 ενώ η απομάκρυνση του CO_2 προκαλεί την καθίζηση του CaCO_3 .** Ένα παράδειγμα είναι η απομάκρυνση του CO_2 από το ανθρακικό νερό σε πηγές και ορμητικά ρέματα όπου το CaCO_3 καθιζάνει ως τραβερτίνης. Η αποικοδόμηση της οργανικής ύλης ή η αναπνοή παράγει CO_2 και ενισχύει τη διάλυση ανθρακικών αλάτων στα εδάφη, ενώ η φωτοσύνθεση καταναλώνει CO_2 και έχει ως αποτέλεσμα, για παράδειγμα, την καθίζηση CaCO_3 σε λίμνες.

1.2.4 Το σύστημα του ανθρακικού οξέος

Όταν το CO_2 διαλύεται στο νερό, το αέριο $\text{CO}_{2(g)}$ γίνεται υδατικό $\text{CO}_{2(aq)}$, και σχηματίζεται ανθρακικό οξύ, H_2CO_3 :



Και στη συνέχεια:



Το $CO_{2(aq)}$ στους $25^\circ C$ είναι περίπου 600 φορές πιο άφθονο από το H_2CO_3 , όμως για να απλοποιηθούν οι υπολογισμοί υιοθετείται μια σύμβαση στην οποία τα δύο είδη αθροίζονται ως $H_2CO_3^*$. Η συνολική αντίδραση γίνεται στη συνέχεια:



Όπου,



Κατά τη διάρκεια της διάστασης, το ανθρακικό οξύ απελευθερώνει δύο πρωτόνια. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμένων ανθρακικών ειδών εξαρτώνται από το pH του διαλύματος. Οι αντιδράσεις και οι σταθερές δράσης μάζας που απαιτούνται για τον υπολογισμό της σύνθεσης του διαλύματος δίδονται στον πίνακα 1.3. Οι σταθερές είναι κατά προσέγγιση και είναι επαρκείς για χειροκίνητους υπολογισμούς.

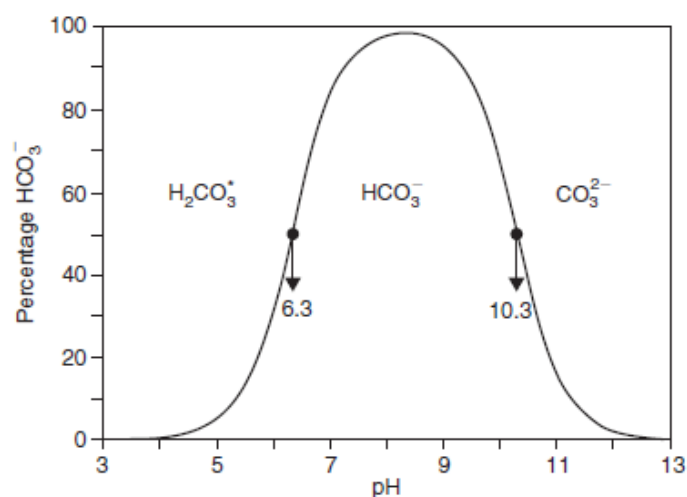
Πίνακας 1.3 Ισοδυναμίες στο σύστημα του ανθρακικού οξέος και κατά προσέγγιση σταθερές ισορροπίας στους $25^\circ C$

$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$	
$CO_{2(g)} + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3^*$	$K_H = [H_2CO_3^*]/[pCO_2] = 10^{-1.5}$	(1.5)
$H_2CO_3^* \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$	$K_1 = [H^+][HCO_3^-]/[H_2CO_3^*] = 10^{-6.3}$	(1.6)
$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$	$K_2 = [H^+][CO_3^{2-}]/[HCO_3^-] = 10^{-10.3}$	(1.7)

Η εξίσωση (1.6) γράφεται και ως:

$$\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} = \frac{10^{-6.3}}{10^{-pH}} \quad (1.6^a)$$

Για $pH = 6.3$ οι ενεργότητες των HCO_3^- και $H_2CO_3^*$ είναι ίσες. Για τιμές $pH > 6.3$ το HCO_3^- είναι η κυρίαρχη ένωση ενώ για τιμές $pH < 6.3$ έχουμε περισσότερο $H_2CO_3^*$. Η ίδια σχέση για το ζεύγος CO_3^{2-}/HCO_3^- δείχνει ότι για $pH = 10.3$ έχουν ίδιες ενεργότητες. Για τιμές $pH > 10.3$ το CO_3^{2-} είναι η κυρίαρχη ένωση ενώ για τιμές $pH < 10.3$ έχουμε περισσότερο HCO_3^- . Το σχήμα 1.3 συνοψίζει πως τα διαφορετικά υδατικά ανθρακικά είδη ποικίλλουν με το pH.



Σχήμα 1.3 Ποσοστό του HCO_3^- του ολικού διαλυμένου ανθρακικού άλατος ως συνάρτηση του pH.

Η κατανομή των διαλυμένων ανθρακικών υπολογίζεται από δύο εξιδανικευμένες περιπτώσεις. Στην πρώτη περίπτωση, η πίεση του CO_2 είναι γνωστή και σταθερή, με ένα σύστημα που ονομάζεται ανοικτό σε σχέση με το αέριο διοξείδιο του άνθρακα. Στη δεύτερη περίπτωση, ο συνολικός ανόργανος άνθρακας (Total Inorganic Carbon-TIC) είναι γνωστός και σταθερός και το σύστημα καλείται κλειστό σε σχέση με το CO_2 .

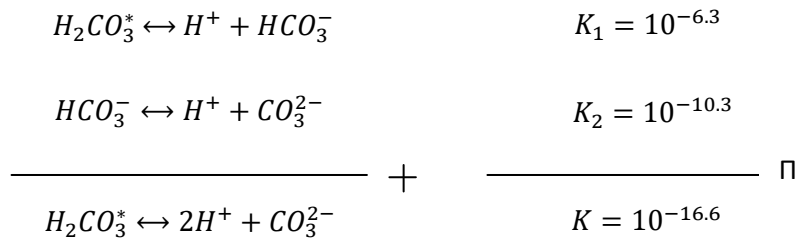
Το ανοικτό σύστημα σε σχέση με το αέριο CO_2 θεωρεί την $[\text{pCO}_2]$ ως σταθερή. Χρησιμοποιώντας λογαριθμικό μετασχηματισμό της εξίσωσης της ενεργότητας μάζας (1.5) από τον πίνακα 1.3 προκύπτει ότι:

$$\log[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = \log[\text{pCO}_2] - 1.5 \quad (1.8)$$

Η $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ είναι σταθερή και ανεξάρτητη από το pH. Η ενεργότητα του HCO_3^- ως συνάρτηση της ενεργότητας του ανθρακικού οξέος και του pH προκύπτει από την εξίσωση (1.6a):

$$\log[\text{HCO}_3^-] = -6.3 + \log[\text{H}_2\text{CO}_3^*] + \text{pH} \quad (1.9)$$

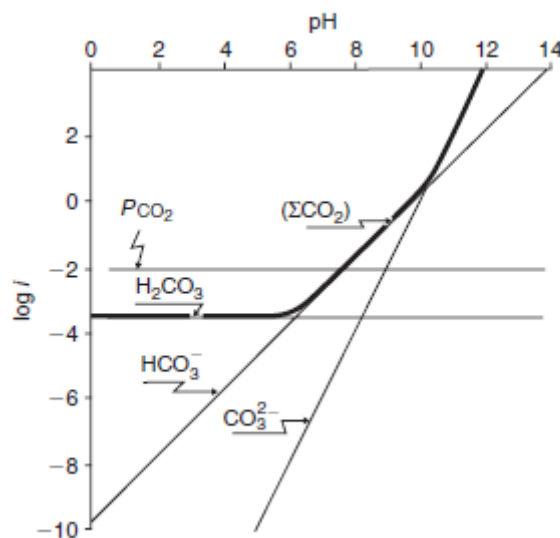
Για τον υπολογισμό της ενεργότητας του CO_3^{2-} ως συνάρτηση του pH σε σταθερή $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ συνδυάζονται οι αντιδράσεις (1.6) και (1.7). Η πρόσθεση των δύο αντιδράσεων σημαίνει το γινόμενο των δύο σταθερών ενεργότητας μάζας, και η αφαίρεση σημαίνει το πηλίκο.



Και ο νόμος της δράσης μάζας είναι, μετά από μετασχηματισμό:

$$\log[CO_3^{2-}] = -16.6 + \log[H_2CO_3^*] + 2pH \quad (1.11)$$

Όταν είναι γνωστή η πίεση του CO_2 ή της ενεργότητας $[pCO_2]$, οι ενεργότητες όλων των διαλυμένων ανθρακικών ειδών μπορούν να υπολογιστούν αναλόγως. Το σχήμα 1.4 δείχνει το διάγραμμα του λογάριθμου της ενεργότητας και του pH, στο οποίο δίδονται οι ενεργότητες των ειδών του CO_2 για σταθερή πίεση αερίου CO_2 0,01 atm. Η έντονη γραμμή δείχνει το άθροισμα των διαλυμένων ανθρακικών ειδών (ΣCO_2 ή TIC). Το $\log(\Sigma CO_2)$ αυξάνει 1:1 με το pH για $\log K_1 < pH < \log K_2$ και 2:1 για το pH $> \log K_2$.



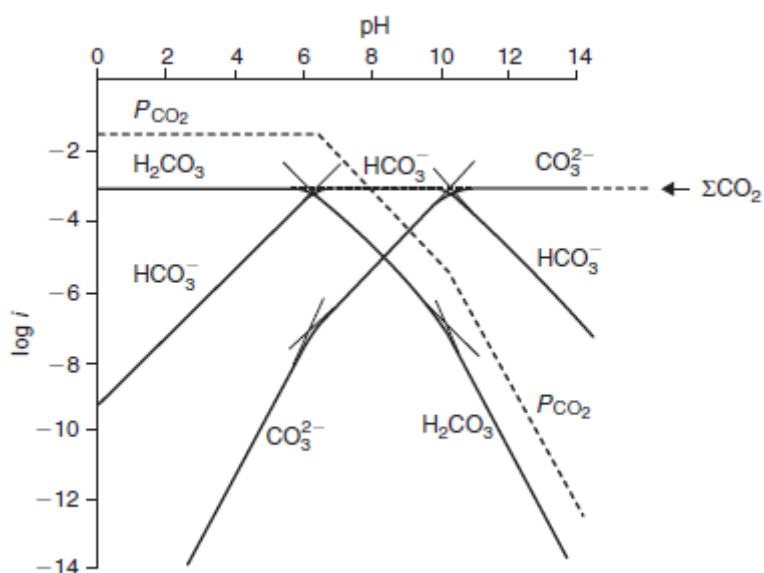
Σχήμα 1.4 Η ενεργότητα των ειδών CO_2 στο νερό ως συνάρτηση του pH σε σταθερή πίεση CO_2 0,01 atm. Η έντονη γραμμή δείχνει το άθροισμα των ανθρακικών ειδών.

Το άθροισμα των διαλυμένων ανθρακικών ειδών δίνεται από την εξίσωση ισοροπίας μάζας:

$$TIC = m_{H_2CO_3^*} + m_{HCO_3^-} + m_{CO_3^{2-}} \quad (1.12)$$

Η μάζα ενός είδους εκφράζεται σαν μοριακή συγκέντρωση ενώ οι εξισώσεις δράσης μάζας στον πίνακα 1.3 εκφράζονται ως ενεργότητες. Για λόγους απλότητας εξισώνεται η ενεργότητα με τη μοριακή συγκέντρωση και στη συνέχεια οι συγκεντρώσεις μπορούν να υπολογιστούν και να προστεθούν.

Σε κλειστό σύστημα (σε σχέση με το CO_2) το άθροισμα των διαλυμένων ανθρακικών ειδών θεωρείται σταθερό. Η κατανομή των διαλυμένων ανθρακικών ειδών, σε συνάρτηση με το pH, μπορεί να υπολογιστεί αντικαθιστώντας τις εξισώσεις ενεργότητας μάζας (1.6) και (1.7) στην (1.12). Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 1.5 και η γραμμή που δείχνει τον Ολικό Ανόργανο Άνθρακα (TIC-Total Inorganic Carbon) (ή ΣCO_2) είναι παράλληλη με τον άξονα pH. Και πάλι να σημειωθεί ότι το ανθρακικό οξύ κυριαρχεί στο $\text{pH} < 6.3$ ενώ το CO_3^{2-} κυριαρχεί στο $\text{pH} > 10.3$ και μεταξύ αυτών των τιμών κυριαρχεί το HCO_3^- ως διαλελυμένο ανθρακικό είδος στο νερό. Για $\text{pH} > 6.3$, η ενεργότητα του ανθρακικού οξέος και η pCO_2 μειώνονται κατά μία λογαριθμική μονάδα για κάθε μονάδα αύξησης του pH. Άνω του $\text{pH}=10.3$, η ενεργότητα του ανθρακικού οξέος και η pCO_2 μειώνονται κατά δύο λογαριθμικές μονάδες με κάθε μοναδιαία αύξηση της τιμής του pH. Όταν το pH βρίσκεται κοντά στο pH ισορροπίας (όπου τα δύο είδη έχουν ίση ενεργότητα), μια ελαφρά στρογγυλοποίηση των καμπυλών υποδηλώνει ότι τα δύο είδη επηρεάζουν έντονα το TIC.



Σχήμα 1.5. Η ενεργότητα των ειδών CO_2 στο νερό με σταθερό ολικό ανόργανο άνθρακα ($\text{TIC}=1\text{mmol/L}$)

Η πραγματική συγκέντρωση ενός είδους ως συνάρτηση του pH μπορεί να βρεθεί γρήγορα χρησιμοποιώντας τον παράγοντα συσχετισμού (speciation) α . Για παράδειγμα για το HCO_3^- :

$$m_{HCO_3^-} = \alpha \cdot \Sigma CO_2 \quad (1.13)$$

Όπου το α δίνει το κλάσμα του TIC που αποτελείται από HCO_3^- . Ο συντελεστής συσχέτισης $\alpha = \frac{m_{HCO_3^-}}{\Sigma CO_2}$ ή :

$$\begin{aligned} \alpha^{-1} &= \frac{\Sigma CO_2}{m_{HCO_3^-}} = \frac{m_{H_2CO_3}}{m_{HCO_3^-}} + \frac{m_{HCO_3^-}}{m_{HCO_3^-}} + \frac{m_{CO_3^{2-}}}{m_{HCO_3^-}} = \frac{[H_2CO_3^*]\gamma_1}{[HCO_3^-]\gamma_0} + \frac{[HCO_3^-]}{[HCO_3^-]} + \frac{[CO_3^{2-}]\gamma_1}{[HCO_3^-]\gamma_2} \\ &= \frac{[H^+]\gamma_1}{K_1\gamma_0} + 1 + \frac{K_2\gamma_1}{[H^+]\gamma_2} \end{aligned}$$

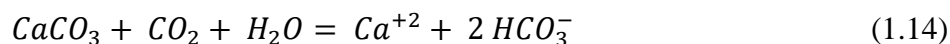
Όπου $\gamma_0, \gamma_1, \gamma_2$ είναι οι συντελεστές ενεργότητας για το ουδέτερο μόριο και το μονό και διπλά φορτισμένο ιόν, αντίστοιχα. Αυτή η εξίσωση χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της κατανομής του HCO_3^- ως συνάρτηση του pH που φαίνεται στο σχήμα 1.5.

1.3 Προέλευση των συστατικών στοιχείων

Οι τραβερτίνες υπάρχουν σε ποικίλες μορφές και ταξινομούνται σύμφωνα με κάποια κριτήρια. Οι Pentecost και Vile (1994) περιγράφουν τέσσερα σημαντικά χαρακτηριστικά: την διεργασία καθίζησης, την γεωχημεία του διοξειδίου του άνθρακα, τη δομή και την μορφολογία του. Επίσης οι τραβερτίνες μπορεί να ταξινομηθούν σύμφωνα με το υδρολογικό τους περιβάλλον.

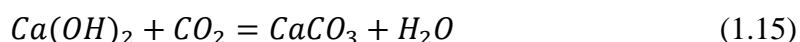
1.3.1 Καθίζηση του τραβερτίνη

Τέσσερις χημικές διεργασίες είναι υπεύθυνες σχεδόν για όλους τους σχηματισμούς τραβερτίνη στη Γη. **Οι περισσότεροι τραβερτίνες σχηματίζονται από την απώλεια διοξειδίου του άνθρακα, από τα υπόγεια νερά που περιέχουν >2mmol/L (80ppm) ασβέστιο.** Υπόγεια ύδατα που είναι ικανά να αποθέτουν τραβερτίνη δημιουργούνται όταν το διαλυμένο διοξείδιο του άνθρακα (ανθρακικό οξύ) προσβάλλει ανθρακικά πετρώματα ώστε να σχηματιστεί ένα διάλυμα που θα περιέχει ασβέστιο και όξινα ανθρακικά ιόντα («όξινο ανθρακικό ασβέστιο») (εξ.1):

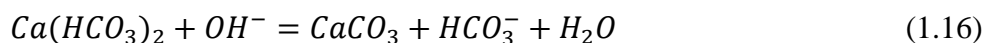


Η απόθεση τραβερτίνη είναι το αντίστροφο της αντίδρασης (1). Το διοξείδιο του άνθρακα χάνεται (απομακρύνεται) από το διάλυμα που είναι σε επαφή με την ατμόσφαιρα της οποίας η συγκέντρωση CO_2 είναι χαμηλότερη από αυτή της ισορροπίας με το διάλυμα που το προσβάλλει κάτω από το έδαφος. Οι πηγές του υπόγειου διοξειδίου του άνθρακα που είναι ικανές να έρθουν σε επαφή και να διαλύσουν ανθρακικά πετρώματα (οπότε και ονομάζεται φορέας CO_2) είναι πολλές, ωστόσο δύο είναι ιδιαίτερα σημαντικές: η αεριζόμενη (respired) ζώνη εδάφους CO_2 και το θερμικά σχηματιζόμενο CO_2 . Όταν διαφεύγει διοξείδιο του άνθρακα στην επιφάνεια (δλδ. πάνω από το έδαφος και με την παρουσία φωτός), χάνεται επιπλέον CO_2 λόγω της φωτοσύνθεσης των υδρόβιων φυτών και της εξάτμισης.

Κάποιοι τραβερτίνες σχηματίζονται από την αντίδραση μεταξύ ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα και υπεραλκαλικών υπόγειων νερών (εξ.(1.15)):



Αυτά τα υπόγεια ύδατα απαντώνται συχνότερα στις περιοχές που υφίστανται σερπεντινίωση (O'Neil και Barnes 1971) ή αυτά που είναι σε επαφή με φυσικό ή βιομηχανικά παραγόμενο υδροξείδιο του ασβεστίου. Οι τραβερτίνες που προκύπτουν από την εξίσωση (1.15) είναι ευρέως κατανομημένοι αλλά είναι ασυνήθιστοι. Μια άλλη διεργασία που μπορεί να χαρακτηριστεί ως αλκαλικοποίηση των υπόγειων υδάτων και παρατηρείται όταν υπόγεια ύδατα είναι πλούσια σε ασβέστιο με αλκαλικά επιφανειακά νερά. Τα ιόντα υδροξυλίου στο νερό των λιμνών αντιδρούν με τα όξινα ανθρακικά (HCO_3^-) άλατα του ασβεστίου για να σχηματίσουν ανθρακικά (CO_3)²⁻ με συνέπεια το σχηματισμό και την καθίζηση ανθρακικού ασβεστίου (εξ.(1.16)):



Η αντίδραση αυτή συμβαίνει κυρίως σε μία κατηγορία αλατούχων λιμνών στις οποίες η συγκέντρωση των OH^- είναι αυξημένη σαν αποτέλεσμα γεωχημικών διεργασιών. Αυτά τα ανθρακικά δεν σχηματίζονται μέσω της άμεσης μεταφοράς του διοξειδίου του άνθρακα προς ή από την ατμόσφαιρα και δεν είναι ακριβώς τραβερτίνες.

Μια άλλη διεργασία που συνδέεται με τον τραβερτίνη είναι η «κοινή δράση των ιόντων». Το καλύτερο και πιο γνωστό παράδειγμα προέρχεται από την αντίδραση των υπόγειων υδάτων που διεισδύουν στους εβαπορίτες γίνονται κορεσμένα σε γύψο ή ανυδρίτη ($CaSO_4$). **Νερά κορεσμένα με γύψο περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις $CaSO_4$, περίπου 2 gL^{-1} . Όταν αναμιγνύονται με ασβεστόχο-όξινο ανθρακικό νερό, το ασβέστιο (Ca) αυξάνεται μέχρι να υπερβεί το γινόμενο διαλυτότητας του ασβεστίτη, οπότε και καθιζάνει.** Σε αυτήν την περίπτωση, η καθίζηση μπορεί να είναι υπόγεια και μέσα σε στρωματοποιημένα ιζήματα όταν υπάρχει υπόγεια ανάμιξη. Πάλι οι προκύπτουσες αποθέσεις δεν είναι ακριβώς τραβερτίνης.

Συνοπτικά, η καθίζηση του ανθρακικού ασβεστίου προκύπτει από: διαφυγή/εισροή CO_2 , αντιδράσεις με το OH^- και με αύξηση της συγκέντρωσης του Ca. Οι αποθέσεις που προκύπτουν από αυτές τις πέντε διεργασίες συχνά εμφανίζονται παρόμοιες τόσο στην μικροδομή όσο και στην ακαθόριστη μορφολογία τους.

1.4 Ταξινόμηση τραβερτίνη βάσει της προέλευσης του CO_2

Στις περισσότερες περιπτώσεις το CO_2 προέρχεται είτε από το έδαφος (μετεογενής) είτε από βαθύτερες θερμικές διεργασίες (θερμογενής). Η ταξινόμηση αυτή είναι ανεξάρτητη από την κλίμακα αλλά είναι δυσκολότερο να εφαρμοστεί στους παλαιότερους τραβερτίνες, διότι εξαρτάται από την σύνθεση του νερού της πηγής.

1.4.1 Μετεογενείς Τραβερτίνες

Οι τραβερτίνες που σχηματίζονται από υπόγεια ύδατα φορτισμένα με μετεωρικό CO_2 ονομάζονται μετεογενείς (*meteogene*) (Pentecost and Viles, 1994). Σχηματίζονται συνήθως από πηγές με ψυχρό νερό πάνω από ανθρακικούς σχηματισμούς ή εβαπορίτες (γύψος). Ο διαλυμένος ανόργανος άνθρακας τους (Dissolved Inorganic Carbon DIC) και το διαλυμένο ασβέστιο σπανίως υπερβαίνει τα 8 mmol L^{-1} (480 ppm) HCO_3^- και τα 4 mmol L^{-1} (160 ppm) Ca αντίστοιχα, ο λόγος δε των σταθερών ισοτόπων άνθρακα είναι περίπου 10‰. Ενίοτε, αυτά τα ύδατα κυκλοφορούν σε μεγάλα βάθη όπου θερμαίνονται και ανέρχονται ως θερμές πηγές, που περιέχουν μόνο μετεωρικό CO_2 . Αυτοί οι τραβερτίνες, που είναι αποτέλεσμα της αρτεσιανής ροής, χαρακτηρίζονται ως **θερμομετεογενείς** (Pentecost 1995a). Σε **μεγάλα γεωγραφικά πλάτη, όπου η μέση θερμοκρασία του αέρα είναι περίπου $0^\circ C$, η**

θερμοκρασία των υπόγειων υδάτων μπορεί να είναι υψηλότερη κατά 10°C λόγω της κυκλοφορίας σε μεγάλα βάθη, ωστόσο αυτό το νερό δεν είναι στην πραγματικότητα θερμό. Οι Pentecost κ.ά. (2003) έχουν ορίσει αυτά τα ύδατα ως εκτός περιβαλλοντικών ορίων (*superambient*). Αυτό σημαίνει ότι τα υπόγεια ύδατα έχουν μεγαλύτερη θερμοκρασία από αυτή του περιβάλλοντος. Τα εισροής μετεογενή (Invasive meteogene) περιλαμβάνουν αυτά που δημιουργούνται από την αντίδραση του ατμοσφαιρικού CO₂ με υπεραλκαλικά υπόγεια ύδατα (Εξ.1.15).

Το έδαφος συνεισφέρει σημαντικά στη δημιουργία ανθρακικού οξέος, το οποίο συμβάλλει στην διάλυση του ασβεστόλιθου και στον εμπλουτισμό των υπόγειων υδάτων σε CO₂. Η συγκέντρωση του CO₂ στο έδαφος ποικίλει από 0,2% έως 10% (Jakucs 1977, Brook et al, 1983, Ford και Williams 1989) και ένα μεγάλο ποσοστό διαλύεται από την διήθηση των όμβριων υδάτων. Η συγκέντρωση του επιγείου ατμοσφαιρικού CO₂ περίπου 0.03% είναι πολύ χαμηλή για να συμβάλλει στην άμεση διάλυση των ανθρακικών πετρωμάτων στο υπέδαφος.

Συμπερασματικά, οι μετεογενείς τραβερτίνες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: **διαφυγής μετεογενή** (*evasive meteogene*), όπου η διαφυγή του διοξειδίου του άνθρακα οδηγεί σε εναπόθεση τραβερτινών και στα **εισροής μετεογενή** (*invasive metegene*), όπου η αντίστροφη διαδικασία οδηγεί στην εναπόθεση. Και τα δύο υποδιαιρούνται στα **μετεογενή εντός περιβαλλοντικών ορίων** (*ambient metegene*) που συναντώνται συχνότερα εκεί που τα υπόγεια ύδατα ανέρχονται σε περίπου θερμοκρασία περιβάλλοντος και **στα μετεογενή εκτός περιβαλλοντικών ορίων**, (*superambient meteogene*), όπου μέσω της βαθιάς κυκλοφορίας, τα υπόγεια ύδατα ανέρχονται σε θερμοκρασία ανώτερη του περιβάλλοντος και σαν θερμές πηγές (>37 °C).

1.4.2 Θερμογενείς τραβερτίνες

Η δεύτερη ομάδα περιέχει μετεωρικό CO₂ όμως το μεγαλύτερο μέρος του προέρχεται από θερμικές διεργασίες εντός ή και κάτω από το φλοιό της Γης. Το θερμικής προέλευσης CO₂ διαλύεται στα υπόγεια ύδατα, υπό υψηλή πίεση επιτυγχάνοντας υψηλές συγκεντρώσεις οπότε μπορεί να διαλύσει μεγάλους όγκους πετρωμάτων, και τα διαλύματα τους ανεβαίνουν ως θερμές, αναβλύζουσες πηγές, σχηματίζοντας ένα υδροθερμικό δίκτυο. Τα τυπικά επίπεδα ανόργανου άνθρακα (DIC) είναι 10-100

mmol L⁻¹ (400-4000 ppm) ως HCO₃ και 2-20 mmol L⁻¹ (80-800 ppm) Ca, **δηλαδή δύο έως δέκα φορές υψηλότερα από τα μετεογενή**. Οι ρυθμοί απομάκρυνσης και καθίζησης είναι αντίστοιχα υψηλότεροι δημιουργώντας χαρακτηριστικές δομές. Επίσης, η αναλογία των σταθερών ισοτόπων του άνθρακα του θερμογενούς τραβερτίνης είναι γενικά μεγαλύτερη από τα μετεογενή ύδατα (-3 έως + 8 ‰). Οι θερμογενείς αποθέσεις έχουν πιο περιορισμένη κατανομή από τις μετεογενείς και συσχετίζονται συχνά με περιοχές πρόσφατης ηφαιστειακής ή τεκτονικής δραστηριότητας. Για παράδειγμα, τα νερά που δημιουργούν τις θερμές πηγές Mammoth στις ΗΠΑ θερμαίνονται από θαλάμους μάγματος κοντά στην επιφάνεια καθώς και οι εκτεταμένες αποθέσεις της Κεντρικής Ιταλίας συνδέονται με ηφαιστειακά κέντρα του Τεταρτογενούς. Υψηλές γεωθερμικές ροές υπάρχουν τοπικά σε περιοχές που έχουν διεισδύσει μεγάλα μπλοκ ραδιενεργών πυριγενών με αποτέλεσμα την υδροθερμική δραστηριότητα. Θερμές πηγές, με θερμοκρασία εξόδου του νερού 37°C και πάνω δεν είναι κατ' ανάγκη θερμογενή χαρακτήρα.

1.5 Μαγματικής προέλευσης CO₂

Σε πολλές θερμές πηγές με μεγάλη συγκέντρωση CO₂, παρατηρήθηκε η παρουσία ³He το οποίο θεωρείται ότι προέρχεται από τον ανώτερο μανδύα (Piperon et al., 1988). Το CO₂ είναι ένα κοινό συστατικό του μάγματος και επηρεάζει σημαντικά το σημείο τήξης του (Deines 1992). Η ποσότητα του CO₂ στο εσωτερικό της Γης θεωρείται ότι υπερβαίνει κατά πολύ αυτή της επιφάνειας. Καθώς το μάγμα ανεβαίνει προς την επιφάνεια, η πτώση της πίεσης οδηγεί σε απελευθέρωση CO₂ στην ατμόσφαιρα. Αυτό μπορεί να ενισχυθεί από την ύπαρξη βαθιών ρηγμάτων στις περιοχές με εφελκυσμό. Τα υπόγεια ύδατα μπορούν να διαλύσουν μεγάλες ποσότητες αερίου κάτω από υψηλές υδροστατικές πιέσεις. Τα διαλύματα που προκύπτουν διαλύουν το ανθρακικό ασβέστιο με αποτέλεσμα τη δημιουργία διαλυμάτων με υψηλή συγκέντρωση όξινων ανθρακικών τα οποία απερατώνονται καθώς ανεβαίνουν προς την επιφάνεια μέσω των ρηγμάτων. Σε περιοχή της Ιορδανίας με αυξημένη γεωθερμική ροή, το CO₂ προέρχεται από βασάλτη και το νερό ανέρχεται στην επιφάνεια μέσω βαθιών ρηγμάτων αποθέτοντας τραβερτίνη (Khoury et al. 1984). Στα Καρπάθια Όρη, ο Dowgiallo (1976) υποστηρίζει τη μαγματική προέλευση κάποιων πηγών υψηλής περιεκτικότητας σε CO₂, βασιζόμενος σε ισοτοπικά στοιχεία ενώ παραδέχτηκε ότι η υπόθεση περί οξείδωσης βιτουμένων του Nowack (1938) μπορεί να στέκει για ένα μέρος του CO₂. Μέρος του CO₂ που προέρχεται από τον μανδύα

μπορεί να είναι νέο, αν κι ένα ποσοστό μπορεί να προέλθει από ιζήματα που έχουν εισέλθει στον άνω μανδύα μέσω υποβύθισης. Αυτό μπορεί να εξηγεί το ευρύ φάσμα των $\delta^{13}\text{C}$ τιμών που έχουν αναφερθεί από τους τραβερτίνες και τα νερά που σχετίζονται με αυτούς (Barnes et al., 1984, Allard 1988, Deines 1992).

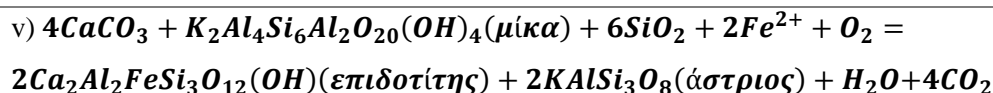
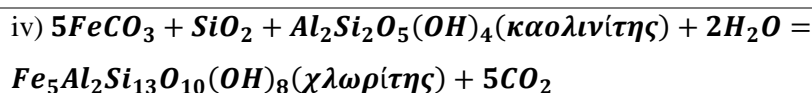
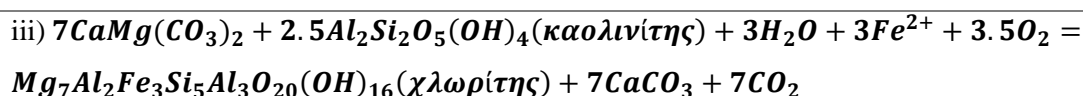
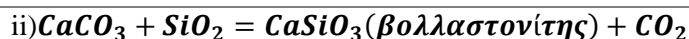
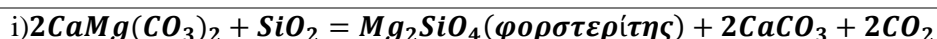
1.5.1 Απανθράκωση

Η θέρμανση των ανθρακικών ιζημάτων σε συνδυασμό με παρουσία και άλλων ορυκτών οδηγεί στον σχηματισμό διοξειδίου του άνθρακα. Σημασία στην διεργασία αυτή δόθηκε από τους Germann & Ayres (1941), White (1957), Hurley et al., (1966), Muffler & White (1968), Panichi & Tongiorgi (1976), Barnes et al. (1984), Amundson & Kelly (1987), D'Amore (1989) & Cathelineau et al. (1989). Τόσο η μεταμόρφωση επαφής όσο και η τοπική μεταμόρφωση, δημιουργούν υψηλές θερμοκρασίες ώστε να απελευθερωθεί διοξείδιο του άνθρακα από τα ανθρακικά και τα πυριτικά πετρώματα. Οι αντιδράσεις συμβαίνουν σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 100-800°C (Cathelineau et al., 1989, D'Amore 1989) και σε βάθη που φτάνουν τα 5km. Τα ορυκτά προϊόντα περιλαμβάνουν το χλωρίτη, το επίδοτο, το φορστερίτη, το βολλαστονίτη και πιο σπάνια τον πορτλανδίτη, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ανάλογα με την σύνθεση των πετρωμάτων του υπεδάφους, τις προσμίξεις του ασβεστόλιθου και τη σύσταση του ρευστού.

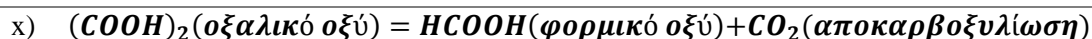
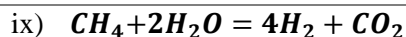
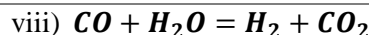
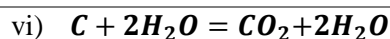
Ενώ οι αντιδράσεις στον Πίνακα 1.4 μπορούν να προχωρήσουν προς τα δεξιά, απελευθερώνοντας αέριο CO_2 , το σχετικό πεδίο θερμοκρασίας-πίεσης και οι ενεργότητες/μερικές πιέσεις των εν λόγω στοιχείων είναι υποθετικές. Όπου οι γεωθερμικές ροές είναι υψηλές, όπως σε περιοχές ενεργής ηφαιστειότητας ή ορογένεσης όπου τα θερμά ραδιενεργά πετρώματα υπο-επωθούνται (underthrusts) κάτω από τον ασβεστόλιθο, η εξανθράκωση (decarbonation) θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί σε χαμηλή λιθοστατική πίεση κοντά στην επιφάνεια.

Πίνακας 1.4 Παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα από υπο-επιφανειακές θερμικές διεργασίες. Από Germann & Ayres (1941), Barnes et al., (1982, 1984) και Hutcheon & Abercrombie (1989).

A) Αντιδράσεις μεταξύ πυριτικών και ανθρακικών ορυκτών

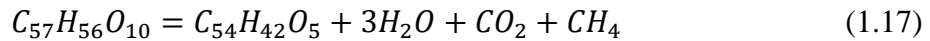


B) Αντιδράσεις του άνθρακα και κάποιων μη-ανθρακικών στοιχείων

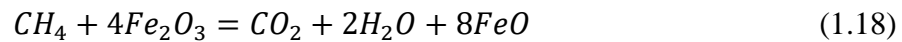


1.5.2 CO₂ από θερμαινόμενη οργανική ύλη

Τα περισσότερα κοιτάσματα πετρελαίου διαθέτουν μια ζώνη αερίου που περιέχει 1-5% (vol) διοξείδιο του άνθρακα. Η προέλευσή του είναι ασαφής αλλά μπορεί να προέρχεται από θερμικές διεργασίες (Tiratsoo 1972, Hutcheon και Abercrombie 1989). Το πετρέλαιο συνοδεύεται επίσης από μεγάλους όγκους παγιδευμένου εντός των πόρων νερού (connate water), συχνά με υψηλή αλκαλικότητα, αν και αυτό μπορεί να οφείλεται στην παρουσία οργανικών οξέων κι όχι στο CO₂. Το διοξείδιο του άνθρακα εμφανίζεται επίσης με μεθάνιο σε κοιτάσματα άνθρακα και με άλλες ανθρακικές (carbonaceous) αποθέσεις που προκύπτουν από μια αντίδραση χαμηλής θερμοκρασίας (εξίσωση 1.17, Tiratsoo 1972):



Σημαντική πηγή CO₂ μπορεί να αποτελεί η αντίδραση μεταξύ μεθανίου και οξειδίου του σιδήρου (αιματίτης) που θα μπορούσε να θεωρηθεί σαν πηγή αερίου CO₂ (Εξίσωση 1.18):



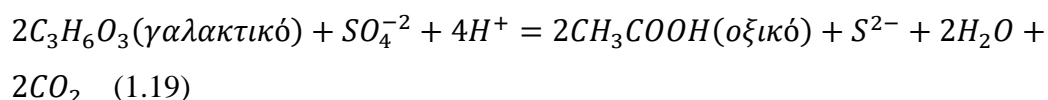
Ελάχιστοι τραβερτίνες συνδέονται με τέτοιες διεργασίες. Ένα παράδειγμα μπορεί να είναι το Colusa Oil Spring, στην Καλιφόρνια (Feth and Barnes 1979). Οι βιτουμενιούχοι ασβεστόλιθοι στην Ελλάδα δημιουργούν επίσης τραβερτίνες που περιέχουν υδρογονάνθρακες (de Boer et al., 2001) και πιθανώς να εμφανίζονται κι άλλοι στη Παννόνια λεκάνη της Κεντρικής Ευρώπης.

Η αποκαρβοξυλίωση των οργανικών οξέων συμβαίνει μεταξύ 200-300°C, αλλά μπορεί να ξεκινήσει από τους 100°C λόγω της διάσπασης του ασθενούς δεσμού C-COOH. Η έκταση της αποκαρβοξυλίωσης εξαρτάται από την πίεση και η γεωχημική σημασία της είναι ακόμα ασαφής.

1.6 Νερά τύπου «Orgamox» και άλλες πηγές CO₂

Σε χαμηλές θερμοκρασίες (0-30°C), μπορεί να συμβεί εκτεταμένη οξείδωση της ενταφιασμένης (μη-εδαφικής) οργανικής ύλης και είναι πιθανό ότι μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα μπορούν να απελευθερωθούν με αυτή τη διαδικασία και να διαλυθούν στα υπόγεια ύδατα. Αυτό δεν είναι περίπτωση θερμικά δημιουργούμενου διοξειδίου του άνθρακα, αλλά είναι πιθανό να συμβεί όταν υπάρχουν ρηχά πλούσια σε οργανικά συστατικά ιζήματα.

Για τους τραβερτίνες της Πλίτβιτσε έχει προταθεί ως πιθανή πηγή CO₂, οι αποθέσεις τύρφης (Srdoc et al., 1983). Το διοξείδιο του άνθρακα σχηματίζεται επίσης σε αναερόβια νερά και ιζήματα από βακτήρια, ιδιαίτερα τα λόγω αναγωγής των θεικών (εξ.1.19):



Η αναγωγή των θεικών βαθιά κάτω από το έδαφος παρέχει κατάλληλο οργανικό υπόστρωμα αποτελώντας σημαντική πηγή CO₂ (Chapelle και McMahon 1991). Η ζύμωση οξικών αλάτων από μεθανογόνα (methanogenic) βακτήρια μπορεί επίσης να παράγει διοξείδιο του άνθρακα.

Αυτές οι διεργασίες δεν μπορούσαν εύκολα να διακριθούν από τις παραπάνω διεργασίες οξείδωσης οργανικών ενώσεων χρησιμοποιώντας τυποποιημένες αναλύσεις των υπογείων υδάτων αλλά συμπεριλαμβάνονται για χάρη της ολοκλήρωσης. Μια μικρή απόθεση τραβερτίνη πιθανότατα προέκυψε από αυτό το είδος διαδικασίας, στις πηγές Harrogate Sulphur του Ηνωμένου Βασιλείου. Έχει χαρακτηριστεί ως «ψυχρός *orgamox*» (οξείδωση οργανικής ύλης σε χαμηλή θερμοκρασία) τραβερτίνης (Pentecost 1996a).

Μια άλλη ασυνήθιστη αλλά γνωστή διαδικασία σχηματισμού CO₂ είναι η αυτανάφλεξη κοντά στην επιφάνεια. Αυτό συμβαίνει εντός των βιτουμενιούχων ανθρακικών σχηματισμών στην Ιορδανία αυτή η οποία επίσης σχηματίζει πορτλανδίτη που οδηγεί σε εκτεταμένη απόθεση τραβερτίνη (Clark κ.ά., 1991).

Η παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα γίνεται επίσης με την οξείδωση του σίδηροπυρίτη. Το θεικό οξύ που παράγεται μπορεί στη συνέχεια να αντιδράσει με ανθρακικά και να παράγει CO₂. Κάποιες σπηλιές στη Κίνα έχουν υψηλά επίπεδα CO₂ λόγω αυτής της διεργασίας με αποτέλεσμα την αύξηση της διαλυτότητας του ασβεστόλιθου (Waltham et al., 1993).

Επομένως, μπορούν να διακριθούν **τρεις γεωχημικοί τύποι τραβερτίνη: μετεογενής, θερμογενής και ψυχρού «orgamox»**. Ενώ η διάκριση μπορεί να γίνει με βάση την χημεία του νερού της πηγής, μπορεί να συμβεί η ανάμειξη των θερμογενών και των μετεογενών υδάτων (Bonì et al., 1980, Scheuer και Schweitzer 1981, Yoshimura et al., 2004). Μια περίληψη των κυριότερων χαρακτηριστικών των υδάτων που προέρχονται από μετεογενές και θερμογενές CO₂ παρουσιάζεται στον πίνακα 1.5. Έχουν εξαιρεθεί τα ψυχρά νερά *orgamox* δεδομένου ότι πολύ λίγα έχουν αναγνωριστεί και ερευνηθεί.

Πίνακας 1.5 Γεωχημικά χαρακτηριστικά των αυτόχθονων τραβερτίνων και των σχετικών υδάτων.

Προέλευση		Φορέας	DIC mmol L ⁻¹	Pco ₂ vol -%	δ ¹³ C(PDB%) του τραβερτίνη	pH	Μορφολογία	Μορφές
Μετεωγενείς								
Διαφυγή	περιβάλλον	Εδαφικό	2-8	1-10	-12 Εως -3	7-8.1	Επιφλοιώσεις σε ρέματα, καταρράκτες, φράγματα ποταμού, oncoid, σταλα γμίτες	Βουνά και στρώματα θάμνων, βρυόφυτα και φυτοκλαστικά.
	Υπερκείμενος	Εδαφικό	2-8	1-10	-12 Εως +2	7-8.1	Επιφλοιώσεις σε ρέματα, καταρράκτες, φράγματα ποταμού	Βουνά και στρώματα θάμνων, βρυόφυτα και φυτοκλαστικά.
Εισροή		Ατμοσφαιρικός	<1	<0.03	-20 Εως -9	9-11	Επιφλοιώσεις σε ρέματα,, φράγματα ποταμού	Θάμνοι και βουνά βακτηρίων και κυανοβακτηρίων, αβιογε νείς θάμνοι.
Θερμογενείς								
		Μανδύας, μάγ μα, απανθράκ ωση	12-50	20-70	-1 Έως +10	6-7	Αναχώματα και σχισμές	Περιορισμένη βιολογική δομή συνήθως παρόμοια με sinter

1.7 Πηγές ανθρακικών και ασβεστίου του υποβάθρου

Οι περισσότεροι τραβερτίνες προέρχονται από νερά τύπου όξινου ανθρακικού ασβεστίου, λόγω της αντίδρασης του διαλυμένου διοξειδίου του άνθρακα με ανθρακικά πετρώματα. Τα θαλάσσια ανθρακικά άλατα (ασβεστίτης, δολομίτης) είναι η πλουσιότερη πηγή ανθρακικών στο φλοιό της Γης. Από αυτά, ο ασβεστίτης διαλύεται ταχύτερα υπό την επίδραση του CO₂ ενώ έχει παρατηρηθεί ότι οι τραβερτίνες είναι ασυνήθιστοι στις περιοχές που επικρατεί ο δολομίτης (*dolostone*). Ηπειρωτικά ανθρακικά, όπως οι παλαιότεροι τραβερτίνες, καλκρέτες και οι μάργες των λιμνών, είναι εν δυνάμει πηγές ανθρακικών αλάτων για περαιτέρω εναπόθεση τραβερτίνη, αλλά αυτό δεν έχει τεκμηριωθεί επαρκώς. Μια άλλη πηγή είναι ο ανθρακιτίτης (carbonatite), ένα ασυνήθιστο πυριγενές πέτρωμα που περιέχει ένα μεγάλο ποσοστό ασβεστίτη και/ή δολομίτη (Deines 1989). Οι ανθρακιτίτες είναι

ευρέως διαδεδομένοι κατά μήκος του ρήγματος της Αφρικής όπου έχουν ταυτοποιηθεί τουλάχιστον δύο είδη τραβερτίνη (Holmes 1965; Casanova and Hillaire-Marcel 1992). Ένα άλλο ανθρακικό άλας που περιέχει ασβέστιο, ο ανκερίτης $(\text{Ca,Fe,Mg})\text{CO}_3$ εμφανίζεται σε μεταμορφωμένα πετρώματα και περιστασιακά αποτελεί την πηγή ασβεστίου για τον τραβερτίνη (Spötl et al., 2002). Άλλα ανθρακικά περιλαμβάνουν τον μαγνησίτη (MgCO_3), σιδερίτη (FeCO_3), το *natron* ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) και το *trona* ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Δεν είναι γνωστό σε ποιο βαθμό, ακόμα και αν χρησιμεύουν ως πηγή CO_2 .

Το ασβέστιο εισέρχεται στα διαλύματα κυρίως από ασβεστόλιθους ποικίλης καθαρότητας. Ο γύψος μπορεί να αποτελέσει σημαντική πηγή σε ορισμένες περιοχές που οδηγεί σε καθίζηση λόγω δράσης κοινών ιόντων. Τα θερμογενή ύδατα μπορούν να υποστούν αντιδράσεις στο υπόβαθρο που επιτρέπουν την είσοδο ασβεστίου από άλλες πηγές. Για παράδειγμα, μπορεί να απομακρυνθεί από το βιοτίτη των γνεύσιων και από τον ανορθίτη κατά την καολινιαση (Yoshimura et al., 2004). Υπάρχουν πολλά σταθερά ισότοπα ασβεστίου αλλά δεν έχουν γίνει ακόμα προσπάθειες για να χρησιμοποιηθούν ως ιχνηλάτες.

1.7.1 Διάλυση ασβεστόλιθου, εμφάνιση υπογείων υδάτων και πηγές.

Η πηγή των ιόντων που είναι υπεύθυνα για την δημιουργία του τραβερτίνη προέρχονται από τις διαλελυμένες ουσίες των υπόγειων υδάτων. Εμφάνιση μιας πηγής έχουμε σε σημεία όπου ο υδροφόρος ορίζοντας νερού διαστευρώνεται με το επίπεδο του εδάφους της Γης ενώ η στάθμη της εξαρτάται από την τοπογραφία, τη γεωλογία, το κλίμα και το χρόνο.

1.7.2 Διάλυση ασβεστόλιθου και υπόγεια ύδατα

Τα υπόγεια ύδατα κατά κύριο λόγο συσσωρεύονται από τη διήθηση του νερού της βροχής το οποίο υπό την επίδραση της βαρύτητας διασχίζει τα ανώτερα στρώματα των πετρωμάτων και του εδάφους.

Η μικροβιακή αποσύνθεση σε συνδυασμό με την αναπνοή των ριζών αυξάνουν την ποσότητα του CO_2 στο νερό οδηγώντας σε μείωση του pH του. Τα νερά αυτά έχουν

την ικανότητα να διαλύουν το ανθρακικό ασβέστιο του εδάφους και των πετρωμάτων, σχηματίζοντας ένα αραιό διάλυμα που περιέχει ιόντα ασβεστίου και διττανθρακικού.

1.7.3 Μετεωγενής πηγή υδάτων

Η σημασία της διαλυτότητας του ασβεστόλιθου σε σχέση με το διοξείδιο του άνθρακα, στον κύκλο ιζηματογένεσης και στην εξέλιξη του τοπίου αναγνωρίστηκε στο τέλος του 19^{ου} αιώνα. Κύριος διαλύτης του ασβεστόλιθου είναι το CO₂ ωστόσο υπάρχουν κι άλλα οξέα που τον διαλύουν όπως το H₂O, το HNO₃ και το H₂SO₄. Τα ισχυρά οξέα είναι συνήθως παρόντα σε ίχνη, ωστόσο το θειικό οξύ μπορεί να σχηματιστεί σε σημαντικές ποσότητες είτε μέσω της οξείδωσης του σιδηροπυρίτη FeS₂ είτε έμμεσα από το έδαφος μέσω της δράσης βακτηριδίων. Από την άλλη, σε μικρότερο βαθμό συνεισφέρουν στην διάβρωση τα ασθενέστερα χουμικά και φουλβικά οξέα που απελευθερώνονται από το έδαφος.

Για την κατανόηση της πολυπλοκότητας της κινητικής της διάλυσης των ανθρακικών πετρωμάτων θεωρείται αρχικά ότι η συγκέντρωση και ο ρυθμός παροχής ενός νερού πλούσιου σε CO₂ παραμένει σταθερός, τότε ο ρυθμός διάλυσης εξαρτάται από πέντε κύριους παράγοντες: 1) την επιφάνεια του πετρώματος που έρχεται σε επαφή με το νερό, 2) τον τύπο ροής, δηλαδή ομαλή (ή στρωτή) ή τυρβώδης, 3) τον τύπο του πετρώματος, ιδιαίτερα την αναλογία του ασβεστίτη προς δολομίτη, 4) την πίεση και 5) τη θερμοκρασία. Σημαντικότερος παράγοντας φαίνεται να είναι η θερμοκρασία λόγω της ισχυρής εξάρτησης του βαθμού της χημικής αντίδρασης, συν την επίδρασή της στο ιξώδες του νερού και τη διάχυση των ιόντων. Έτσι με την αύξηση της θερμοκρασίας οι παραπάνω παράγοντες συνδυάζονται ώστε να αυξηθεί ο βαθμός διάλυσης. Για την τάξη μεγέθους της επιφάνειας των πετρωμάτων γνωρίζουμε ότι είναι χαμηλή σε συνεκτικά, συμπαγή πετρώματα που χαρακτηρίζονται από στρωτή ροή, ενώ είναι υψηλή σε πορώδη πετρώματα όπως η κιμωλία, όπου η ροή είναι διάχυτη. Επίσης, ανάλογα με την φύση των υπόλοιπων ιόντων που μπορεί να υπάρχουν στο νερό επηρεάζεται και η διαλυτότητα π.χ. το Ca από το γύψο μειώνει την διαλυτότητα όμως άλλα ιόντα όταν βρίσκονται σε υψηλή συγκέντρωση όπως το νάτριο και το χλώριο μπορεί να διπλασιάσουν τη διαλυτότητα.

Οι υδρογεωλόγοι που μελετούν το καρστ διακρίνουν τα ύδατα σε αυθιγενή (*autogenic*) και αλλογενή (*allogenic*). Αυτογενή καλούνται αυτά που αναπτύσσονται μέσα στο ίδιο το καρστ ενώ αλλογενή όταν αυτά διαρρέονται μέσα στο κάρστ από εξωτερικές περιοχές.

Οι υδρογεωλόγοι διακρίνουν τα συστήματα στα οποία κυριαρχεί το διοξείδιο του άνθρακα που προέρχεται από το έδαφος σε δύο ομάδες: τα ανοικτά και τα κλειστά συστήματα. Το ανοιχτό σύστημα μπορεί να ταυτιστεί με ένα δοχείο που περιέχει ασβεστόλιθο μέσα σε νερό με αέρα στο επάνω μέρος. Η περιεκτικότητα του αέρα σε διοξείδιο του άνθρακα για να παραμείνει σταθερή διατηρείται το καπάκι του δοχείου ανοικτό έως ότου η αντίδραση φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας. Υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση, η ποσότητα ασβεστόλιθου που διαλύθηκε είναι μια εξίσωση μόνο της μερικής πίεσης του CO₂ στην ατμόσφαιρα (εξ.1.8).

Αντίθετα, στα κλειστά συστήματα, η ατμόσφαιρα πάνω από το μίγμα νερού-πετρώματος απομονώνεται κλείνοντας το δοχείο πριν αρχίσει η διάλυση. Η σύσταση στην ισορροπία θα είναι διαφορετική από αυτή του ανοικτού συστήματος, με τη συγκέντρωση ασβεστίου να είναι σημαντικά χαμηλότερη από εκείνη του ανοικτού συστήματος στην ίδια μερική πίεση του CO₂. Η ποσότητα που διαλύεται είναι πλέον συνάρτηση της απόλυτης ποσότητας διοξειδίου του άνθρακα που υπάρχει τη στιγμή που κλείνεται το δοχείο. Μελέτες ασβεστολιθικών πηγών στη Βόρεια Αγγλία που καταθέτουν τραβερτίνη, έδειξαν ότι έχουν σύσταση που προσεγγίζει την διάλυση του ανοικτού συστήματος. Αυτό δεν ήταν πάντα βέβαιο μέχρι που ο Usdowski (1979) και ο Dandurand (1982) συνέλλεξαν στοιχεία για τις διεργασίες τόσο σε ανοιχτά όσο και σε κλειστά συστήματα υδάτων που αποθέτουν τραβερτίνη από την Ηπειρωτική Ευρώπη. Ο Drake (1980,1983) πρότεινε ότι οι διεργασίες διάλυσης των κλειστών συστημάτων εντοπίζονται σε βαθιά τροπικά εδάφη καθώς και σε θερμογενή συστήματα τα οποία όμως παρουσιάζουν δυσκολία στην ανάλυση. Είναι πιθανό ότι οι περισσότερες διεργασίες διάλυσης είναι συνδυασμός και των δύο διαδικασιών.

1.7.4 Θερμογενεί και εκτός περιβαλλοντικών ορίων (*superambient*) μετεωγενή ύδατα πηγών

Μία από τις διαδικασίες που θερμαίνουν το μετεωρικό νερό είναι η ροή σε βάθος 300 m και κάτω όπου επικρατεί η διάλυση κλειστού συστήματος. Βαθιά μέσα στον φλοιό, οι λιθοστατικές πιέσεις συμπιέζουν το πέτρωμα σε τέτοιο βαθμό που αποτρέπουν τη

ροή του νερού, περιορίζοντάς το σε πιο ρηχά βάθη, όπου θερμαίνεται μέσω αγωγής από θερμά πετρώματα ή από αναδύόμενα αέρια. Γενικά, το νερό σπανίζει κάτω από τα 1000 m με εξαίρεση τις βαθιές ιζηματογενείς λεκάνες όπου μπορεί να παραμείνει έως τα 3000 m. Η υδροστατική πίεση σε μεγάλα βάθη εμποδίζει το βρασμό του νερού, αλλά καθώς αυτό αναδύεται, το σημείο βρασμού μπορεί τελικά να επέλθει πριν φτάσει στην επιφάνεια. Ο προκύπτων υδρατμός αυξάνεται και μπορεί να συμπυκνωθεί πάλι σε νερό ή αποφορτίζεται ως ατμός. Σε αυτές τις περιπτώσεις, μια ποικιλία υδροθερμικών μεταλλικών στοιχείων μπορούν να αποτεθούν κάτω από το εδάφους, τα κύρια ορυκτά εξαλλοιώνονται θερμικά επί τόπου ενώ το ίδιο το νερό μπορεί να έχει υποστεί αρκετές αλλαγές φάσεων μέχρι να αποφορτιστεί τελικά.

Οι διαγραφίες των γεωτρήσεων στις θερμές πηγές Mammoth του Wyoming έδειξαν ότι η θερμοκρασία του νερού έφτασε τους 70-80°C το μέγιστο και ήταν αμετάβλητη σε μερικές γεωτρήσεις ενώ η γεωθερμομετρία προέβλεπε θερμοκρασίες ισορροπίας στο εύρος των 88-100°C (Fournier 1989, Fouke et al., 2000). Η πίεση στην κεφαλή της γεώτρησης, της τάξεως των 5 kg.cm⁻², πιστεύεται ότι οφείλονται στην παρουσία αερίου (White et al., 1975). Είναι προφανές ότι η πίεση ήταν επαρκής για να ωθήσει το νερό κατά μήκος των αγωγών και να επηρεάσει την αποφόρτιση. Παρόμοιες πιέσεις πρέπει να είναι κοινές στα θερμικά συστήματα για την κατασκευή αναχωμάτων τραβερτίνη ύψους δεκάδων μέτρων. Το νερό των πηγών Mammoth είναι γνωστό από μελέτες ακτινοβολίας ότι έχει μετεωρική προέλευση και έχει είτε μεταναστεύσει πλευρικά είτε πιθανότατα αναδύεται μέσω ιζημάτων που είναι θαμμένα βαθιά κάτω από την επιφάνεια, ξεκινώντας ως αραιωμένη άλμη σε θερμοκρασίες 340-370°C (Leeman et al.). Σύμφωνα με τις δD ενδείξεις τους, τα ύδατα αυτά δεν φαίνεται να έχουν υποστεί αλλαγή φάσης (υγρό-ατμός-υγρό) πριν φθάσουν στην επιφάνεια (Fouke et al., 2000).

Στο Matlock Bath του Ηνωμένου Βασιλείου, ένας εκτός περιβαλλοντικών ορίων (*superambient*) τραβερτίνης εναποτίθεται από το νερό, που όπως φαίνεται από τη γεωθερμομετρία δεν έχει ξεπεράσει τους 35°C σε καμία φάση (Pentecost 1999α). Η εξέταση της τοπικής γεωθερμικής βαθμίδας έχει δείξει ότι δεν θα μπορούσε να κατέβει βαθύτερα από τα 500 m κάτω από το έδαφος, υποθέτοντας ότι ελάχιστη θερμότητα χάθηκε κατά την άνοδο. Το νερό πιθανώς διηθείται μέσω κόκκων των ασβεστόλιθων, προτού παγιδευτεί κάτω από ένα υποκείμενο βασάλτη, όπου εμφανίζεται ως ακολουθία θερμών πηγών κοντά σε ποταμό.

1.8 Χημική σύνθεση υδάτων της πηγής

Καθώς τα αναδύόμενα ύδατα έρχονται σε επαφή με την ατμόσφαιρα, μια ακολουθία χημικών αντιδράσεων έχει ως αποτέλεσμα την καθίζηση ανθρακικού ασβεστίου, οξειδίων σιδήρου και άλλων ενώσεων. Ενώ το σύστημα Ca-H-CO_2 είναι πρωταρχικής σημασίας σε οποιαδήποτε περίπτωση της εναπόθεσης ανθρακικού ασβεστίου, πολλά δευτερεύοντα στοιχεία επηρεάζουν τις επακόλουθες αντιδράσεις. Τα στοιχεία της 2^{ης} ομάδας, Mg και Sr εισέρχονται στο κρυσταλλικό πλέγμα του ασβεστίτη ή του αραγωνίτη, επηρεάζοντας τη δομή και τη διαλυτότητα του. Τα αλκαλικά μέταλλα και μερικά μεταβατικά στοιχεία όπως το Fe και το Mn εισέρχονται κι αυτά στο πλέγμα, μεταβάλλοντας τις ιδιότητες των ορυκτών. Πολλά ιχνοστοιχεία όπως τα P, Mn, Co, Cu και Zn συχνά μειώνουν την ανάπτυξη των φυτών και των μικροβίων εφόσον οι συγκεντρώσεις τους είναι είτε υπερβολικά υψηλές είτε πολύ χαμηλές, επηρεάζοντας έτσι τη δομή του τραβερτίνη και τη βιοποικιλότητα του. Άλλα στοιχεία μπορεί να συγκεντρωθούν πολύ πάνω από τα βασικά επίπεδα, παρέχοντας πιθανές οικονομικές καταθέσεις Ag, Au και Sb σε ορισμένους θερμογενείς τραβερτίνες.

Τα υπόγεια ύδατα τα οποία αποθέτουν τραβερτίνη ποικίλλουν σε μεγάλο βαθμό στη χημική τους σύνθεση. Τα ύδατα υδροξειδίου του ασβεστίου μπορεί να έχουν μη ανιχνεύσιμα επίπεδα CO_2 και χαμηλή ιοντική ισχύ, ενώ οι θερμογενείς πηγές μπορεί να έχουν πάνω από $30\text{mmol L}^{-1} \text{CO}_2$ και υψηλή αλατότητα. Το pH μπορεί να κυμαίνεται το λιγότερο από 6 έως πάνω από 12. Οι τραβερτίνες έχει αποδειχθεί ότι υπάγονται σε έναν αριθμό καλά καθορισμένων ομάδων με βάση την προέλευση του CO_2 και τις αντιδράσεις που οδηγούν σε καθίζηση ανθρακικών αλάτων. Αυτό το τμήμα ταξινομείται αναλόγως σε μετεωγενή και θερμογενή ύδατα και περαιτέρω σε υπεραλκαλικά επεμβατικά μετεωγενή (*invasive meteogene*) και αλατούχα νερά.

1.8.1 Μετεωγενεί ύδατα πηγών

Η πλειοψηφία αυτών των υδάτων έχουν χαρακτηριστικές συστάσεις, αυτές των ψυχρών καρστικών πηγών, όπου τα νερά της βροχής διηθούνται σε ένα ανθρακικό πέτρωμα. Τα ολικά διαλυμένα στερεά σπανίως υπερβαίνουν το 1 g.L^{-1} και συχνά εμφανίζονται στο εύρος $0,1-0,5 \text{ g.L}^{-1}$. Το μεγαλύτερο μέρος του διαλυμένου φορτίου αποτελείται από ιόντα ασβεστίου και διττανθρακικού άλατος με μικρότερες ποσότητες Mg, Na, SO_4 και Cl. Το μαγνήσιο και ορισμένα θειικά άλατα μπορεί να

προέρχονται από το υπόβαθρο (μητρικό πέτρωμα), ενώ τα Na και Cl συνήθως προέρχονται από θαλάσσια αερολύματα.

1.8.2 Το σύστημα CO₂-Ca-H

Κάποια περιγραφικά στατιστικά στοιχεία της συνολικής υδατικής συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα ($\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) που αναφέρονται ως Διαλυμένος Ανόργανος Άθρακας (DIC-Dissolved Inorganic) φαίνονται στον Πίνακα 1.6. . Η διαφοροποίηση στο DIC μπορεί να αποδοθεί σε γεωλογικούς, κλιματολογικούς και υδρολογικούς παράγοντες. Τα εδάφη ποικίλλουν σε μεγάλο βαθμό στο οργανικό τους περιεχόμενο και τα θρεπτικά συστατικά, επηρεάζοντας έτσι τη χλωρίδα που υποστηρίζουν και τη μικροβιακή δραστηριότητα μέσα σε αυτά. Το πάχος του εδαφικού καλύμματος και η διαπερατότητά του είναι επίσης σημαντικοί παράγοντες για τον προσδιορισμό των αρχικών επιπέδων DIC στο διηθούμενο νερό. Η θερμοκρασία του εδάφους είναι πιθανόν να είναι σημαντική διότι πολλοί υδρολογικοί παράγοντες επηρεάζονται από αυτήν, καθώς και η μικροβιακή αναπνοή. Οι μετρηθείσες τιμές του εδάφους σε CO₂ βρίσκονται κυρίως στην περιοχή 0,2-5,0% vol (Brook et al., 1983) . Οι Billings et al. (1977) εκτιμούν ότι το 60-80% αυτού του CO₂ αναπνέεται από τις ρίζες, αν και ένα μικρό κλάσμα απορροφάται σε επιφάνειες εδάφους και πετρωμάτων και δεν εισέρχεται στο έδαφος και στο διηθημένο νερό (Adams και Swinnerton 1937). Δεδομένης της διάλυσης του ανοικτού συστήματος, η ισορροπία της μερικής πίεσης του CO₂ στην υπεδαφική ατμόσφαιρα θα πρέπει να αντικατοπτρίζεται στην pCO₂ των αναδυόμενων υπόγειων υδάτων

Σε μια μελέτη των παγκόσμιων επιπέδων του CO₂ στο έδαφος, οι Brook et al. (1983) διαπίστωσαν ότι η πραγματική εξατμισοδιαπνοή ήταν ο καλύτερος ανεξάρτητος προγνωστικός δείκτης της pCO₂ του εδάφους και παρείχαν έναν παγκόσμιο χάρτη που δείχνει ότι γενικά, τα τροπικά εδάφη κατέχουν τις υψηλότερες τιμές pCO₂. Ο Drake (1980) είχε προηγουμένως δώσει ένα απλό μοντέλο της pCO₂ του εδάφους με βάση μόνο τη θερμοκρασία και ένα παρόμοιο μοντέλο που πρόβλεπε την pCO₂ σε κορεσμένα υπόγεια ύδατα ανοικτού συστήματος. Αυτά τα μοντέλα παρέχουν χρήσιμα πλαίσια πρόβλεψης.

Πίνακας 1.6

Παράμετροι		Μετεωγενή	Superambient- Μετεωγενή	Θερμογενή
Θερμοκρασία °C	Μέσος	10.1(71)	33,2(7)	43.6(57)
	Διάμεσος	9.5	29,4	45
	Εύρος	4.2-24.3	20,6-50	6-78
pH	Μέσος	7.39(122)	6,97(6)	6.36(44)
	Διάμεσος	7.55	7,26	6.47
	Εύρος	6.9-8.15	6,5-7,79	5.8-9.0
DIC mmol L ⁻¹	Μέσος	5.22(86)	3,82(7)	33.6(48)
	Διάμεσος	4.89	4,04	26.8
	Εύρος	1.48-13.8	1,73-5,5	5.2-97
pCO ₂ vol%	Μέσος	1.02(70)	2,37(6)	46.0(28)
	Διάμεσος	0.63	1,3	39.7
	Εύρος	0.1-7.8	0,3-9,0	0.8-139
Ca mmol L ⁻¹	Μέσος	3.07(107)	8,96(8)	8.9(52)
	Διάμεσος	2.33	10	8
	Εύρος	0.86-15.2	2,3-13,3	0.01-23.7
Mg mmol L ⁻¹	Μέσος	0.69(75)	2,91(8)	4.07(47)
	Διάμεσος	0.44	2,81	3.5
	Εύρος	0.001-2.74	0,29-5,9	0.44-14.3
Mg:Ca	Μέσος	0.29(72)	0,37(8)	0.54(44)
	Διάμεσος	0.16	0,39	0.43
	Εύρος	0.001-1.37	0,24-0,54	0.08-2.60

Η εξάρτηση της pCO₂ του εδάφους από την θερμοκρασία φαίνεται καλά σε ορισμένα στοιχεία από το Waterfall Beck, UK. Στη λεκάνη απορροής αυτού του ρέματος τρεις τύποι εδάφους υπάρχουν κάτω από βοσκότοπους: η ολιγοτροφική καστανή γη, η μεσοτροφική καστανή γη και *renzina*. Είναι σαφές ότι η pCO₂ ποικίλλει εποχιακά, αλλά δεν υπήρχαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των τύπων εδάφους, παρά το διαφορετικό βάθος και τη γονιμότητά τους, ενώ ο συνολικός σταθμισμένος μέσος όρος συγκέντρωσης ήταν 0,53%. Τα αναδύομενα υπόγεια ύδατα σε αυτή τη λεκάνη απορροής έχουν μέσο όρο pCO₂ 0,35% υποδηλώνοντας ότι η ισορροπία με την ατμόσφαιρα του εδάφους είχε σχεδόν ολοκληρωθεί. Παρά την έντονη εποχικότητα του CO₂ του εδάφους, υπάρχει μόνο μια ελαφρά εποχική διακύμανση στο DIC ή το Ca των αναδύομενων υπόγειων υδάτων, όπου το πρώτο κυμαίνεται από περίπου 3,3 mmol.L⁻¹ το καλοκαίρι έως 3,0 το χειμώνα. Σε κάποιες καρστικές πηγές, η

εποχικότητα είναι έντονη, επιτρέποντας συχνά να εκτιμηθούν οι χρόνοι ροής (Pitty 1968, Rightmire 1978, Kano κ.ά., 1999). Στο Waterfall Beck, η ασθενής εποχικότητα οφείλεται πιθανώς στην ανάμειξη υπογείων υδάτων διαφορετικής ηλικίας. Δεν μπορεί να γενικευθεί από αυτό το παράδειγμα, δεδομένου ότι είναι το πιο κρύο μέρος που μελετήθηκε στο Ηνωμένο Βασίλειο και ήταν ελάχιστα αντιπροσωπευτικό του συνόλου. Με βάση το γεγονός ότι τα θερμότερα εδάφη τείνουν να έχουν υψηλότερα επίπεδα pCO_2 , θα περίμενε κανείς να δει υψηλότερες τιμές DIC στα ύδατα της πηγής και αυτό συμβαίνει όταν η μέση θερμοκρασία του αέρα συγκρίνεται με το DIC του νερού της πηγής. Ωστόσο, αυτό δεν συμβαίνει πάντα. Για παράδειγμα, τα καρστικά ύδατα του Πουέρτο Ρίκο έχουν τιμές παρόμοιες με τα θερμά υπόγεια ύδατα (Troester-and-White, 1986). Ο λόγος δεν είναι κατανοητός, αλλά μπορεί να επηρεαστεί από την εποχικότητα στη βροχόπτωση και τη γονιμότητα του εδάφους. Δυστυχώς, για τα τροπικά δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία για να προχωρήσουν περαιτέρω αυτές οι υποθέσεις. Περισσότερα στοιχεία για την επίδραση της θερμοκρασίας στο DIC προέρχονται από δεδομένα που συλλέχθηκαν από 45 ύδατα πηγών που αποθέτουν τραβερτίνη στα οποία διαπιστώθηκε σημαντική θετική συσχέτιση $r = 0.674$ μεταξύ της DIC και της προβλεπόμενης μέσης ατμοσφαιρικής θερμοκρασίας του Ιουλίου. Η εικόνα πιθανόν να περιπλέκεται από τις διαφορές στους τύπους βλάστησης που επηρεάζονται από το υψόμετρο. Για παράδειγμα, οι υδρολογικές λεκάνες του Ηνωμένου Βασιλείου σε χαμηλότερα ύψη είναι πιο δασικές, με αποτέλεσμα τα βαθύτερα, συχνά πιο πλούσια και πιο παραγωγικά εδάφη, ανεξάρτητα από την επικρατούσα θερμοκρασία του αέρα. Μία θετική συσχέτιση ($p < 0,01$) παρατηρήθηκε επίσης μεταξύ της υπολογιζόμενης pCO_2 του νερού της πηγής και της θερμοκρασίας. Ο Jakucs (1977) περιγράφει αρκετές μελέτες για το διοξείδιο του άνθρακα του εδάφους σε σχέση με τον προσανατολισμό της θέσης και τη βλάστηση. Η θερμοκρασία βρέθηκε ότι ασκεί την πιο σημαντική επίδραση, αλλά η ικανότητα του εδάφους να διατηρεί το CO_2 εξαρτάται από την περιεκτικότητα του σε υγρασία και την έκθεσή του. Για παράδειγμα, στο βόρειο ημισφαίριο, μια πλαγιά που είναι βόρεια προσανατολισμένη αντιμετωπίζει χαμηλότερες θερμοκρασίες και θα διατηρήσει την υγρασία της περισσότερο, μειώνοντας την ατμοσφαιρική μεταφορά του CO_2 . Ένα θερμότερο, νότια προσανατολισμένο έδαφος θα στεγνώσει πιο γρήγορα, οδηγώντας σε μεγαλύτερη απώλεια CO_2 . Η εμφάνιση βλάστησης επηρεάζει επίσης τα επίπεδα του CO_2 στο έδαφος. Δασικά εδάφη βρέθηκαν να έχουν τις υψηλότερες

συγκεντρώσεις CO_2 (περίπου 10% v/v) ενώ οι εκτάσεις με λιβάδια χαμηλής βλάστησης μπορεί να έχουν έως και πέντε φορές μικρότερη συγκέντρωση.

Η ένταση και η κατανομή της βροχόπτωσης είναι ένας περαιτέρω παράγοντας που πρέπει να εξεταστεί. Περίοδοι υψηλής βροχόπτωσης έχουν αποδειχθεί ότι μειώνουν σημαντικά την pCO_2 του εδάφους, εκπλένοντας αποτελεσματικά το διοξείδιο του άνθρακα μέσω της εδαφοκατατομής (Rightmire 1978). Το CO_2 του εδάφους επίσης διαχέεται στην ατμόσφαιρα και αυτό εξαρτάται από τον τύπο του εδάφους και την περιεκτικότητα του σε υγρασία.

Τα περισσότερα νερά έχουν pH μεταξύ 7 και 8 και εντός αυτού του εύρους, το μεγαλύτερο μέρος του διοξειδίου του άνθρακα εμφανίζεται ως HCO_3^- . Για το μέσο pH 7.43, λίγο περισσότερο από το 90% του διοξειδίου του άνθρακα υπάρχει ως όξινη ανθρακική ρίζα. Το pH, που είναι η «κύρια χημική μεταβλητή», επηρεάζει τη συσσώρευση διοξειδίου του άνθρακα και πολλών άλλων διαλυμένων ουσιών, με άμεσες και έμμεσες επιπτώσεις στην χλωρίδα και την πανίδα.

Το ασβέστιο (Ca) είναι το κυριότερο κατιόν των περισσότερων μη αλατούχων υδάτων που αποθέτουν τραβερτίνη. Ο μέσος όρος $3,07 \text{ mmol.L}^{-1}$ για τα μετεωγενή ύδατα είναι περισσότερο από διπλάσιος από αυτόν της συγκέντρωσης διττανθρακικών που είναι περίπου $4,8 \text{ mmol.L}^{-1}$. Δεδομένου ότι η συγκέντρωση των ανθρακικών ιόντων είναι αμελητέα, το ασβέστιο πρέπει να εξισορροπηθεί με ιόντα διαφορετικά από αυτά που παρέχονται από το σύστημα του CO_2 . Δεδομένου ότι το μαγνήσιο είναι πάντοτε παρόν και είναι εξισορροπημένο από το σύστημα του CO_2 μέσω της διάλυσης δολομίτη και του ασβεστίτη με υψηλή συγκέντρωση μαγνησίου, η ιονική ανισορροπία είναι συνήθως μεγαλύτερη από αυτή που αναφέρθηκε παραπάνω. Αυτά τα νερά είναι όλα τύπου θεικού ασβεστίου και εμφανίζονται σε περιοχές που περιέχουν εβαπορίτες όπως γύψο ή ανυδρίτη. Το θεικό ασβέστιο είναι περισσότερο διαλυτό από το ανθρακικό ασβέστιο και τα κορεσμένα με γύψο νερά σε κανονικές συνθήκες περιέχουν περίπου 15 mmol.L^{-1} Ca. Ο ρυθμός διάλυσης γύψου είναι περίπου 15 φορές μεγαλύτερος από αυτόν του ασβεστόλιθου (Chardon 1992). Αυτό που προκαλεί έκπληξη είναι η φαινομενική έλλειψη εναπόθεσης τραβερτίνη από τέτοια ύδατα λόγω της επίδρασης των κοινών ιόντων (Τμήμα 2.1). Παραδείγματα είναι γνωστά από το Knaresborough, στην Αγγλία και Queyras στη Γαλλία (Brotto 1986) και πρέπει να υπάρχουν πολλά άλλα που δεν έχουν καταγραφεί. Ο

«παγκόσμιος μέσος όρος» του Ca σε ασβεστολιθικά νερά στα $1,28 \text{ mmol.L}^{-1}$ (Wetzel 2001) είναι μικρότερος από το ήμισυ του μέσου όρου από αυτά που προέρχονται από πηγές μετεωγενούς προέλευσης, γεγονός που μπορεί να εξηγήσει εν μέρει γιατί η εναπόθεση τραβερτίνη απέχει πολύ να είναι ένα παγκόσμιο φαινόμενο στα καρστικά ύδατα.

1.8.3 Μαγνήσιο, νάτριο, θειικό και χλωριούχο άλας

Αυτά τα ιόντα μπορούν να εμφανιστούν σε υψηλή συγκέντρωση και να επηρεάσουν την διαλυτότητα του CaCO_3 στο σύστημα Ca-H-CO_2 και την καθίζηση του τραβερτίνη. Το ιόν του μαγνησίου έχει συχνά επιρροή και η συγκέντρωσή του συσχετίζεται συχνά με το ασβέστιο. Ωστόσο, τα επίπεδα μαγνησίου κυμαίνονται ευρέως και μπορούν να ανταγωνίζονται εκείνα του ασβεστίου, αν και οι αναλογίες Ca:Mg να είναι μικρότερες από την μονάδα συναντώνται σπάνια. Η κατανομή του μαγνησίου στα μετεωγενή νερά είναι ελαφρά υψηλότερη από τον «παγκόσμιο» μέσο όρο για τα ασβεστολιθικά νερά της τάξης των $0,32 \text{ mmol.L}^{-1}$ (Wetzel 2001). Όπου αυτό συμβαίνει, συνήθως οφείλεται στην παρουσία δολομίτη, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ στη λεκάνη απορροής. Η διάλυση του καθαρού δολομίτη θα είχε ίση αναλογία Mg:Ca , αλλά ο ασβεστίτης είναι συνήθως σαν εγκλείσματα (impurities). Η διαδοχική διάλυση του πετρώματος που περιέχει δολομίτη και ασβεστίτη είναι συχνά πολύπλοκη και μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία υπόγειων υδάτων υπερκορεσμένων σε ασβεστίτη (Freeze and Cherry 1979). Φαίνεται ότι για τα μετεωρογενή ύδατα, η διαθέσιμη αέρια φάση του CO_2 θα ήταν ανίκανη να διαλύσει επαρκή ποσότητα Mg από τον δολομίτη για να κατακρημνίσει τους αραγονιτικούς τραβερτίνες.

Οι συγκεντρώσεις θειικού οξέος εξαρτώνται κανονικά από τα διττανθρακικά άλατα, και εκείνα που υπερβαίνουν τα διττανθρακικά συνήθως συνδέονται με εβαπορίτες. Τα μετεωγενή ύδατα περιέχουν λιγότερο από 1 mmol.L^{-1} θειικού. Το χλώριο είναι ένα κοινό ανιόν που προέρχεται από τη διάλυση του αλίτη σε εβαπορίτες ή από θαλάσσια αερολύματα και συνήθως είναι περίπου ίσο με το νάτριο. Μπορεί επίσης να προέρχεται από νερά που είναι παγιδευμένα σε αρχαίους ασβεστόλιθους όπως για παράδειγμα στα Superambient ύδατα του Derbyshire, Ηνωμένο Βασίλειο (Edmunds 1971).

1.8.4 Υδατα υδροξειδίου του ασβεστίου (*invasive meteogene*-μετεωγενή εισροής)

Αυτή η μικρή αλλά ενδιαφέρουσα ομάδα υπογείων υδάτων χαρακτηρίζεται από υψηλό pH και χαμηλό DIC. Ταξινομούνται σε δύο υποκατηγορίες: εκείνα που σχετίζονται με τον σερπεντινίαση και τον πορτλανδίτη, και εκείνα που εκπλένονται σε τοποθεσίες όπου πραγματοποιούνταν παρασκευή του ασβέστη. Και στις δύο περιπτώσεις, το στερεό που αντιδρά είναι υδροξείδιο του ασβεστίου και τα επίπεδα διοξειδίου του άνθρακα στα αναδύομενα υπόγεια ύδατα είναι $<1\text{mmol.L}^{-1}$ έως μη ανιχνεύσιμα. Το διοξείδιο του άνθρακα και το όξινης ανθρακικές ρίζες που υπάρχουν αρχικά μέσα στα υπόγεια ύδατα, αντιδρούν κατευθείαν με το υδατικό OH^- δημιουργώντας συχνά φλέβες ανθρακικών αλάτων απομακρύνοντας το σε μεγάλο βαθμό από το νερό. Τα ύδατα συχνά είναι κορεσμένα σε υδροξείδιο του ασβεστίου και με pH μεγαλύτερο από 9. Σε αυτό το pH και άνω, το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα διαφεύγει οδηγώντας συχνά σε ταχεία και εκτεταμένη εναπόθεση τραβερτίνη.

Τα πετρώματα που υφίστανται σερπεντινίαση χαμηλής θερμοκρασίας φαίνεται να είναι ευρέως κατανεμημένα στην επιφάνεια της Γης, αλλά είναι ασυνήθιστα. Ο Barnes και ο O'Neil (1969) περιγράφουν τα ύδατα υδροξειδίου του ασβεστίου από βουνά Burro στην Καλιφόρνια, ένα αλπικό υπερμαφικό σώμα που έχει υποστεί μερικό σερπεντινισμό. Το pH αυτού του νερού ήταν 11,54 και δεν περιείχε ανιχνεύσιμο διοξείδιο του άνθρακα (Πίνακας 6). Άλλα παραδείγματα είναι γνωστά από την Καλιφόρνια (O'Neil and Barnes 1971), τη Μέση Ανατολή και την Ευρώπη (Barnes et al., 1982, Clark and Fontes 1990). Αξίζει να σημειωθεί ότι τα καρστικά ύδατα που υποκείνται σε διάλυση κλειστού συστήματος θα μπορούσαν θεωρητικά να αναδύονται έχοντας τιμές pH περίπου στα 9,0. Σε αυτές τις συνθήκες, το ατμοσφαιρικό CO_2 θα μπορούσε να εισβάλει στα ύδατα με παρόμοιο τρόπο όπως τα ύδατα υδροξειδίου που οδηγούν στην εναπόθεση τραβερτίνη.

1.8.5 Εκτός περιβαλλοντικών ορίων (*Superambient*) μετεωγενή πηγαία ύδατα

Αυτά διακρίνονται από τα εντός περιβαλλοντικών ορίων μετεωγενή που φτάνουν σε θερμοκρασίες υψηλότερες από αυτές της μέσης ετήσιας θερμοκρασίας του αέρα. Το

διοξείδιο του άνθρακα τους προέρχεται από το έδαφος, ωστόσο η υψηλότερη θερμοκρασία τους μπορεί να δημιουργήσει ένα πλούσιο σε μέταλλα διάλυμα οδηγώντας έτσι σε πιο γρήγορη απώλεια CO₂ στην επιφάνεια. Η κυκλοφορία τους σε μεγάλα βάθη μπορεί να σχετίζεται με μεγάλα χρονικά διαστήματα επαφής με το πέτρωμα. Η σύστασή τους αναμένεται να είναι αμετάβλητη εποχικά σε αντίθεση με τα περισσότερα περιβάλλοντα μετεωγενή. Η προέλευσή τους είναι παρόμοια με εκείνη των ψυχρών καρστικών υδάτων, με μόνη διαφορά τη σημαντική αύξημένη θερμοκρασία τους που οφείλεται στη γεωθερμική βαθμίδα. Με μέση γεωθερμική βαθμίδα τους 25°C.km⁻¹, το νερό δεν χρειάζεται να φτάσει πολύ κάτω από την επιφάνεια της γης για να αποκτήσει θερμοκρασίες 10-20°C ή περισσότερο από του περιβάλλοντος. Κατά τη γρήγορη άνοδο του νερού, χάνεται ελάχιστη θερμότητα μέχρι την εμφάνιση του στην επιφάνεια. Οι εκτός περιβαλλοντικών ορίων (*Superambient*) τραβερτίνες δεν εμφανίζονται συχνά αλλά είναι ευρέως κατανοημένοι. Κάποιες λεπτομερείς αναλύσεις σε μια τοποθεσία του Ηνωμένου Βασιλείου που παρέχονται από τον Pentecost (1999a) μαζί με άλλα παραδείγματα από τα Ιμαλάια που παρέχονται από τους Raymahashay και Chaturvedi (1976), παρουσιάζουν χαλαζίτες που βρίσκονται πάνω από ραδιενεργούς σχιστόλιθους που είναι υπεύθυνοι για την υψηλή ροή θερμότητας. Τα πιο γνωστά είναι τα αναχώματα της Μεγάλης Αρτεσιανής Λεκάνης της Αυστραλίας, όπου οι θερμοκρασίες των νερών της πηγής συχνά υπερβαίνουν τους 40°C.

Τα επίπεδα διαλυμένου οξυγόνου μπορεί να είναι χαμηλά ή ακόμη και μηδενικά, σε σύγκριση με τις μετεωγενείς πηγές, όπου το διαλυμένο οξυγόνο είναι 70% ή και περισσότερο του κεκορεσμένου αέρα (Jacobson και Langmuir 1970). Μερικά από τα αναχώματα πηγών στην Αυστραλία περιέχουν ίχνη σουλφιδίου και συνεπώς στερούνται διαλυμένου οξυγόνου, ενώ οι αλκαλικότητες και η περιεκτικότητά τους σε Ca είναι παρόμοιες με εκείνες των μετεωγενών υδάτων (Smith 1989).

1.10 Οργανισμοί που σχετίζονται με τον Τραβερτίνη

Οι πετρώδεις επιφάνειες που στερούνται εδαφικού καλύμματος δεν χαρακτηρίζονται από την έντονη ανάπτυξη πανίδας και χλωρίδας. Η δυσκολία των φυτών να ριζώσουν σε συνδυασμό με την απουσία του νερού έχει ως αποτέλεσμα την ύπαρξη μόνο μιας αραιής χλωρίδας μερικών ανθεκτικών κρυπτόγαμων φυτών (cryptogams, φυτά που

αναπαράγονται με σπόρια και όχι με σπέρματα), παρέχοντας τροφή και καταφύγιο για ζώα.



Σχήμα 1.6. Τραβερτίνης από την Έδεσσα
(http://www.geo.auth.gr/106/theory/pet_sedimentary.htm)

Ο πλούσιος βιότοπος των ενεργά συσσωρευμένων επιφανειών επηρεάζει τη μορφή και τη δομή των συσσωρευμένων καταθέσεων.

Συμπεριλαμβάνοντας τους αδρανείς τραβερτίνες, με τους σχετικούς ρεγκόλιθους - τα εδαφικά σκληρά καλύμματα και τα εδάφη τους, τότε η ποικιλομορφία αυτή αυξάνεται περαιτέρω. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ο τρόπος με τον οποίο οι οργανισμοί αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και στη συνέχεια επηρεάζουν τις συνθήκες απόθεσης.

1.10.1 Προκαρυωτικοί οργανισμοί

Οι προκαρυωτικοί οργανισμοί σχηματίζουν μια καλά καθορισμένη ομάδα οργανισμών που διακρίνονται από την απλή κυτταρική τους οργάνωση. Υποδιαιρούνται σε δύο κατηγορίες, τα Αρχαία (Archaea) και τα Βακτήρια (Bacteria). Τα βακτήρια συχνά κυριαρχούν στη χλωρίδα των ενεργών τραβερτίνων. Εκείνα που εκτελούν οξυγονική φωτοσύνθεση αναφέρονται ως κυανοβακτήρια και παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της ικανότητάς τους να αποθέτουν ανθρακικά μέσω της πρόσληψης διοξειδίου του άνθρακα. Έχουμε εμφάνιση πολλών ειδών βακτηριδίων, ιδιαίτερα σε θερμές πηγές που είναι πλούσιες σε θειούχα, ενώ σε όλες τις ομάδες,

μπορούν να βρεθούν λαμινοειδείς ή θαμνώδεις στρωματολιθικές δομές. Οι οργανισμοί που ευθύνονται για την δημιουργία στρωματολίθων θεωρούνται από τους πρώτους που αποίκισαν στον πλανήτη και γι' αυτό οι τραβερτίνες έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τους παλαιοβιολόγους και τους αστροβιολόγους.

Τα βακτήρια που σχετίζονται με τον τραβερτίνη έχουν μέχρι τώρα διακριθεί σε 21 ταξινομικές ενότητες (Fouke et al., 2003), αλλά ο αριθμός θα αυξηθεί καθώς εφαρμόζονται νέες μοριακές μέθοδοι ταυτοποίησης. Βρίσκονται σε σημαντικό αριθμό στις περιοχές απόθεσης του τραβερτίνη. Λόγω του μικρού τους μεγέθους και γενικά των ταχέων ρυθμών ανάπτυξης, τα βακτήρια είναι πρωταρχικοί αποικιστές και βρέθηκαν σε υψηλότερους αριθμούς στην επιφάνεια του τραβερτίνη ή κοντά σε αυτούς. Κάποιες φορές είναι οι μόνοι αποικιστές και τα μεταβολικά προϊόντα τους μπορούν να επηρεάσουν την καθίζηση ανθρακικού ασβεστίου.

Στους προκαρυωτικούς οργανισμούς ανήκουν τα φωτοσυνθετικά βακτήρια (*Chromatium*, *Chloroflexus aurantiacus*, *Heliothrix*), τα μη φωτοσυνθετικά βακτήρια και τα κυανοβακτήρια. Η ομάδα των μη φωτοσυνθετικών διακρίνεται στα χημολιθοτροφικά βακτήρια οξείδωσης σουλφιδίων (*Sulphur-oxidising Chemolithotrophic Bacteria*) και στα ετεροτροφικά βακτήρια. Από την άλλη τα κυανοβακτήρια χωρίζονται σε πέντε υποκατηγορίες: i) *Chroococcales* ii) *Pleurocapsales* iii) *Oscillatoriales* iv) *Nostocales* v) *Stigonematales*

1.10.2 Ευκαρυωτικά Φύκη

Τα ευκαρυωτικά φύκη χωρίζονται σε διάφορα είδη που διακρίνονται από την κυτταρολογία και τη βιοχημεία τους. Πρόκειται για μια ποικίλη ομάδα κυρίως μικροσκοπικών φυτών με τα περισσότερα να είναι ευρέως διαδεδομένα. Στον τραβερτίνη, συχνά συναντώνται να σχετίζονται με κυανοβακτήρια, αλλά συνήθως ανέχονται λιγότερο σκιά και σπάνια βρίσκονται σε νερό με θερμοκρασία που υπερβαίνει τους 45°C. Η ανάπτυξή τους είναι συχνά πιο γρήγορη στα θερμότερα τμήματα του έτους ενώ πολλές φορές θα ξεπεράσει και αυτήν των κυανοβακτηρίων.

Οι κύριες κατηγορίες των ευκαρυωτικών φυκών είναι τα Χλωρόφυτα (Πράσινα Άλγη), τα Διάτομα, και άλλες ευκαρυωτικές άλγες. Στα χλωρόφυτα ανήκουν τα είδη

Zygnematales, Charales και Chaetophorales. Από την άλλη στα διάτομα έχουμε τα Raphid Pennate Diatoms και τα araphid pennate.

1.10.3 Μύκητες και Λειχήνες

Οι υδρόβιοι μύκητες είναι συνήθεις στους ενεργούς τραβερίνες. Οι μυκητοειδείς υφές είναι κοινές στους απασβεστωμένους τραβερίνες και σε σπάνιες περιπτώσεις μπορεί να είναι εμπλουτισμένες με ανθρακικό άλας σε υποθαλάσσιες θέσεις (Schneider 1977). Οι μύκητες είναι κοινοί στις σπηλιές ενώ περιστασιακά εμπλέκονται και στον σχηματισμό του σπηλαιοθέματος (Went 1969).

Οι λειχήνες των υδάτων είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα πολλών ρέοντων υδάτων, αλλά είναι σπάνιες στον τραβερίνη, πιθανώς λόγω των αργών ρυθμών ανάπτυξης.

1.10.4 Βρυόφυτα

Στα ρέματα και τα ποτάμια των ψυχρών και εύκρατων περιοχών της Γης, αφθονούν τα βρυόφυτα. Οι ενεργοί τραβερίνες είναι συνδεδεμένοι με αυτά τα φυτά και τα υπολείμματά τους ενσωματώνονται στις αποθέσεις, παρέχοντας ξεχωριστές και αναγνωρίσιμες δομές. Συνδέονται σπάνια με αποθέσεις θερμών πηγών αν και η αντοχή τους σε υψηλή θερμοκρασία νερού και σε διαλυμένο σουλφίδιο δεν έχει μελετηθεί επαρκώς.

Οι απότομες κλίσεις και οι καταρράκτες ευνοούν τα βρύα που είναι προσαρμοσμένα να αντέχουν σε υψηλές διατμητικές τάσεις. Είναι εξοπλισμένα με συμπυκνωμένα φύλλα, μακριά νηματοειδή στελέχη και άφθονα ριζώματα που παρέχουν καλή αγκύρωση. Η υψηλή πυκνότητα και το μικρό μέγεθος των φύλλων των βρυόφυτων παρέχουν μια μεγάλη επιφάνεια. Για παράδειγμα, βρέθηκε ότι η επιφάνεια του *Palutriella (Cratoneuron) commutatum* είναι κατά μέσο όρο $12 \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-2}$, οδηγώντας σε αυξημένη εξάτμιση και διαφυγή του διοξειδίου του άνθρακα (Pentecost 1991b). Αυτό βοηθά στο σχηματισμό του τραβερίνη ενώ το λεπτό πλέγμα των φύλλων παρέχει καταφύγιο για τα ασπόνδυλα. Μια παρόμοια διαδικασία, βοηθούμενη από την τριχοειδή δύναμη, συχνά παρατηρείται στα χείλη των φραγμάτων τραβερίνη,

όπου τα βρυόφυτα βοηθούν στην αύξηση του ύψους του φράγματος (La Touche 1913, Lang και Lucas 1970).

Τα βρυόφυτα διακρίνονται στα Βρύα και τα μαρσαντιόφυτα.

1.10.5 Τραχεόφυτα

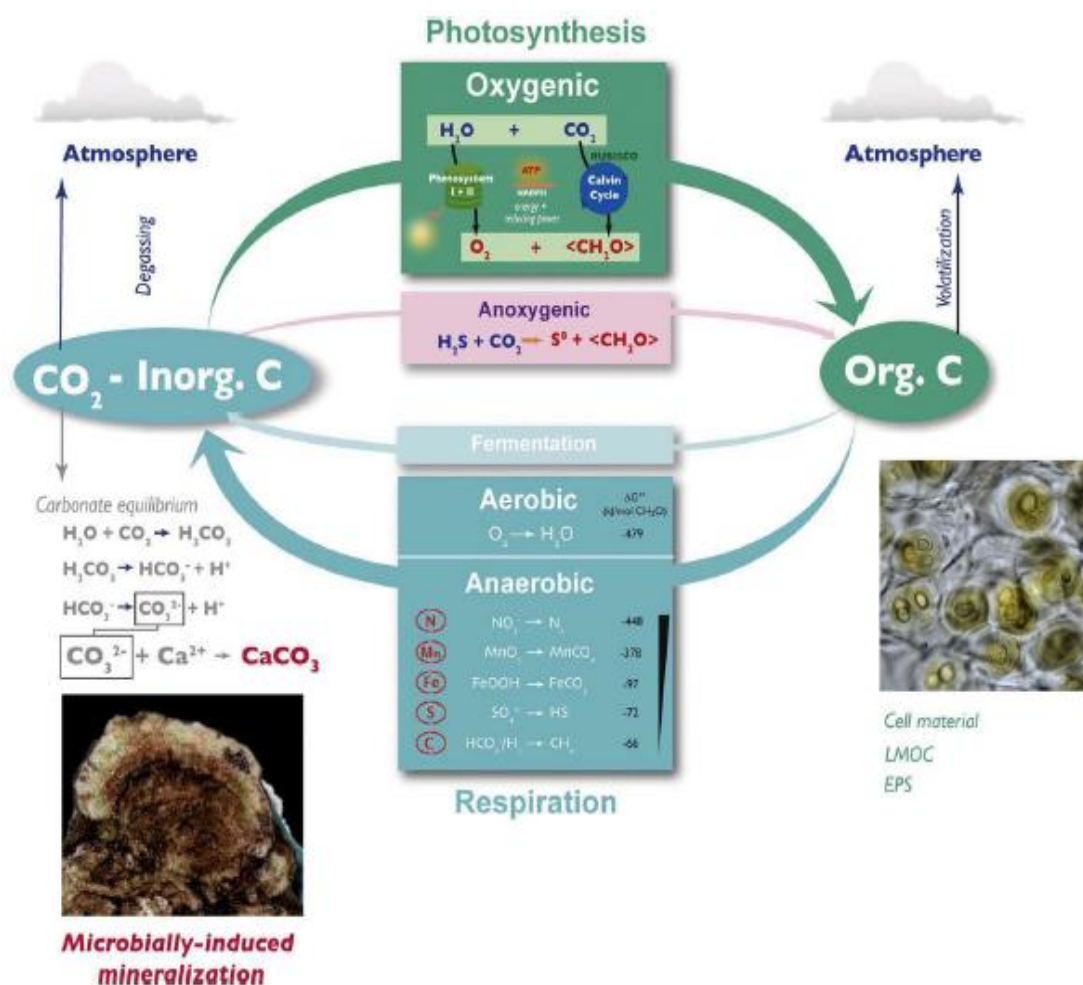
Τα αγγειακά φυτά συναντώνται συχνά στους ενεργούς τραβερτίνες, αλλά επειδή έχουν λιγότερη στενή σχέση με τη διαδικασία καθίζησης, έχουν λάβει λιγότερη προσοχή. Ωστόσο, αρκετές φτέρες, βότανα και τμήματα ανωτέρων φυτών όπως τμήματα δένδρων συσχετίζονται συχνά με τις μετεογενείς αποθέσεις παγκοσμίως.

Τα τραχεόφυτα διακρίνονται σε δύο ομάδες. Η πρώτη ομάδα αποτελείται από τα είδη πτεριδόφυτα, τα λυκόποδα και τις κέλπιες ενώ η δεύτερη ομάδα από τα γυμνοσπέρματα και τα αγγειοσπέρματα.

1.10.6 Ο Κύκλος του Άνθρακα των μικροβίων

Τα μικρόβια μέσω μεταβολικών μετασχηματισμών, επηρεάζουν την ισορροπία μεταξύ των "πιο αναγώγιμων" (CH_2O) και "περισσότερο οξειδωμένων" (CO_2) μορφών άνθρακα. Ο οργανικός άνθρακας σχηματίζεται μέσω της φωτοαυτοτροφίας. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, το CO_2 ανάγεται (σταθεροποιείται) σε οργανικές ενώσεις, χρησιμοποιώντας ηλιακή ενέργεια και νερό (οξυγονική φωτοσύνθεση) ή ενώσεις θείου (ανοξυγονική φωτοσύνθεση) ως δότη ηλεκτρονίων, παράγοντας O_2 και στοιχειακό θείο αντίστοιχα. Το κυτταρικό υλικό, οι εξωκυτταρικές πολυμερείς ουσίες (EPS) και ο οργανικός άνθρακας χαμηλού μοριακού βάρους ανακυκλώνονται (οξειδωμένα) από διάφορες ομάδες ετεροτροφικών βακτηρίων, οι οποίες εκτελούν διαφορετικούς τύπους αναπνοής (η αντίστροφη διαδικασία της φωτοσύνθεσης). Η αερόβια αναπνοή χρησιμοποιεί O_2 ως τελικό δέκτη ηλεκτρονίων (TEA). Τα ηλεκτρόνια χορηγούνται από την οξείδωση οργανικής ύλης ή εναλλακτικά από ανόργανους δότες ηλεκτρονίων, π.χ. H_2 , HS^- , NH_4^+ , ενώ η αναερόβια αναπνοή μπορεί να χρησιμοποιήσει ένα εύρος δεκτών ηλεκτρονίων (TEA), π.χ. Fe(III)/Mn(IV) , NO_3^- , SO_4^{2-} . Η παροχή ενέργειας (ΔG°) είναι συνάρτηση της διαφοράς του τυπικού δυναμικού μεταξύ του δότη και του δέκτη

ηλεκτρονίων ($\Delta G^{\circ} = -nF\Delta E^{\circ}$). Ο ανόργανος άνθρακας που παράγεται κατά την αναπνοή μπορεί να αποδώσει ανθρακικά ιόντα που δεσμεύονται με κατιόντα για να σχηματίσουν ανθρακικά άλατα (μεταλλογένεση από μικροβιακές ιζηματοδομές). Ο κύκλος άνθρακα που προκαλείται από μικροβιακά κύτταρα είναι στενά συνδεδεμένος με τους άλλους κύκλους στοιχείων (S, N, Fe, O) που λειτουργούν ως δότες/δέκτες ηλεκτρονίων.



Σχήμα 1.7. Ο ρόλος του κύκλου του άνθρακα στο σχηματισμό τραβερτίνη (Dupraz et al., 2009).

Κεφάλαιο 2: Γεωλογία

2.1 Γεωλογικό περίγραμμα της περιοχής του Φραγκοκάστελλου

Η περιοχή στο παραλιακό μέτωπο της οποίας εκφορτίζονται οι πηγές που μελετήθηκαν βρίσκονται στην περιοχή που έχει κατασκευαστεί το Φραγκοκάστελλο. Σύμφωνα με τους Skourtsos et al., (2007) η μορφολογία της ευρύτερης περιοχής του Φραγκοκάστελλου χαρακτηρίζεται από ένα καλά διαμορφωμένο και εκτεθειμένο ρηξιγενές μέτωπο/πρανές με εμφανή διεύθυνση κλήσης προς τον νότο που αποτελεί το ρήγμα Σφακίων. Το ρήγμα αυτό αντιπροσωπεύει το ανατολικό χερσαίο τμήμα του Νότιου Περιθωριακού Ρήγματος που σχηματίζει την ΝΔ ακτογραμμή της Κρήτης. Το μήκος του ρήγματος είναι περισσότερο από 15 km και του οποίου το ανατολικό άκρο είναι κοντά στο Άνω Ροδάκινο.

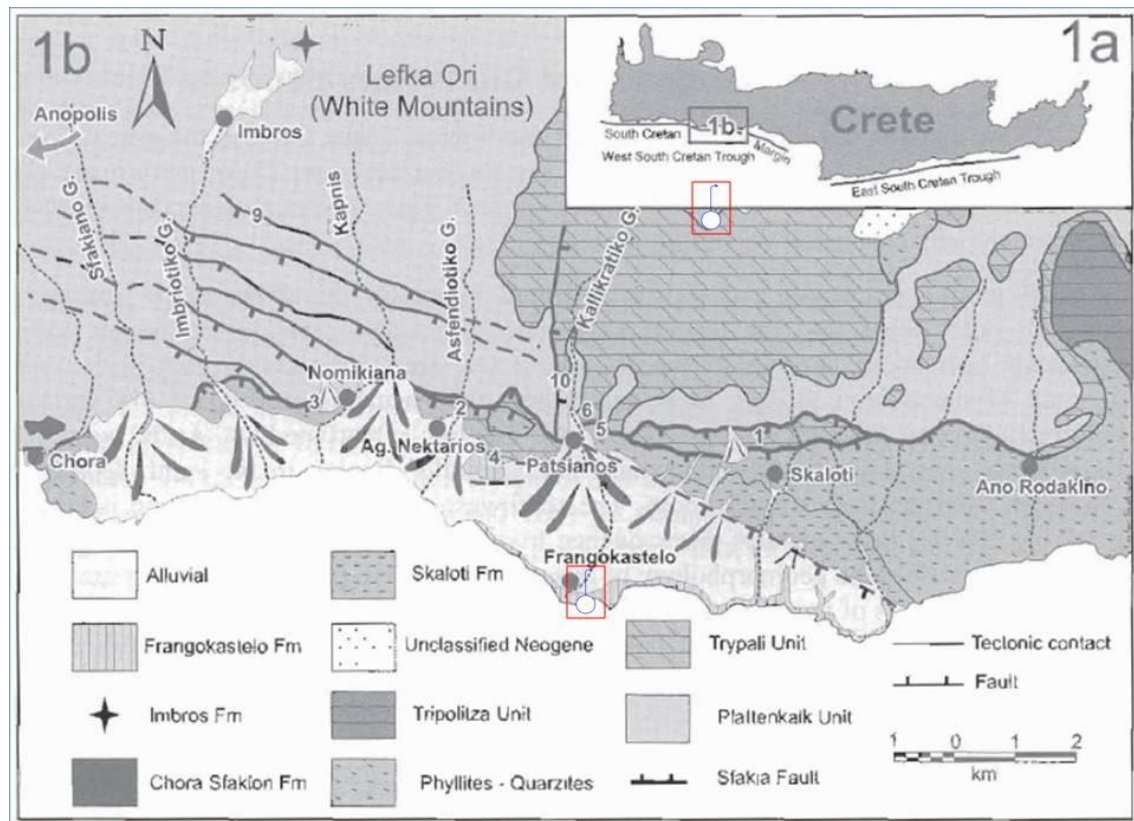
Στην ευρύτερη περιοχή μελέτης ως υποκείμενη τεκτονοστρωματογραφική ενότητα εμφανίζονται οι μεταμορφωμένες ανθρακικές ακολουθίες της Ομάδας των Πλακωδών Ασβεστόλιθων που κατά θέσεις εμπεριέχουν κερατόλιθους. Το στρωματογραφικό τους εύρος εκτείνεται από το Ανώτερο Τριαδικό μέχρι το Ηώκαινο. Με τεκτονική επαφή πάνω από τους Πλακώδεις Ασβεστόλιθους βρίσκονται οι ακολουθίες της ενότητας του Τρυπαλίου (Κάλυμμα Ομαλού), τμήματα του Φυλλιτικού Καλύμματος (Dornsiepen & Manutsoglou, 1994) (Φυλιτική Χαλαζιακή Σειρά, ΦΧΣ) καθώς και τα ανθρακικά της ζώνης της Τρίπολης. Ειδικότερα, ανατολικά της περιοχής του οικισμού Καλλικράτης, οι ευρύτατα διαδεδομένοι σχηματισμοί της ενότητας του Τρυπαλίου εξελίσσονται με ρήγμα σε τμήματα της ΦΧΣ που αντιπροσωπεύεται από σχιστόλιθους (μαρμαρυγιακούς-χλωριτικούς, χλωριτοειδείς-μοσχοβιτικούς, χαλαζιτικούς με σερίκητη και αιματίτη, ανθρακομιγείς-μαρμαρυγιακούς, γραφιτικούς-μαρμαρυγιακούς), φυλλίτες (κυρίως ανθρακομιγείς-χλωριτοειδείς) στο υποκείμενο που εξελίσσονται σε χαλαζίτες. Εντός των χαλαζιτών που κατέχουν τα τοπογραφικά τα ανώτερα τμήματα του λόφου παρεμβάλλονται μεταμορφωμένα ανθρακικά πετρώματα μαύρου χρώματος, μεσοστρωματώδη και κατακερματισμένα, καθώς και διάσπαρτα τεμάχια μεταβασάλτων και μεταγάβθρων. Ασύμφωνα πάνω από τα πετρώματα της ζώνης της Τρίπολης αποτέθηκαν μάργες, μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι του Νεογενούς με στρωματογραφικό εύρος Μέσο έως Ανώτερο Μειόκαινο. Ειδικότερα μεταξύ της Χώρας Σφακίων και του χωριού Σκαλωτή, οι νότιοι πρόποδες των Λευκών Ορών και η στενή παράκτια ζώνη καλύπτονται από θαλάσσιες αποθέσεις ηλικίας Νεογενούς έως Κάτω Πλειστόκαινου. Αυτές οι αποθέσεις με την σειρά τους καλύπτονται εν μέρει από αλλουβιακά ριπίδια του Μέσου (?) Πλειστόκαινου-Ολόκαινου. Αυτές οι μεταλλικές αποθέσεις επικαλύπτουν και κατά θέσεις το αλπικό υπόβαθρο με γωνιώδη ασυμφωνία.

Σύμφωνα με τους Skourtsos et al. (2007), διακρίνονται τρεις κύριες θαλάσσιες λιθοστρωματογραφικές ακολουθίες. Με στρωματογραφική σειρά αυτές είναι: ο σχηματισμός Σκαλωτή, ο σχηματισμός Χώρα Σφακίων και ο σχηματισμός Φραγκοκάστελλο. Ο σχηματισμός Σκαλωτή καταλαμβάνει μια τεράστια έκταση στο ανατολικό τμήμα της παράκτιας ζώνης, στα νότια του χωριού Σκαλωτή. Σε πολλές περιοχές, τα ενδολεκανικά ιζήματα αυτού του σχηματισμού υπέρκεινται ασύμφωνα στα πετρώματα υψηλών πιέσεων της Ενότητας των Φυλλιτών -Χαλαζιτών. Στο δυτικό άκρο της επιφανειακής εμφάνισης, παρατηρούνται πολλά μικρά συνιζηματογενή κανονικά ρήγματα που κλίνουν νότια χωρίζοντας τις ενδολεκανικές ακολουθίες από τα μεταμορφωμένα πετρώματα. Το νοτιοδυτικό άκρο της επιφανειακής εμφάνισης είναι ένα ενεργό ρήγμα με διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ. Το ρήγμα διαχωρίζει την ακολουθία αυτή από την θαλάσσια ακολουθία, του σχηματισμού Φραγκοκάστελλο. Αυτό το ρήγμα περιγράφει την γεωμορφολογία της

περιοχής αυτής, το οποίο χωρίζει τους μικρούς λόφους οι οποίοι δημιουργήθηκαν από τα θαλάσσια ιζήματα του σχηματισμού Σκαλωτή από αλλουβιακά ριπίδια του Άνω Τεταρτογενούς του σχηματισμού Φραγκοκάστελλο. Ο σχηματισμός Σκαλωτή αποτελείται από άμμους, κροκαλοπαγή, μάργες και ασβεστόλιθους ρηχής θάλασσας που δομούν μια ακολουθία πάχους περίπου 170 μέτρων με στρώση που παρουσιάζει μικρή κλίση προς τον νότο. Οι αναλύσεις των ασβεστολιθικών μικροαπολιθωμάτων υποστηρίζουν την άποψη ότι η απόθεση τους έγινε σε ένα ρηχό θαλάσσιο περιβάλλον κατά τη διάρκεια του Τορτόνιου.

Ο σχηματισμός Χώρας Σφακιών παρατηρείται στα βορειοανατολικά του χωριού Χώρα Σφακιών και αποτελείται από μια αμμώδη απόθεση πάχους 5 μέτρων η οποία χρονολογείται στο Κάτω Πλειόκαινο και υπέρκειται χονδρόκοκκων κροκαλοπαγών αγνώστου ηλικίας ή μαρμάρων της Ομάδας των Πλακωδών Ασβεστόλιθων. Έχει προταθεί ότι οι μικρές επιφανειακές εμφανίσεις αποθέσεων βαθιάς θάλασσας είναι ηλικίας Κατώτερου Πλειόκαινου και αντίστοιχες της Ομάδας Φοινικιά.

Ο σχηματισμός Φραγκοκάστελλο καταλαμβάνει το κεντρικό τμήμα της παράκτιας ζώνης. Σύμφωνα με Sissingh (1972), αυτός ο σχηματισμός περιλαμβάνει δύο διακριτές ιζηματογενείς ακολουθίες. Η πρώτη είναι ανατολικά από το Φραγκοκάστελλο, σε έναν παράκτιο κρημνό εκτείνεται μια θαλάσσια ακολουθία πάχους 35 μέτρων που αποτελείται από πράσινο-μπλε αργίλους και ασβεστόλιθους. Η δεύτερη αλληλουχία είναι κοντά στο χωριό Άγιος Νεκτάριος και αποτελείται από ασβεστόλιθους με κροκάλες άλλοτε γωνιώδη και άλλοτε στρογγυλεμένα με ενστρώσεις αργίλων και αργιλικών μαργών. Σύμφωνα με Meulenkaamp (1969) και οι δύο σχηματισμοί έχουν χαρακτηριστικά που είναι πολύ διαφορετικά από τις εμφανίσεις των άλλων θαλάσσιων σχηματισμών στα ανατολικά της περιοχής μελέτης, ή στις κεντρικές και βόρειες περιοχές του νησιού της Κρήτης. Αν και είναι αβέβαιο τότε αποτέθηκαν αυτοί οι σχηματισμοί ο Meulenkaamp (1969) θεωρεί ότι αποτέθηκαν στο Μέσο Πλειόκαινο. Οι ίδιες εμφανίσεις χρονολογήθηκαν από τον van Hinsbergen (2004) στο Κατώτερο Πλειόκαινο. Λόγω της αβεβαιότητας για το πότε αποτέθηκαν αυτές οι θαλάσσιες ακολουθίες έγινε μια προσέγγιση υπολογισμού τους από τα μικρό-απολιθώματα από τους Skourtsos et al. (2007). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι και οι δύο εμφανίσεις του σχηματισμού Φραγκοκάστελλο είναι πολύ νεότερες από τις προηγούμενες εκτιμήσεις. Η ακολουθία κοντά στον Άγιο Νεκτάριο έχει αποτεθεί στο Κάτω Πλειστόκαινο δηλαδή μεταξύ 1.66-1.25 εκατομμύρια χρόνια σε σύγκριση με τις ακολουθίες στο Φραγκοκάστελλο που εκτιμάται ότι αποτέθηκαν μεταξύ 1.62-0.97 εκατομμύρια χρόνια. Έτσι, τα δεδομένα δίνουν σοβαρές ενδείξεις ότι ο σχηματισμός του Φραγκοκάστελλου είναι ηλικίας Κάτω Πλειστοκαίνου. Η εναπόθεση των μπλε-πράσινο μαργών πραγματοποιήθηκε σε ανοικτές θαλάσσιες συνθήκες. Η ακολουθία του Αγίου Νεκταρίου έχει χαμηλή γωνία βύθισης προς τα ανατολικά, ενώ τα στρώματα στο Φραγκοκάστελλο βυθίζονται προς τα δυτικά.



Σχήμα 2.1. Σκαρίφημα γεωλογικού χάρτη της ευρύτερης περιοχής μελέτης (Κατά Skourtsos et al., 2007).

Η ζώνη των αλλουβιακών καταλαμβάνει ουσιαστικά όλη τις παράκτιες ορεινές κατωφέρειες (coastal piedmont) μεταξύ της Χώρας Σφακίων και Σκαλωτής και αποτελείται από πολλαπλές συμφύσεις/αναδιατάξεις ριπιδίων που δημιουργούν όλες μαζί ένα εκτεταμένο σύνθετο ριπίδιο (bajada). Αυτά τα ριπίδια που εξαπλώνονται στο δυτικό μισό της ορεινής κατωφέρειας παρουσιάζουν τηλεσκοπική προσαύξηση ενώ στο ανατολικό τμήμα της κατωφέρειας εμφανίζουν τόσο τηλεσκοπική όσο ακτινωτή προσαύξηση. Ανεξάρτητα από το τρόπο του κατακερματισμού, όλα τα ριπίδια έχουν δύο διακριτά χαρακτηριστικά. Το πρώτο είναι ο επιφανειακός σχηματισμός είναι μονίμως εδραιωμένος. Το δεύτερο με εξαίρεση τις νεότερες αποθέσεις και τις πρόσφατες επιχωματώσεις ένα ανώριμο έδαφος το οποίο έχει καλύψει το μεγαλύτερο μέρος των επιφανειακών σχηματισμών (Από Μανούτσογλου et al, 2017).

Κεφάλαιο 3: Δείγματα και Χημικές Αναλύσεις

3.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα δεδομένα που συλλέχθηκαν επί τόπου από το πεδίο όπως η θερμοκρασία, το pH, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, τα Ολικά Διαλυμένα στερεά (TDS) καθώς και οι χημικές αναλύσεις του νερού ως προς τα κύρια ιόντα και τα ιχνοστοιχεία.

Συγκεκριμένα παράμετροι όπως η θερμοκρασία (T), η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα (E.C), το pH των δειγμάτων του νερού και τα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) μετρήθηκαν επί τόπου, με φορητά όργανα. Τα δείγματα φιλτραρίστηκαν με φίλτρα πορώδους 0.45μm, αποθηκεύτηκαν σε μπουκάλια υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου (HDPE) και συντηρήθηκαν με οξύνιση (HNO₃ 2%).

Η ανάλυση των κύριων κατιόντων (K, Mg, Ca, Cl, Na, SO₄, HCO₃) και των ιχνοστοιχείων (Li, V, Mn κτλ) πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία ατομικών μαζών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS 7500cx, Agilent Technologies), ενώ των ανιόντων με φασματοφωτομετρία (Hach DR2800).

Επίσης στο κεφάλαιο αυτό γίνεται επεξεργασία των δεδομένων και συγκρίνονται με δεδομένα χημικών αναλύσεων από τραβερτινούχες πηγές από την Ελλάδα (Αιδηψό, Ήλία, Θερμοπύλες και Καμμένα Βούρλα) και την Τουρκία (Pamukkale Motel HW, Jandarma HS, Beltes HS, Cukurbag HS, Karahayit HS και Karasu CW). Παρουσιάζονται τα υδροχημικά διαγράμματα που δίνουν πληροφορίες σχετικά με τον τύπο των νερών και τις μεταβολές της σύστασης τους, ως προς τα κύρια ιόντα και ιχνοστοιχεία καθώς και οι εποχιακές τους μεταβολές που παρατηρούνται από χρονοδιαγράμματα. Ακόμα, παρατίθενται παράμετροι που υπολογίστηκαν με την χρήση του λογισμικού *AQUACHEM* της Waterloo Hydrogeologic όπως η σκληρότητα, τα Ολικά Διαλυμένα Στερεά-TDS, η αλκαλικότητα, και γίνεται προσπάθεια για την εκτίμηση της σύστασης των πηγών. Τέλος, υπολογίζεται ο δείκτης κορεσμού για διάφορα ορυκτά (αραγωνίτη, ασβεστίτη, δολομίτη, γκαιτίτη, αιματίτη, χαλαζία).

3.2 Μεταλλικότητα των υδάτων των πηγών

Οι ορισμοί που έχουν δοθεί για τα "μεταλλικά ύδατα" βασίζονται σε δύο βασικούς παράγοντες:

- Η πηγή να είναι προστατευόμενη από βακτηριακή δραστηριότητα
- Η συγκέντρωση των διαλυμένων αλάτων να είναι ελάχιστη

Το Συμβούλιο των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, ορίζει το φυσικό μεταλλικό νερό ως "μικροβιολογικώς υγιεινό νερό, που προέρχεται από υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα ή απόθεση, και αναδύεται από πηγή που αποφορτίζεται από διάφορες διόδους (οδηγία 80/777 / ΕΟΚ και 96/79 / ΕΟΚ).

Η διαφορά του φυσικού μεταλλικού νερού από το πόσιμο καθορίζεται από δύο ιδιότητες:

1. την φύση του, η οποία χαρακτηρίζεται από την περιεκτικότητα των ορυκτών συστατικών του, τα ιχνοστοιχεία ή άλλα συστατικά.
2. Την αρχική του κατάσταση

Σε ορισμένες χώρες (π.χ. στις Ηνωμένες Πολιτείες), ο ορισμός του τι είναι ένα «μεταλλικό νερό» βασίζεται στην ελάχιστη συγκέντρωση διαλυμένων αλάτων. Από την άλλη το FDA ορίζει ως μεταλλικό νερό αυτό που περιέχει τουλάχιστον 250 ppm ολικών διαλελυμένων στερεών (TDS), που προέρχονται από πηγή που είναι προστατευμένη από γεωλογικής και φυσικής πλευράς (21CFR165.110, 2014). Οι ευρωπαϊκοί κανονισμοί (οδηγία 80/777/ΕΟΚ), θέτουν ότι το μεταλλικό νερό πρέπει να περιέχει τουλάχιστον 150 mg/L ορυκτών στερεών συστατικών. Ωστόσο, τα τοπικά πρότυπα διαφέρουν από χώρα σε χώρα.

Συχνό φαινόμενο είναι το φυσικό μεταλλικό νερό να περιέχει διαλυμένο CO₂. Το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να απελευθερωθεί με διάφορους τρόπους υπό συνθήκες κανονικής θερμοκρασίας και πίεσης. Λόγω αυτού του χαρακτηριστικού, τα αέρια φυσικά μεταλλικά νερά χωρίζονται σε τρεις γενικές κατηγορίες:

- Φυσικά μεταλλικά νερά, φυσικά κορεσμένα σε CO₂ στα οποία η συγκέντρωση του CO₂ σε ένα υπόγειο υδροφορέα ή κατάθεση ισούται με τη συγκέντρωση του CO₂ μετά τον διαχωρισμό των ασταθών στοιχείων και την εμφιάλωση.
- Φυσικά μεταλλικά νερά εμπλουτισμένα με CO₂ από την πηγή, στα οποία η συγκέντρωση του CO₂, μετά τον διαχωρισμό των ασταθών στοιχείων και την

εμφιάλωση, είναι υψηλότερη από εκείνη που προσδιορίζεται σε υπόγειο υδροφορέα ή κατάθεση.

- Φυσικά μεταλλικά νερά τεχνητά κορεσμένα με CO₂ όπου κατά την εμφιάλωση το νερό κορέσθηκε σε CO₂ από ένα υπόγειο υδροφορέα ή απόθεση ή με το απαιτούμενο για την τροφή CO₂.

ΕΝΔΕΙΞΕΙΣ ΚΑΙ ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΠΟΥ ΚΑΘΟΡΙΖΟΝΤΑΙ ΣΤΟ ΑΡΘΡΟ 9 ΠΑΡΑΓΡΑΦΟΣ 2

Πίνακας 3.1

Ενδείξεις	Κριτήρια
Χαμηλή περιεκτικότητα σε άλατα	Η περιεκτικότητα σε ανόργανα άλατα, υπολογισμένη ως σταθερό υπόλειμμα, δεν είναι ανώτερη από 500 mg/L
Πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε άλατα	Η περιεκτικότητα σε ανόργανα άλατα, υπολογισμένη ως σταθερό υπόλειμμα, δεν είναι ανώτερη από 50 mg/L
Πλούσιο σε ανόργανα άλατα	Η περιεκτικότητα σε ανόργανα άλατα, υπολογισμένη ως σταθερό υπόλειμμα, είναι ανώτερη από 1 500 mg/L
Όξινο ανθρακικό	Η περιεκτικότητα σε όξινα ανθρακικά άλατα είναι ανώτερη από 600 mg/L
Θειικό ή περιέχει θειικά	Η περιεκτικότητα σε θειικά άλατα είναι ανώτερη από 200 mg/L
Χλωριούχο ή περιέχει χλώριο	Η περιεκτικότητα σε χλώριο είναι ανώτερη από 200 mg/L
Ασβεστιούχο ή περιέχει ασβέστιο	Η περιεκτικότητα σε ασβέστιο είναι ανώτερη από 150 mg/L
Μαγνησιούχο ή περιέχει μαγνήσιο	Η περιεκτικότητα σε μαγνήσιο είναι ανώτερη από 50 mg/L
Φθοριούχο ή περιέχει φθόριο	Η περιεκτικότητα σε φθόριο είναι ανώτερη από 1 mg/L
Σιδηρούχο ή περιέχει σίδηρο	Η περιεκτικότητα σε δισθενή σίδηρο είναι ανώτερη από 1 mg/L
Υπόξινο	Η περιεκτικότητα σε ελεύθερο διοξείδιο του άνθρακα είναι ανώτερη από 250 mg/L
Νατριούχο ή περιέχει νάτριο	Η περιεκτικότητα σε νάτριο είναι ανώτερη

	από 200 mg/L
Κατάλληλο για την ετοιμασία βρεφικών τροφών	-
Κατάλληλο για δίαιτα πτωχή σε νάτριο	Η περιεκτικότητα σε νάτριο είναι κατώτερη από 20 mg/L
Δύναται να έχει καθαρτική δράση	-
Δύναται να έχει διουρητική δράση	-

Συστατικά που είναι παρόντα με φυσικό τρόπο στα φυσικά μεταλλικά νερά και οι ανώτατες οριακές τιμές των οποίων η υπέρβαση μπορεί να παρουσιάζει κίνδυνο για τη δημόσια υγεία.

Πίνακας 3.2

Συστατικά	Ανώτατες οριακές τιμές (mg/L)
Αντιμόνιο	0,0050
Αρσενικό	0,010 (Συνολικά)
Βάριο	1,0
Βόριο	(*)
Κάδμιο	0,003
Χρώμιο	0,050
Χαλκός	1,0
Κυανιούχα	0,070
Φθοριούχα	5,0
Μόλυβδος	0,010
Μαγγάνιο	0,50
Υδράργυρος	0,0010
Νικέλιο	0,020
Νιτρικά	50
Νιτρώδη	0,1
Σελήνιο	0,010
*Το ανώτατο όριο για το βόριο θα ορισθεί ύστερα από γνωμοδότηση της	

Μελετώντας τις τιμές των δειγμάτων σύμφωνα με τον πίνακα 3.1 συμπεραίνεται ότι όλα τα δείγματα χαρακτηρίζονται ως ολιγομεταλλικά καθώς έχουν τιμές $TDS=250-340 \text{ mg/L} < 500$. Ως προς τα υπόλοιπα χημικά στοιχεία τα δείγματα μελέτης δεν ξεπερνούν τα αντίστοιχα ανώτατα όρια.

3.2 Δείγματα από την περιοχή μελέτης στο Φραγκοκάστελλο



Σχήμα 3.1 Ο τραβερτίνης στην πηγή Κυραλή του Φραγκοκάστελλου. Φωτογραφία από κ.Εμμανουήλ Μανουτσογλου.

Στην παράκτια περιοχή του Φραγκοκάστελλου Σφακίων του Νομού Χανίων, βρίσκονται οι δύο πηγές που έχουν σχηματίσει τραβερτίνη (βλ.εικόνα σχήματος 3.1) και οι οποίες μελετώνται για την κατανόηση των μηχανισμών σχηματισμού του συγκεκριμένου πετρώματος. Η πρώτη πηγή είναι η Κυραλή από την οποία συλλέχθηκαν πέντε δείγματα και δεύτερη η Sunrise από την οποία συλλέχθηκαν δύο δείγματα. Οι ακρίβεις συντεταγμένες καθώς και οι ημερομηνίες δειγματοληψίας παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες 3.1 και 3.2.

Πίνακας 3.1 Συντεταγμένες των σημείων εμφάνισης των πηγών.

Συντεταγμένες		
	x (m)	y (m)
Kyrali	521576	3892799
Sunrise	521935	3892917

Πίνακας 3.2 Ημερομηνίες δειγματοληψίας των πηγών.

Πηγή	Ημερομηνία
Kyrali [1-1]	18/9/2016
Kyrali [1-2]	3/5/2017
Kyrali [1-3]	26/8/2017
Kyrali [1-4]	30/1/2018
Kyrali [1-5]	9/9/2018
Sunrise [1]	30/1/2018
Sunrise [2]	9/9/2018

3.2.1 Δείγματα από την Πηγή Κυραλή

Πέντε δείγματα νερού συγκεντρώθηκαν από τη πηγή Κυραλή προκειμένου να σταλθούν για χημική ανάλυση. Τα δείγματα αυτά συλλέχθηκαν στις εξής περιόδους: Σεπτέμβριος του 2016, Μάιος του 2017, Αύγουστος του 2017, Ιανουάριος του 2018 και Σεπτέμβριος 2018. Παρακάτω παρατίθενται οι παράμετροι που μετρήθηκαν στο πεδίο όπως η θερμοκρασία, το pH, τα TDS, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και οι μετρήσεις που υπολογίστηκαν στο εργαστήριο όπως το Eh και η σκληρότητα πίνακας 3.2.

Πίνακας 3.2 Ιδιότητες του νερού της πηγής Κυραλή όπως T (°C), pH, TDS (mg/L), Αγωγιμότητα (uS/cm) που μετρήθηκαν επί τόπου και Eh (mV), Σκληρότητα (mg/L) που μετρήθηκαν στο εργαστήριο.

Δείγματα	Θερμοκρασία T(°C)	Ph	TDS (mg/L)	Αγωγιμότητα (uS/cm)	Eh (mV)	Σκληρότητα (mg/L)
Kyrali [1-1]	24,7	7,3	280	570	238,9	21,4
Kyrali [1-2]	20,6	7,5	ΔΜ	838	228,8	23,1
Kyrali [1-3]	24,4	7,1	340	710	252,6	21,4
Kyrali [1-4]	20,6	7,4	250	540	162	16,8
Kyrali [1-5]	27	8,3	332	681	330	21,1

*ΔΜ= Δέν μετρήθηκε

Η μελέτη των παραμέτρων της πηγής δείχνουν τα εξής αποτελέσματα. Η θερμοκρασία (T) παρουσιάζει ένα εύρος 20,6-27°C καθιστώντας την πηγή ως υπόθερμη σύμφωνα με τον νόμο 3498/24 (Οκτ.2006). Το pH μεταβάλλεται στο εύρος 7,1-8,3 χαρακτηρίζοντας το νερό της πηγής ως αλκαλικό. Το Eh μετρήθηκε στο εργαστήριο να έχει ένα εύρος 162-252,5 mV κι αυτό οφείλεται στο ότι βρισκόμαστε σε παράκτια περιοχή και το περιβάλλον είναι οξειδωτικό. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα υπολογίστηκε ίση με 570-838 μS/cm. Τα Συνολικά Διαλυμένα Στερεά (TDS) έχουν

εύρος 280-340 mg/L και προκύπτει ότι η πηγή χαρακτηρίζεται ολιγομεταλλική καθώς έχει τιμές TDS<500. Τέλος, η σκληρότητα προσδιορίστηκε από το εργαστήριο στα 21,1-23,1 mg/L CaCO_3 χαρακτηρίζοντας το νερό της πηγής ως πολύ μαλακό (Πίνακας 3.2).

Μέσω των χημικών αναλύσεων ανακτήθηκαν οι συγκεντρώσεις των Κύριων ιόντων και των Ιχνοστοιχείων στο νερό όπως αυτές παρουσιάζονται στους πίνακες (3.4 και 3.5), στα ραβδογράμματα (σχήμα 3.3 και 3.4) καθώς και στο διάγραμμα Schoeller (σχήμα 3.2) που παρατίθενται παρακάτω.

Ως προς την συγκέντρωση των κύριων στοιχείων (σχήμα 3.2) παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωση των HCO_3 της τάξης των 205,9-283,4 mg/L (3,37-4,64 meq/L). Έπονται το **Ca** με το **Cl** που κυμαίνονται σε παρόμοια επίπεδα με 36,68-56,15 mg/L (1.6-2.8 meq/L) και 41,1-51,1 mg/L (1.23-1.46 meq/L) αντίστοιχα. Στη συνέχεια ακολουθούν το **Mg** και τα SO_4 με συγκεντρώσεις 20,9-35,12 mg/L (1.72-2.93 meq/L) και 19,2-36,9 mg/L (0.4-0.77 meq/L), αντίστοιχα. Ακολουθεί το **Na** με συγκέντρωση 16,73-27,20 mg/L (0.73-1.18 meq/L). Τέλος, σε αρκετά χαμηλότερες συγκεντρώσεις βρίσκουμε τα κύρια ιόντα **K**, **F** και SiO_2 με τιμές της τάξης των 0,59-1,13 mg/L, 0,06-0,24 mg/L και 5,71-14,6 mg/L αντίστοιχα.

Ως προς τα ιχνοστοιχεία (πίνακας 3.5 και σχήμα 3.4) την μεγαλύτερη συγκέντρωση έχουν τα NO_3 με εύρος 5,31-8,52 mg/L. Έπειτα, ακολουθεί το Sr με 0,13-0,20 mg/L, ο Fe με 0,02-0,11 mg/L, τα NH_4 0,05-0,09 mg/L. Σε χαμηλότερα επίπεδα ακολουθούν τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία NO_2 , Al, B, Ba, Cu, Li, Mo, Pb, Sb, Se, U, V και Zn.

Πίνακας 3.4 Συγκεντρώσεις Κύριων Ιόντων Ca, Mg, Na, K, Cl, F, HCO₃, SO₄, SiO₂ της πηγής Κυραλή. (σε mg/L)

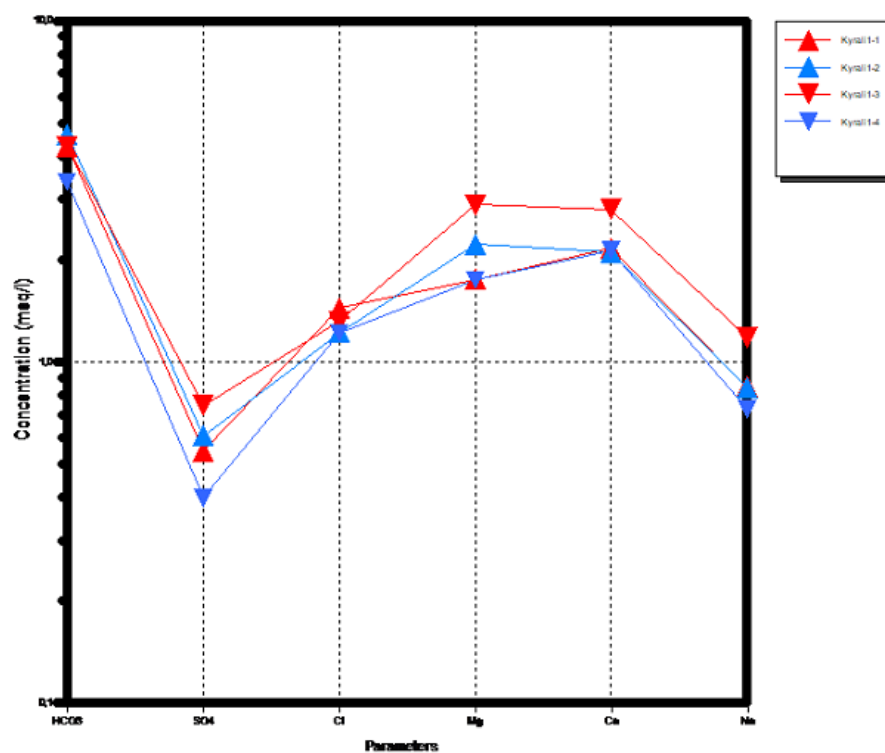
Δείγματα	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Cl (mg/L)	F (mg/L)	HCO ₃ (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	SiO ₂ (mg/L)
Kyrali [1-1]	43,11	21,18	19,41	1,02	51,1	0,24	261,6	26,3	6,72
Kyrali [1-2]	42,02	26,92	19,36	0,65	43,2	0,17	283,4	29,14	5,71
Kyrali [1-3]	56,15	35,12	27,2	1,13	46,6	0,11	261,79	35,8	8,13
Kyrali [1-4]	42,61	21,18	16,73	0,59	43,1	0,06	205,9	19,2	6,59
Kyrali [1-5]	36,68	20,9	22,9	1	48,8	0,15	258,7	36,9	14,6

Πίνακας 3.5 Συγκεντρώσεις Ιχνοστοιχείων NO₂, NO₃, NH₄, Al, B, Ba, Cu, Fe, Li, Mo, Pb, Sb, Se, Sr, U, V, Zn της πηγής Κυραλή (σε µg/L). *Τα NO₃ λόγω αυξημένης και

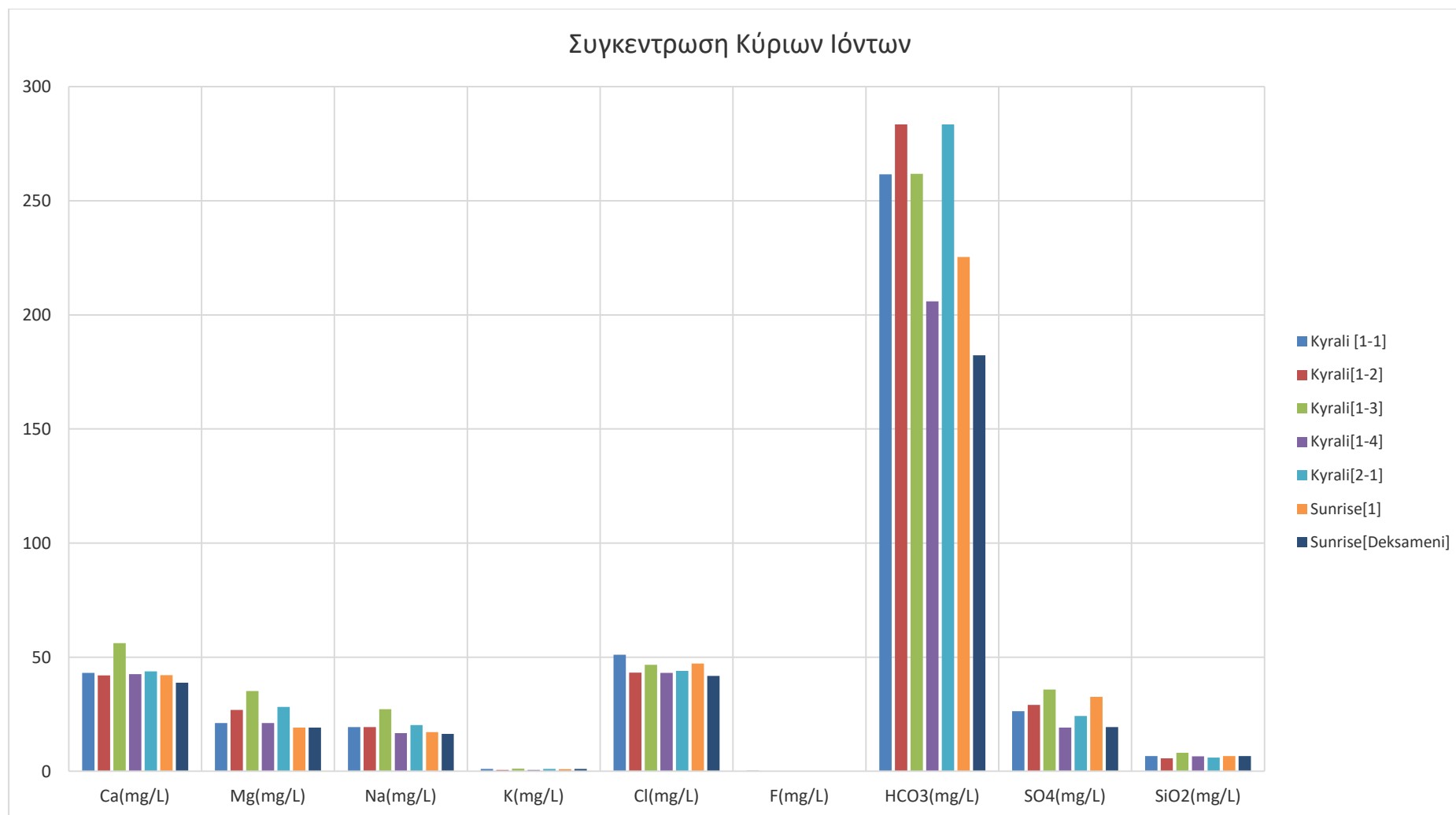
Δείγματα	NO ₂ (µg/L)	NO ₃ (mg/L)	NH ₄ (µg/L)	Al (µg/L)	B (µg/L)	Ba (µg/L)	Cu (µg/L)	Fe (µg/L)	Li (mg/L)	Mo (µg/L)	Pb (µg/L)	Sb (µg/L)	Se (µg/L)	Sr (mg/L)	U (µg/L)	V (µg/L)	Zn (µg/L)
Kyrali [1-1]	<DL	8,34	0,09	<DL	0,02	0,02	1,67	0,02	0,0002	<DL	<DL	<DL	<DL	0,15	<DL	0,0002	<DL
Kyrali [1-2]	<DL	7,06	0,06	<DL	0,01	0,02	<DL	0,11	0,002	0,01	<DL	0,003	<DL	0,16	0,002	0,002	<DL
Kyrali [1-3]	<DL	5,37	0,06	16,8	0,01	0,03	<DL	0,11	<DL	0,001	<DL	0,004	<DL	0,2	<DL	<DL	<DL
Kyrali [1-4]	0,002	5,31	0,08	50	0,03	0,02	1,75	0,11	0,001	<DL	0,001	0,002	0,001	0,13	<DL	0,002	10,1
Kyrali [1-5]	0,004	7,33	0,05	15,9	0,04	0,03	2,2	0,08	0,002	0,73	0,81	ΔM	0,89	0,15	0,97	0,14	4,34

*το Li λόγω πολύ χαμηλής συγκέντρωσης έχουν αναχθεί σε mg/L για την ομαλή παρουσίαση των αποτελεσμάτων.

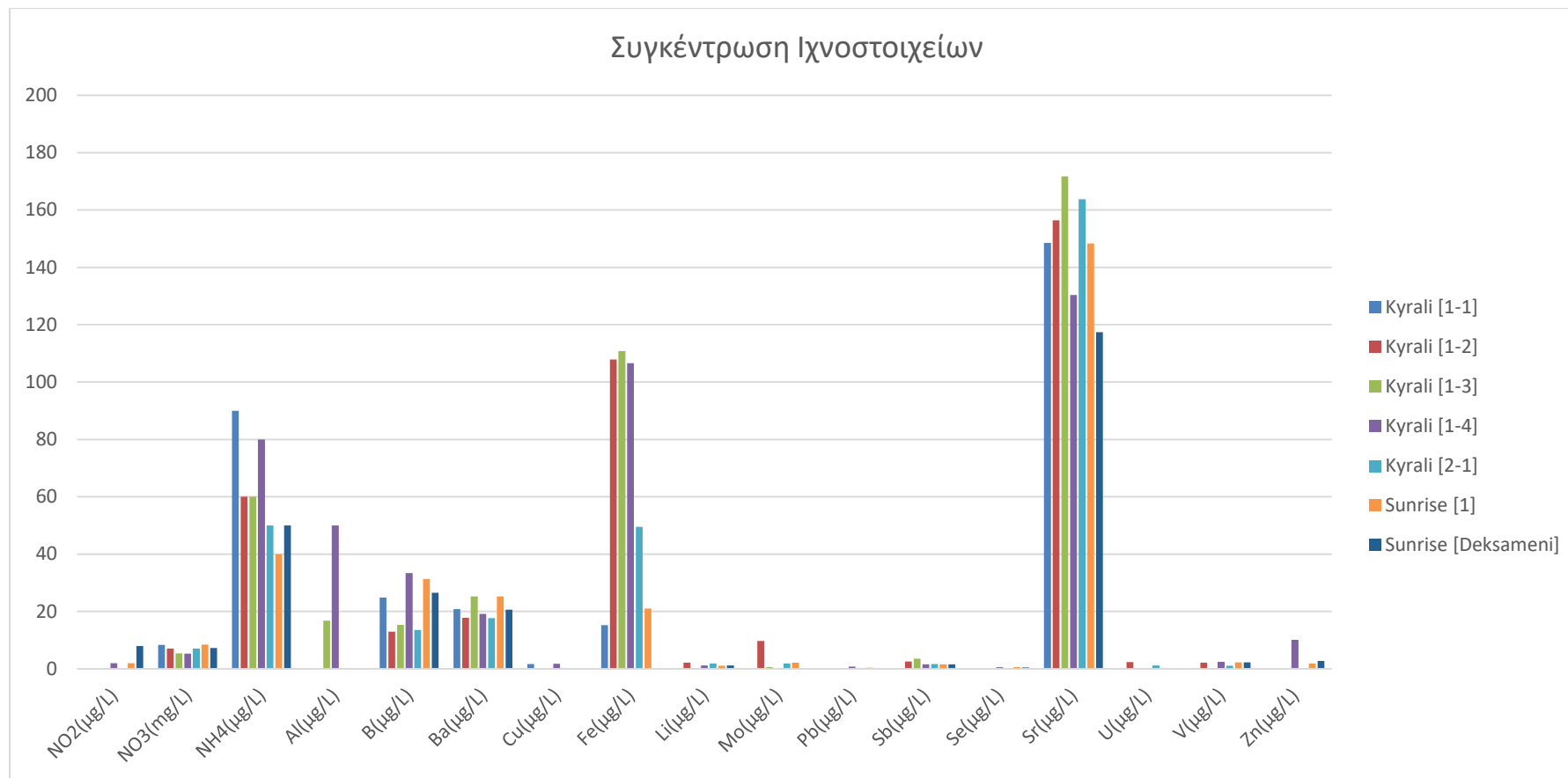
*DL=Detection Limit (Όριο ανιχνευσιμότητας)



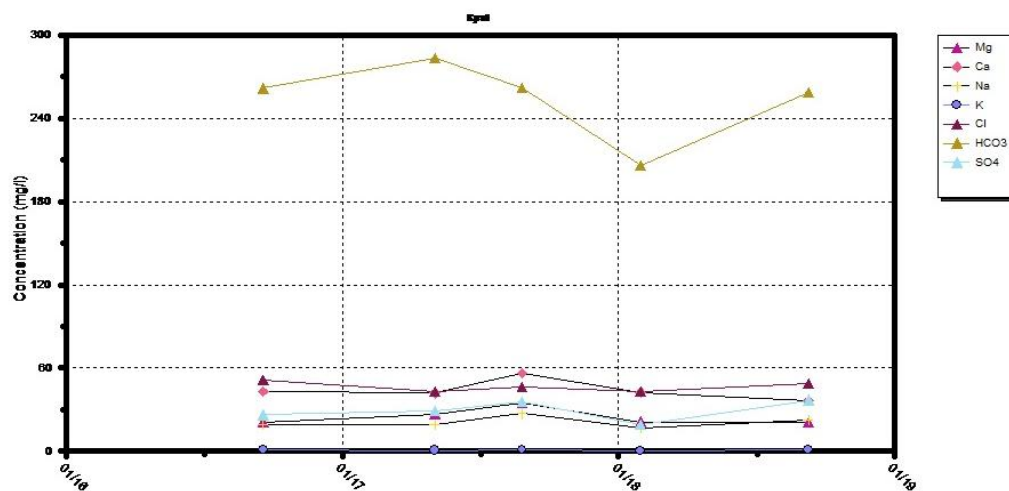
Σχήμα 3.2 Διάγραμμα Schoeller (σε meq/L), παρατίθενται οι συστάσεις όλων των δειγμάτων νερού της πηγής Κυραλή ως προς τα HCO₃, SO₄, Cl, Mg, Ca, Na.



Σχήμα 3.3 Συγκεντρώσεις Κύριων Ιόντων Ca, Mg, Na, K, Cl, F, HCO₃, SO₄, SiO₂ για κάθε πηγή της περιοχής μελέτης.

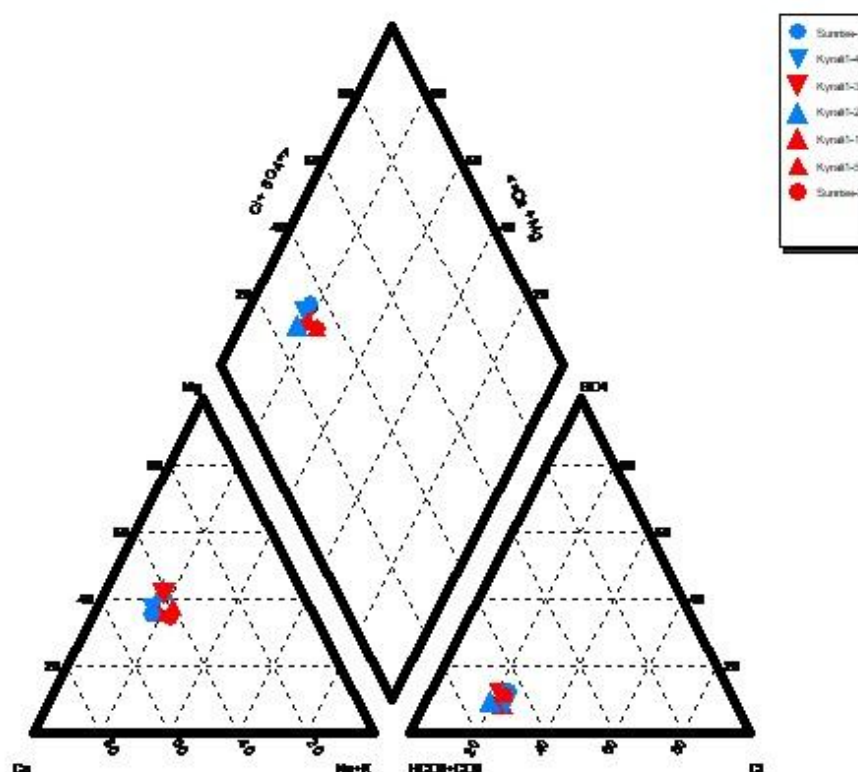


Σχήμα 3.4 Συγκεντρώσεις Ιχνοστοιχείων NO₂, NO₃, NH₄, Al, B, Ba, Cu, Fe, Li, Mo, Pb, Sb, Se, Sr, U, V, Zn για κάθε πηγή της περιοχής μελέτης.



Σχήμα 3.5 Χρονοδιάγραμμα που παρουσιάζει την μεταβολή των κύριων στοιχείων σε σχέση με την πάροδο του χρόνου για την πηγή Κυραλή.

Η μελέτη του χρονοδιαγράμματος (σχήμα 3.5) δείχνει ότι σχεδόν όλα τα κύρια χημικά στοιχεία δεν παρουσιάζουν αξιοσημείωτες μεταβολές με την πάροδο του χρόνου εκτός από το HCO_3 το οποίο σημειώνει μία μείωση της συγκέντρωσης του κατά την χειμερινή περίοδο του 2018 ‘Kyrali [1-4]’.



Σχήμα 3.6 Διάγραμμα Piper με τις χημικές συστάσεις του νερού όλων των δειγμάτων.

Η θέση του αντίστοιχου δείγματος νερού στο διάγραμμα Piper (σχήμα 3.6) το κατατάσσει σε μία κατηγορία, τόσο ως προς τα κατιόντα ή ανιόντα όσο και προς το σύνολο. Για τα δείγματα **Kyralli [1-1]**, **Kyralli [1-2]**, **Kyralli [1-3]**, **Kyralli [1-4]**, **Kyralli [1-5]** συμπεραίνεται ότι ως προς τα ανιόντα έχουν μικτή σύσταση κυρίως **Ca-Mg**. Από την άλλη ως προς τα κατιόντα τα χαρακτηρίζουμε ως **HCO₃-Cl**.

Επίσης, σύμφωνα με τα διαγράμματα Piper μπορούμε να χαρακτηρίσουμε τον τύπο του νερού κάθε δείγματος. Για τα δείγματα **Kyralli [1-1]**, **Kyralli [1-4]** και **Kyralli [1-5]** ο τύπος του νερού είναι **Ca-Mg-HCO₃-Cl**, για το δείγμα **Kyralli [1-3]** ο τύπος του νερού είναι **Mg-Ca-HCO₃** ενώ για το δείγμα **Kyralli [1-2]** ο τύπος είναι **Mg-Ca-HCO₃-Cl**.

3.2.2 Δείγματα από την Πηγή Sunrise

Δύο δείγματα νερού συλλέχθηκαν από την πηγή Sunrise που βρίσκεται επίσης στο Φραγκοκάστελλο Σφακίων του Νομού Χανίων. Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία με αυτήν των δειγμάτων της πηγής Κυραλή, προέκυψαν οι παρακάτω μετρήσεις με τις οποίες θα γίνει ο υδροχημικός χαρακτηρισμός του νερού της πηγής αυτής.

Πίνακας 3.6 Ιδιότητες του νερού της πηγής Sunrise όπως T(°C), pH, TDS (mg/L), Αγωγιμότητα(uS/cm) που μετρήθηκαν επί τόπου και Eh(mV), Σκληρότητα (mg/L) που μετρήθηκαν στο εργαστήριο.

Δείγματα	Θερμοκρασία T(°C)	pH	TDS (mg/L)	Αγωγιμότητα (uS/cm)	Eh (mV)	Σκληρότητα (mg/L)
Sunrise [1]	22,1	6,9	310	630	142	18,4
Sunrise [2]	27,9	7,71	318	653	310	19,1

Η μελέτη των παραμέτρων της πηγής δείχνουν τα εξής αποτελέσματα. Η θερμοκρασία (T) παρουσιάζει ένα εύρος 22,1-27,9°C καθιστώντας την πηγή ως υπόθερμη σύμφωνα σύμφωνα με τον νόμο 3498/24 (Οκτ.2006). Το pH μεταβάλλεται στο εύρος 6,9-7,71 χαρακτηρίζοντας το νερό της πηγής ως ελαφρώς αλκαλικό. Το Eh μετρήθηκε στο εργαστήριο να έχει ένα εύρος 142-310 mV κι εδώ το περιβάλλον είναι οξειδωτικό. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα υπολογίστηκε ίση με 630-653 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Τα Συνολικά Διαλυμένα Στερεά (TDS) έχουν εύρος 310-318 mg/L και προκύπτει ότι η πηγή χαρακτηρίζεται ολιγομεταλλική καθώς έχει τιμές $\text{TDS} < 500$. Τέλος, η σκληρότητα προσδιορίστηκε από το εργαστήριο στα 18,4-19,1 mg/L CaCO_3 χαρακτηρίζοντας το νερό της πηγής ως πολύ μαλακό (Πίνακας 3.6).

Οι χημικές αναλύσεις έδωσαν τις συγκεντρώσεις των Κύριων ιόντων και των Ιχνοστοιχείων στο νερό όπως αυτές παρουσιάζονται παρακάτω στους πίνακες (3.7 και 3.8), στα διαγράμματα της προηγούμενης ενότητας (σχήμα 3.3 και 3.4) καθώς και στο διάγραμμα Schoeller (σχήμα 3.7) που παρατίθενται παρακάτω.

Ως προς την συγκέντρωση των κύριων στοιχείων (σχήμα 3.7) παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωση των HCO_3 της τάξης των 225,3-234 mg/L (3,69-3,83 meq/L). Έπονται το **Ca** με το **Cl** που κυμαίνονται σε παρόμοια επίπεδα με 32,13-42,16 mg/L (1,4-2,1 meq/L) και 46,7-47,2 mg/L (1,32-1,35 meq/L) αντίστοιχα. Στη συνέχεια ακολουθούν το **Mg** και τα **SO₄** με συγκεντρώσεις 15,9-19,18 mg/L (0,65-0,68 meq/L) και 31,4-32,6 mg/L (0,4-0,77 meq/L) αντίστοιχα. Ακολουθεί το **Na** με συγκέντρωση 17,13-19,5 mg/L (0,74-0,85 meq/L). Τέλος, σε αρκετά χαμηλότερες συγκεντρώσεις βρίσκουμε τα κύρια ιόντα **K**, **F** και **SiO₂** με τιμές της τάξης των 0,96-1,4 mg/L, 0,06-0,24 mg/L και 6,69-12,1 mg/L αντίστοιχα.

Ως προς τα ιχνοστοιχεία (πίνακας 3.8 και σχήμα 3.4) την μεγαλύτερη συγκέντρωση έχουν τα NO_3 με εύρος 8,4-8,52 mg/L. Έπειτα, ακολουθεί το Sr με 0,13-0,15 μg/L, ο Fe με 0,02-0,08 μg/L, τα NH_4 0,08-0,34 mg/L. Σε χαμηλότερα επίπεδα ακολουθούν τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία NO_2 , Al, B, Ba, Cu, Li, Mo, Pb, Sb, Se, U, V και Zn.

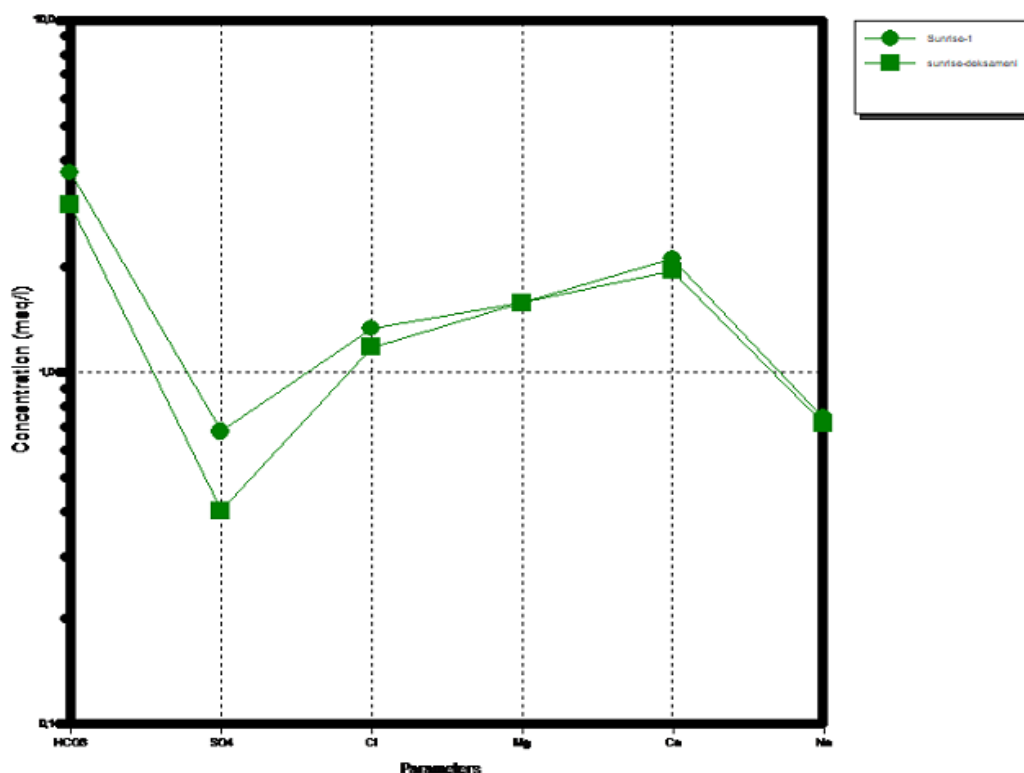
Πίνακας 3.7 Συγκεντρώσεις Κύριων Ιόντων Ca, Mg, Na, K, Cl, F, HCO₃, SO₄, SiO₂ για την πηγή Sunrise. (σε mg/L)

Δείγματα	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Cl (mg/L)	F (mg/L)	HCO ₃ (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	SiO ₂ (mg/L)
Sunrise [1]	42,16	19,18	17,13	0,96	47,2	0,21	225,3	32,6	6,69
Sunrise [2]	32,13	15,9	19,5	1,4	46,7	0,16	234	31,4	12,1

Πίνακας 3.8 Συγκεντρώσεις Ιχνοστοιχείων NO₂, NO₃, NH₄, Al, B, Ba, Cu, Fe, Li, Mo, Pb, Sb, Se, Sr, U, V, Zn της πηγής Sunrise (σε µg/L). *Τα NO₃ λόγω αυξημένης και το Li λόγω πολύ χαμηλής συγκέντρωσης έχουν αναχθεί σε mg/L για την ομαλή παρουσίαση των αποτελεσμάτων.

Δείγματα	NO ₂ (µg/L)	NO ₃ (mg/L)	NH ₄ (µg/L)	Al (µg/L)	B (µg/L)	Ba (µg/L)	Cu (µg/L)	Fe (µg/L)	Li (mg/L)	Mo (µg/L)	Pb (µg/L)	Sb (µg/L)	Se (µg/L)	Sr (mg/L)	U (µg/L)	V (µg/L)	Zn (µg/L)
Sunrise[1]	0,002	8,4	0,34	<DL	0,03	0,03	<DL	0,02	0,001	0,002	0,0004	0,002	0,001	0,15	<DL	0,002	1,88
Sunrise[2]	0,004	8,52	0,08	17,9	0,02	0,02	1,52	0,08	0,002	1,01	0,32	<DL	0,0005	0,13	0,7	0,16	1,98

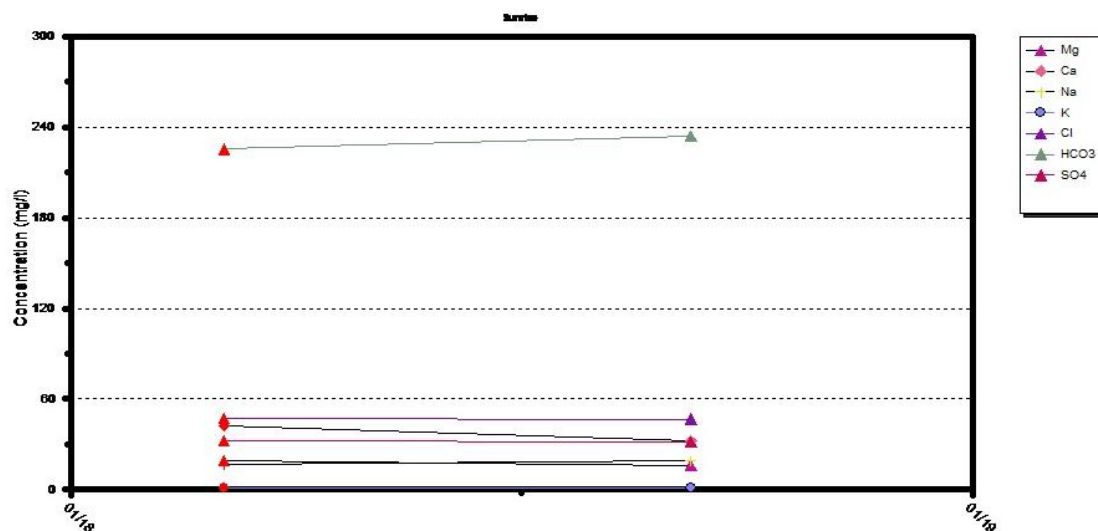
*DL=Detection Limit (Όριο ανιχνευσιμότητας)



Σχήμα 3.7 Διάγραμμα Schoeller (σε meq/L), παρατίθενται οι συστάσεις των δειγμάτων νερού της πηγής Sunrise ως προς τα HCO₃, SO₄, Cl, Mg, Ca, Na.

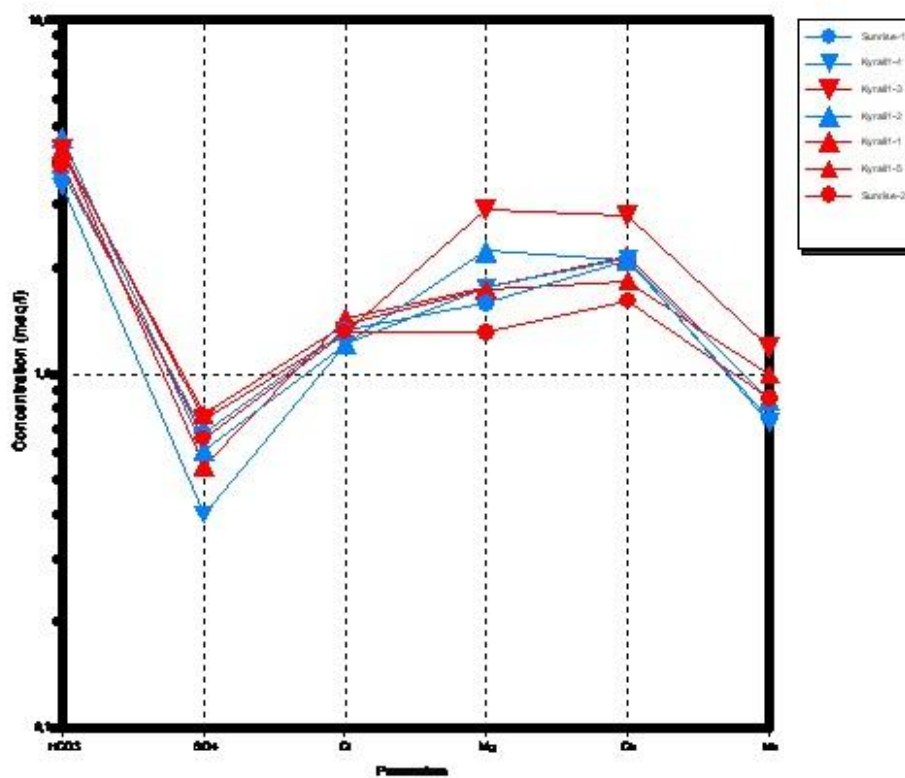
Το υδροχημικό διάγραμμα Piper που προβάλλεται στην προηγούμενη ενότητα (σχήμα 3.6) δείχνει για την πηγή Sunrise ότι και για τα δύο δείγματα ως προς τα κατιόντα η σύσταση είναι μικτή κυρίως **Ca-Mg**. Από την άλλη ως προς τα ανιόντα τα χαρακτηρίζονται ως **HCO₃-Cl**.

Επίσης, ο τύπος του νερού για τα δείγματα **Sunrise[1]**, **Sunrise [2]** είναι **Ca-Mg-HCO₃-Cl**.

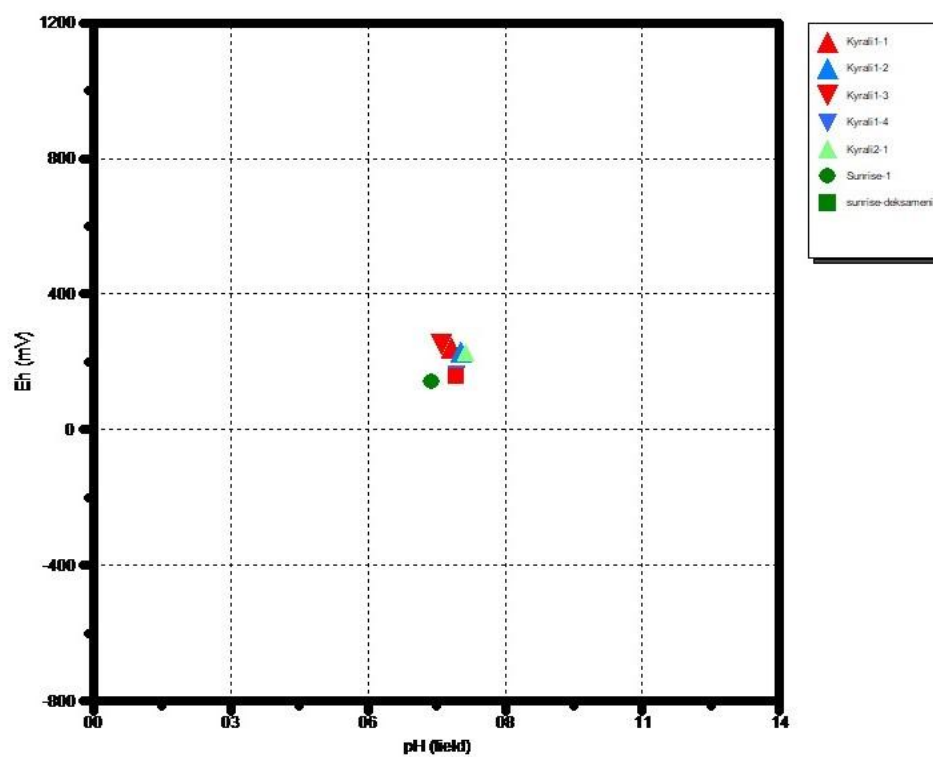


Σχήμα 3.8 Χρονοδιάγραμμα που παρουσιάζει την μεταβολή των κύριων στοιχείων σε σχέση με την πάροδο του χρόνου για την πηγή Sunrise.

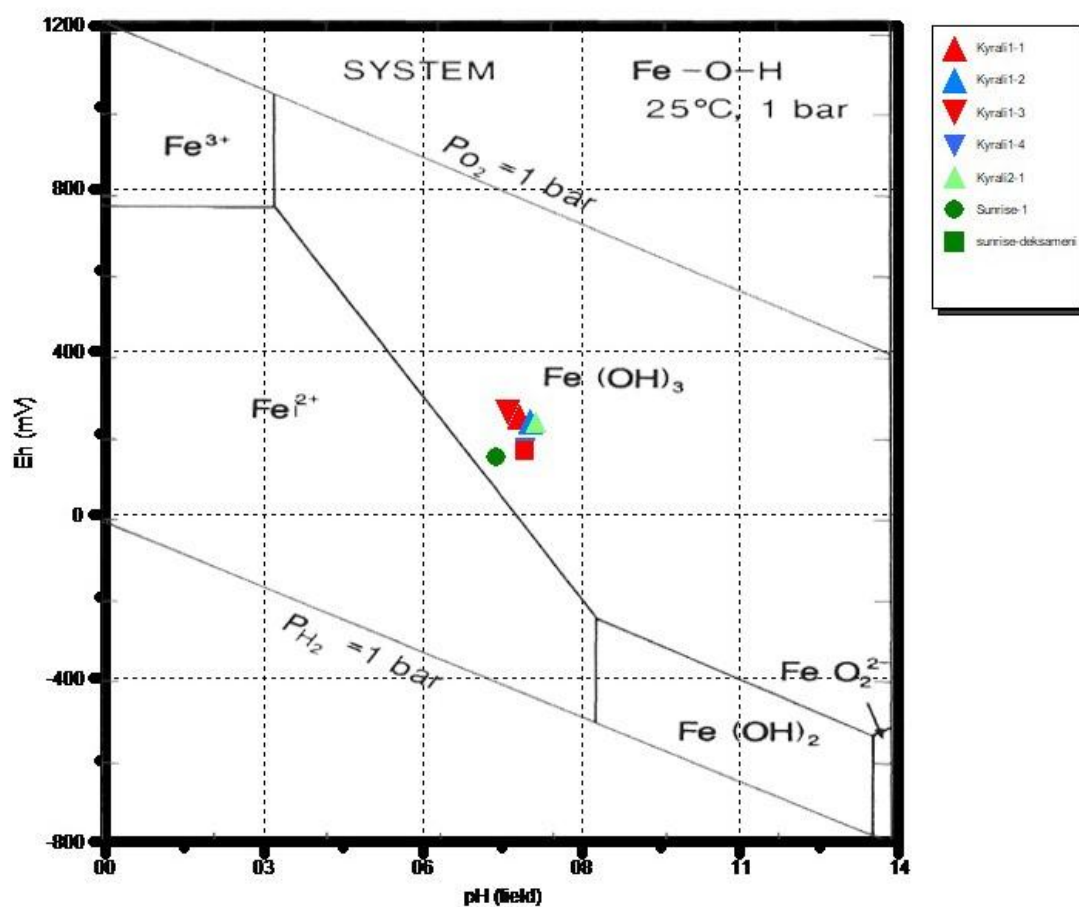
Η μελέτη του χρονοδιαγράμματος (σχήμα 3.8) δείχνει ότι σχεδόν όλα τα κύρια χημικά στοιχεία δεν παρουσιάζουν αξιοσημείωτες μεταβολές με την πάροδο του χρόνου.



Σχήμα 3.9 Διάγραμμα Schoeller (σε meq/L), παρατίθενται οι συστάσεις όλων των δειγμάτων νερού των περιοχών μελέτης ως προς τα HCO₃, SO₄, CL, Mg, Ca, Na.



Σχήμα 3.10 Διάγραμμα Schoeller (σε meq/L), παρατίθενται οι συστάσεις όλων των δειγμάτων νερού των περιοχών μελέτης ως προς τα HCO₃, SO₄, CL, Mg, Ca, Na.



Σχήμα 3.11 Διάγραμμα pH-Eh με τις μετρούμενες τιμές πεδίου σε σχέση με το πρότυπο διάγραμμα που καθορίζει τη περιοχή-μορφή που βρίσκεται ο σίδηρος που περιέχεται στο νερό των δειγμάτων.

Χρησιμοποιώντας το διάγραμμα pH-Eh μπορούν να βγούν συμπεράσματα για τις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των δειγμάτων. Εφόσον όλα τα δείγματα βρίσκονται συγκεντρωμένα και μέσα στην περιοχή του $Fe(OH)_3$ σημαίνει ότι ο σίδηρος που υπάρχει σε όλα τα δείγματα νερού και από τις δύο περιοχές μελέτης είναι τρισθενής.

3.2.3 Δείκτες κορεσμού

Σημαντικό εργαλείο για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς των υπόγειων νερών είναι ο δείκτης κορεσμού (SI-Saturation index) ή δείκτης κορεσμού Langelier, ο οποίος εξετάζει την διαλυτότητα των ορυκτών σε αυτά καθώς και την τάση των νερών για διάβρωση και δημιουργία επικαθίσεων. Επινόηθηκε στις αρχές του περασμένου αιώνα από τον Langelier και είναι ένας ποσοτικός δείκτης που εκφράζει την θερμοδυναμική σταθερότητα του νερού. Υπολογίζεται από τον εξής τύπο:

$$SI = \log \frac{IAP}{K_{sp}}$$

Όπου, IAP είναι το ιοντικό γινόμενο των ενεργοτήτων και K_{sp} το γινόμενο της διαλυτότητας.

Μια πιο γενική μορφή του δείκτη κορεσμού είναι η εξής:

$$SI = pH - pH_s$$

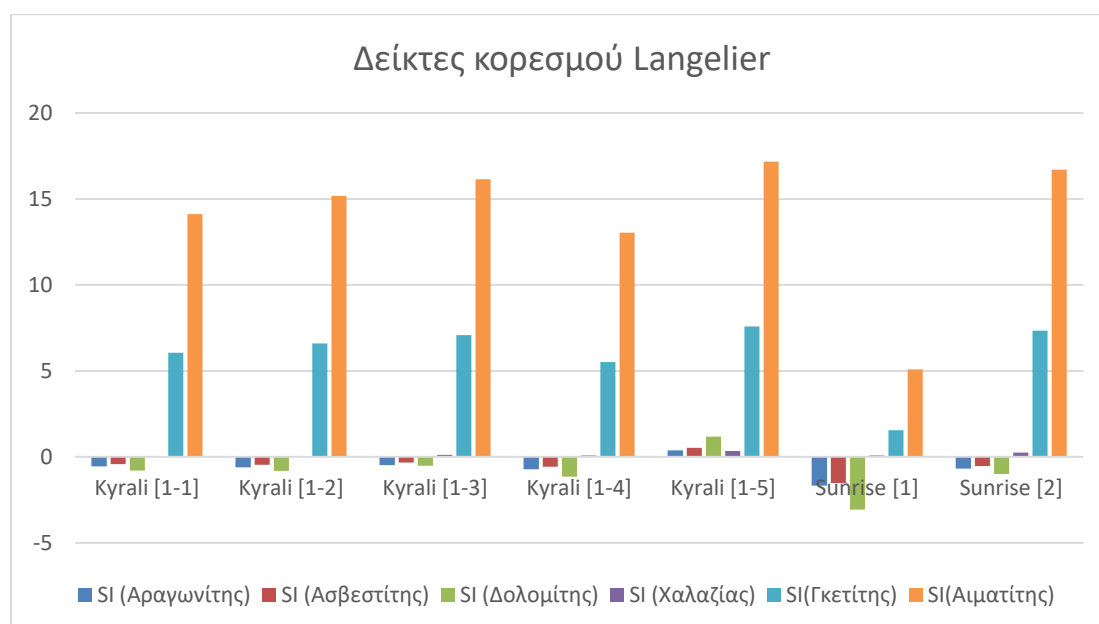
Όπου, pH είναι το μετρούμενο pH του νερού και pH_s είναι η θεωρητική τιμή pH κορεσμού.

- Όταν $SI > 0$ έχουμε υπερκορεσμό και εν δυνάμει δημιουργία επικαθίσεων
- Όταν $SI = 0$ έχουμε κορεσμό με ισορροπία μεταξύ διαλύματος και ορυκτού
- Όταν $SI < 0$ το διάλυμα είναι ακόρεστο με συνθήκες ιδανικές για διαλυτοποίηση του ορυκτού

Μελετήθηκε ο δείκτης κορεσμού σε διάφορα ορυκτά αλλά ενδιαφέρον παρουσιάζουν 6 ορυκτά: Αραγωνίτης (CaCO_3), Ασβεστίτης (CaCO_3), Δολομίτης ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), Γκετίτης ($\text{FeO}(\text{OH})$), Αιματίτης (Fe_2O_3) και Χαλαζίας (SiO_2) (Πίνακας 3.8).

Δείγματα	SI (Αραγωνίτης)	SI (Ασβεστίτης)	SI (Δολομίτης)	SI (Χαλαζίας)	SI (Γκετίτης)	SI (Αιματίτης)
Kyrali [1-1]	-0,5581	-0,4142	-0,7913	0,0336	6,056	14,1187
Kyrali [1-2]	-0,6022	-0,4553	-0,8111	0,0247	6,5962	15,1798
Kyrali [1-3]	-0,4714	-0,3272	-0,516	0,1211	7,0738	16,1529
Kyrali [1-4]	-0,7147	-0,5677	-1,1464	0,0866	5,5233	13,034
Kyrali [1-5]	0,38	0,5224	1,1762	0,3319	7,576	17,1692
Sunrise [1]	-1,6636	-1,5177	-3,0653	0,0716	1,5509	5,0963
Sunrise [2]	-0,6754	-0,5337	-0,9926	0,2433	7,3409	16,7032

Πίνακας 3.9 Τιμές του δείκτη κορεσμού SI διάφορων ορυκτών των δειγμάτων.



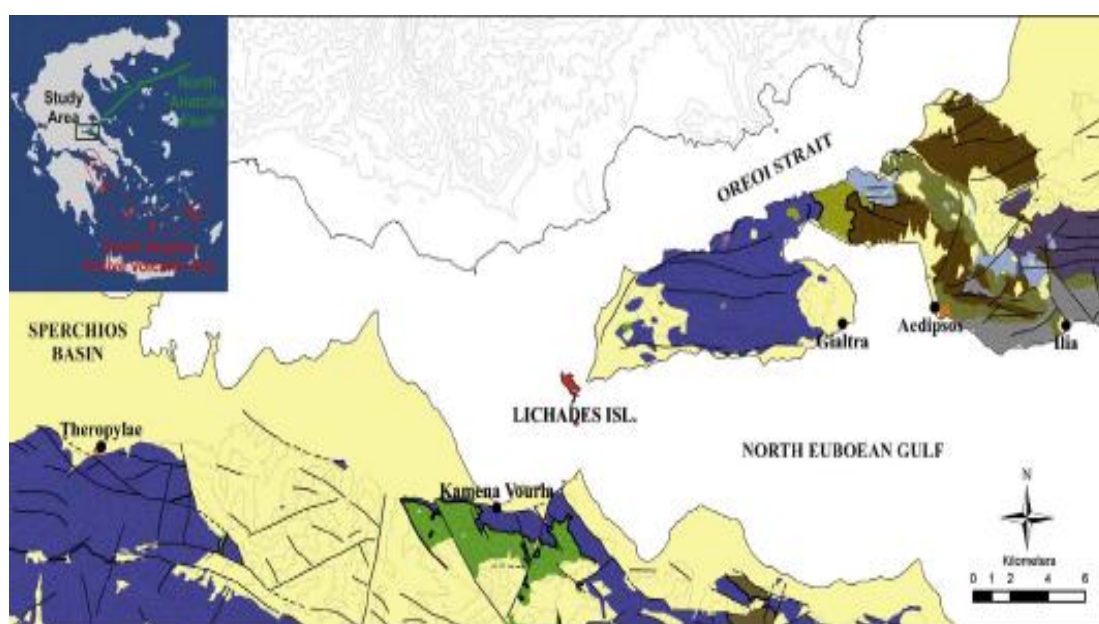
Σχήμα 3.12 Οι δείκτες κορεσμού των δειγμάτων σε Αραγωνίτη, Ασβεστίτη, Δολομίτη, Γκετίτη, Αιματίτη και Χαλαζίτη.

Μελετώντας τον πίνακα 3.9 σε συνδυασμό με το σχήμα 3.12 παρατηρείται μία ομοιομορφία όσο αφορά τα ορυκτά **αραγωνίτη, ασβεστίτη, δολομίτη**, καθώς όλα τα δείγματα έχουν αρνητικές τιμές και τείνουν στο 0 που τα ορίζουν ως **οριακά ακόρεστα** ($SI < 0$) εκτός από το δείγμα **Kyrali [1-5]** το οποίο είναι **οριακά κορεσμένο** ξεπερνώντας οριακά το 0 ($SI > 0$). Για τα **ορυκτά του σιδήρου** λόγω υψηλών τιμών SI όλα τα δείγματα ορίζονται ως **υπέρκορα** ($SI > 0$). Τέλος, ως προς το **διαλυμένο SiO_2** ,

όλα τα δείγματα ορίζονται ως **οριακά υπέρκορα** καθώς κι αυτά ξεπερνούν ελάχιστα το 0 ($SI > 0$).

3.3 Τραβερτινούχες πηγές στην Ελλάδα

Στο Βόρειο τμήμα της Εύβοιας και στην Ανατολική Στερεά Ελλάδα, υπάρχουν πολλές θερμές πηγές και κάποιες από αυτές αποθέτουν τραβερτίνη. Οι πηγές αυτές βρίσκονται συγκεκριμένα στην Αιδηψό, στην Ήλεια, στις Θερμοπύλες και στα Καμμένα Βούρλα.



Σχήμα 3.11 Γεωλογικός χάρτης που δείχνει την κατανομή των θερμών πηγών στη βόρεια Εύβοια και στην περιοχή του Σπερχειού ((Vött, 2007).

Στην Ελλάδα, υπάρχουν αρκετά γεωθερμικά πεδία υψηλής, μεσαίας και χαμηλής ενθαλπίας, τα οποία σχετίζονται με τον τριτογενή και τεταρτογενή μαγματισμό και το ενεργό ηφαιστειακό τόξο του Νότιου Αιγαίου και την περιοχή του οπισθότοξου, που αποδίδουν υδροθερμικά ρευστά υπό μορφή θερμών πηγών, υδροθερμικών φλεβικού τύπου διεισδύσεων στην επιφάνεια και σε ρηχές υποθαλάσσιες συνθήκες. Μερικά από αυτά είναι εμπλουτισμένα σε πολλά μεταλλικά και μη μεταλλικά στοιχεία.

Το βορειοδυτικό τμήμα του νησιού της Εύβοιας και της ανατολικής κεντρικής Ελλάδας ανήκει γεωλογικά στο δυτικό τμήμα των γεωτεκτονικών μονάδων των εσωτερικών μονάδων της Ελλάδας, ειδικότερα στις μονάδες Πελαγονίας και Υπο-

Πελαγονίας. Η περιοχή μελέτης αποτελείται από διάφορους σχηματισμούς, μη μεταμορφωμένα πετρώματα, οφιολιθικά και μεταμορφωμένα πετρώματα. Μεγάλα τμήματα της ΒΔ Ευβοίας και της ανατολικής κεντρικής Ελλάδας καλύπτονται από Μετά-Αλπικούς σχηματισμούς και ιζήματα τεταρτογενών και νεογενών ηλικιών (Σχήμα 1.11). Στο κέντρο του βόρειου Ευβοϊκού κόλπου βρίσκονται τα ηφαιστειακά νησιά των Λιχάδων. Έχουν σχηματιστεί κυρίως από ροές τραχειανδεσιτικής λάβας, που χρονολογούνται στα 0,5 Ma. Ολόκληρη η περιοχή είναι ιδιαίτερα ρηγματωμένη λόγω της εκτατικής τεκτονικής. Επίσης, στην περιοχή μελέτης υπάρχουν πολλές θερμές πηγές, που είναι μέρος ενός ενεργού υδροθερμικού συστήματος, το οποίο παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις σε μια μεγάλη ομάδα κύριων και ιχνοστοιχείων (Κανελλόπουλος 2011 και σχετική βιβλιογραφία εντός αυτού).

3.3.1 Θέσεις και λιθολογικοί τύποι των τραβερτινών

Οι νεότερες και οι παλαιότερες θερμογενείς αποθέσεις τραβερτίνη εμφανίζονται σε τρεις διαφορετικές περιοχές: την Αιδηψό, στην περιοχή Ήλια της Αιδηψού και στην περιοχή των θερμοπυλών (Σχήμα 1.11). Στις περιοχές αυτές οι αποθέσεις τραβερτίνη είναι θερμογενείς, και δημιουργούνται από τις τοπικές θερμές πηγές. Στην Αιδηψό, εμφανίζονται μεγάλες αποθέσεις θερμογενούς τραβερτίνη, παρουσιάζοντας μεγάλη ποικιλία μορφολογικών τύπων και λιθοτύπων. Οι πιο συνηθισμένοι ενεργοί λιθότυποι στα Λουτρά της Αιδηψού είναι οι κρυσταλλικές επιφλοιώσεις, οι πλάκες, αιχμηρές και φυλλώδες δομές (Κανελλόπουλος, 2012). Ο ρυθμός εναπόθεσης είναι υψηλός και σε αυτό το σημείο οι θερμές πηγές αυτοδημιουργούνται σε σύντομο χρονικό διάστημα με το υλικό εναπόθεσης και τις νέες πηγές που αναδύονται κοντά. Ο υψηλός βαθμός εναπόθεσης δημιουργεί προβλήματα στην εκμετάλλευση θερμών πηγών για θεραπεία σπα, καθώς σε σύντομο χρονικό διάστημα οδηγεί σε απόφραξη των σωλήνων που χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά του ζεστού νερού. Η περιοχή της Ηλίας βρίσκεται 7χλμ. Ανατολικά της Αιδηψού. Η απόθεση τραβερτίνη στην Ηλία καλύπτει μια μικρή έκταση (~2 m²) και δημιουργείται στο σημείο όπου ο σωλήνας από την γεώτρηση βγάζει το ζεστό νερό. Στη θέση αυτή δημιουργήθηκε ένας κατακόρυφος καταρράκτης που αποτελείται από πρόσφατα σχηματισμένο πολυστρωματικό τραβερτίνη (Κανελλόπουλος, 2011). Αυτός ο τραβερτίνης είναι πλούσιος σε Fe, ο οποίος μερικές φορές εμφανίζεται ως στρώματα δημιουργώντας

βορτρυοειδείς δομές. Στις Θερμοπύλες, εμφανίζονται εκτεταμένες εναποθέσεις θερμογενούς τραβερτίνη.



Σχήμα 3.12 Φωτογραφίες πεδίου που καταδεικνύουν τον τρόπο εμφάνισης θερμογενών τραβερτίνων στις περιοχές μελέτης. (Α) Ρέμα ζεστού νερού που αποθέτει θερμογενή τραβερτίνη στις Θερμοπύλες. (Β) Θερμή λίμνη σε αποθέσεις θερμογενών τραβερτίνων στις Θερμοπύλες. (Γ) Το ακρωτήρι στην Αιδηψό, που αποτελείται από θερμογενή τραβερτίνη, που προέρχεται από την εκροή θερμού νερού στη θάλασσα. (Δ) Λεπτομερής φωτογραφία από τον σχηματισμό του ακρωτηρίου (βλέπε σχήμα C), όπου μπορούν να παρατηρηθούν χαρακτηριστικές στρώσεις με διαφορετικές χημικές συνθέσεις του θερμογενή τραβερτίνη. (Ε) Αυτοδημιούργητη αρτεσιανή γεώτρηση θερμού νερού που σχηματίζει ένα geyser στην Αιδηψό. (F) Αρτεσιανή θερμή γεώτρηση, που καταθέτει θερμογενή τραβερτίνη στην Αιδηψό. (G) Αρχαία ρωμαϊκά λουτρά, στην Αιδηψό, φραγμένα από θερμογενείς αποθέσεις τραβερτίνη. (H) Ένας μικρός δόμος τραβερτίνη στην Ηλία, στο σημείο εκφόρτισης του θερμού νερού από το σωλήνα. Πρόκειται για ένα πολυστρωματικό τραβερτίνη πλούσιο σε Fe. (Kanellou et al., 2018)

3.3.2 Γεωχημεία των γεωθερμικών ρευστών

Στα πλαίσια του διδακτορικού του κ. Κανελλόπουλου (2012) συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν 17 δείγματα υδροθερμικού ρευστού από θερμές πηγές και γεωτρήσεις που χρησιμοποιήθηκαν στις περισσότερες περιπτώσεις για θεραπείες σπα/θερμικής κολύμβησης (Πίνακας 1). Τα δείγματα νερού συλλέχθηκαν σε τέσσερις περιόδους δειγματοληψίας το 2004, το 2005, το 2007 και το 2008. Επιλέχθηκαν θερμές πηγές από διάφορες χρονικές περιόδους (ξηρές και υγρές) προκειμένου να εκτιμηθεί η πιθανή διακύμανση του χημικού τους περιεχομένου με το χρόνο. Για την περιοχή των Θερμοπόλων έχουμε τα δείγματα **Thermopyles, THE-1**. Για την Αιδηψό τα **AD-1, AD-2, AD-3, AD-4, AD-5, AD-6, AD-15**, για τα Καμμένα Βούρλα τα **Kamena Vourla, KBE-10, KB-1, KB-3A, KB-3B, KB-3C, KB-4** και τέλος για την Ηλία το **HL-1**.

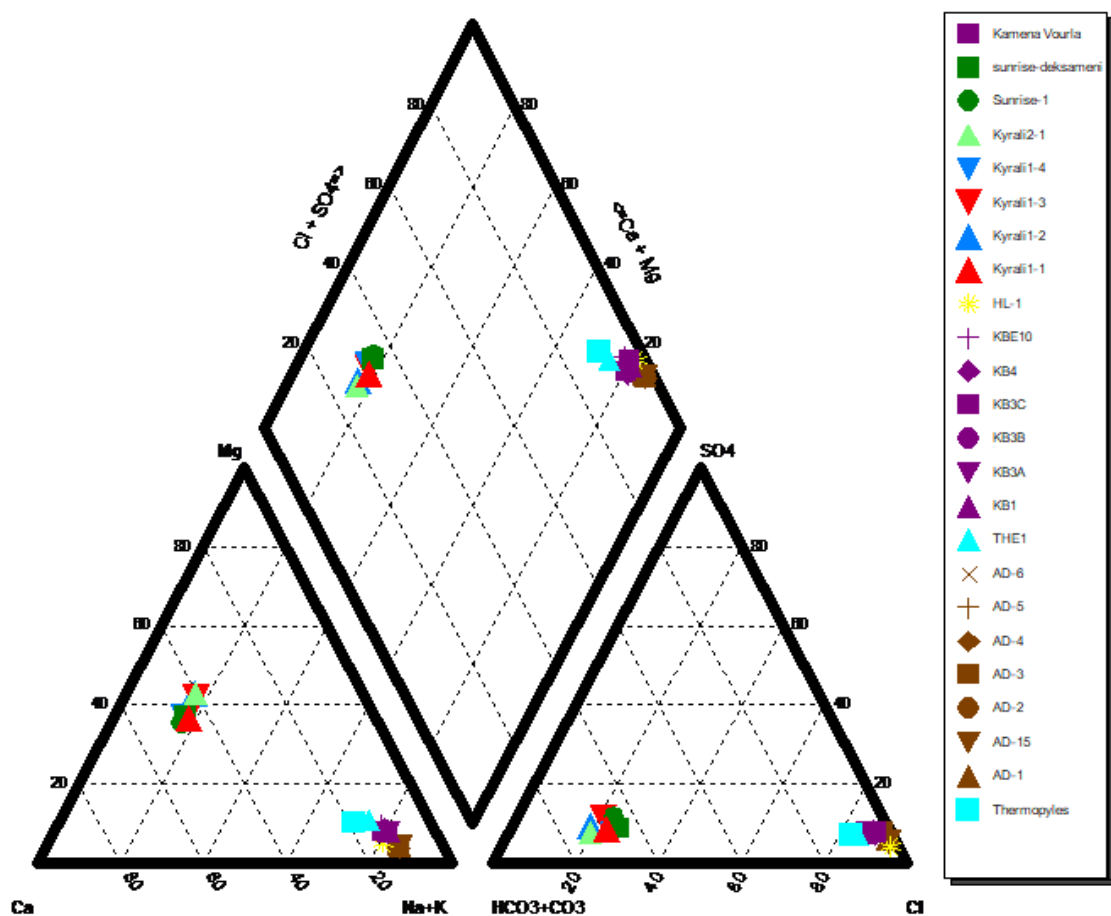
Για την ερμηνεία της γεωχημείας των ρευστών και για την σύγκριση με τα ρευστά της περιοχής του Φραγκοκάστελλου χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα *Aquachem*. Κατασκευάστηκαν διαγράμματα Piper, Schoeller και Διασποράς για την λεπτομερή σύγκρισή τους. Παρακάτω παρατίθενται οι βασικές ιδιότητες των ρευστών στο Βόρειο τμήμα της Εύβοιας και στην Ανατολική Στερεά Ελλάδα καθώς και οι συγκεντρώσεις των κύριων και των ιχνοστοιχείων τους.

Πίνακας 3.11 Βασικές ιδιότητες και συγκεντρώσεις των κύριων στοιχείων των νερών της Εύβοιας και της Ανατολική Στερεάς Ελλάδας.

Δείγμα	Θερμοκρασία (°C)	pH_field	TDS (mg/L)	Αγωγιμότητα (uS/cm)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Cl (mg/L)	HCO3 (mg/L)	SO4 (mg/L)	Si (mg/L)
Thermopyles	39,4	6,25	0	14,96	562	190,8	2403,5	120,9	4040	829,6	481	28,7
Kamena Vourla	41,3	6,28	0	28,6	662	256,4	4592,6	380	9060	666,1	1107,5	41,9
AD-1	80,5	6,43	54520	27,12	1140	301	10600	350	16130	558	1500	37
AD-2	75	5,85	53640	26,68	1110	299	10400	340	17300	518	1600	
AD-3	60,7	5,65	24520	24,44	1070	262	9600	310	13300	534	1600	
AD-4	65,4	6,86	41800	20,76	910	218	8400	270	13900	520	1100	
AD-5	69,9	6,3	52960	26,24	1140	291	9600	270	14900	590	1200	35
AD-6	50,8	7,54	54680	27,2	1040	297	10200	330	16000	296	1400	
AD-15	55,6	7,35	27200	54,64	1090	295	10500	340	18000	456	1500	
HL-1	60,9	6,07	9300	18,5	1070	237	6900	290	12400	480	744	69
THE-1	40,4	5,95	7550	15,13	470	219	2750	75	4400	756	510	18
KBE-10	32,8	6,24	22540	11,3	510	267	3800	83	6720	540	744	27
KB-1	35,5	5,92	11530	16,6	720	323	5900	166	7250	567	960	15
KB-3A	29,6	6,19	8140	16,31	520	220	4200	86	4650	560	580	
KB-3B	30,2	6,09	7960	15,92	480	197	3800	91	4900	524	560	
KB-3C	30,3	6,14	8230	16,5	520	218	4000	88	5000	576	580	
KB-4	30,3	6,06	9000	18,13	650	291	5000	132	5500	650	680	

Πίνακας 3.12 Συγκεντρώσεις των Ιχνοστοιχείων των νερών της Εύβοιας και της Ανατολική Στερεάς Ελλάδας.

Δείγμα	NO ₂ (mg/L)	NO ₃ (mg/L)	NH ₄ (μg/L)	Al(μg/L)	B(μg/L)	Ba(μg/L)	Cu(μg/L)	Fe(mg/L)	Li(μg/L)	Pb(μg/L)	Se(μg/L)	Sr(μg/L)	V(μg/L)	Zn(μg/L)
Thermopyles	0,015	5	0,43			0,889	6,3		0,7547	0	16,6	10,7	22,1	24,1
Kamena Vourla	0,009	4	0,2			0,959	27,1		0,433	0,1	33,4	0	48,1	93,4
AD-1		7			9,8	0,34	54	0,27	1,52	4	380	17	76	3
AD-2		6,6						0,9		4				8
AD-3		7,9						0,17		3				7
AD-4		7						0,09		3				7
AD-5		7		370	9,1	0,28	65	1,18	1,45	6	390	17	70	4
AD-6		5,7						0,16		5				15
AD-15		8,4						0,19		1				8
HL-1		11,9		218	10,7	0,27	54	4,9	0,3	4	270		50	13
THE-1		12,8		16	2,9	0,13	15	0,005	0,89	3	89	12	20	4
KBE-10		0,7		17	3,5	0,15	20	1,04	0,39	4	140	5,8	28	8
KB-1		4			3,3	0,19	23	0,29	0,36	2	150	6,1	30	8
KB-3A		3,7						0,026		2				13
KB-3B		4						0,023		2				11
KB-3C		4						0,038		2				12
KB-4		3,1						0,1		3				8

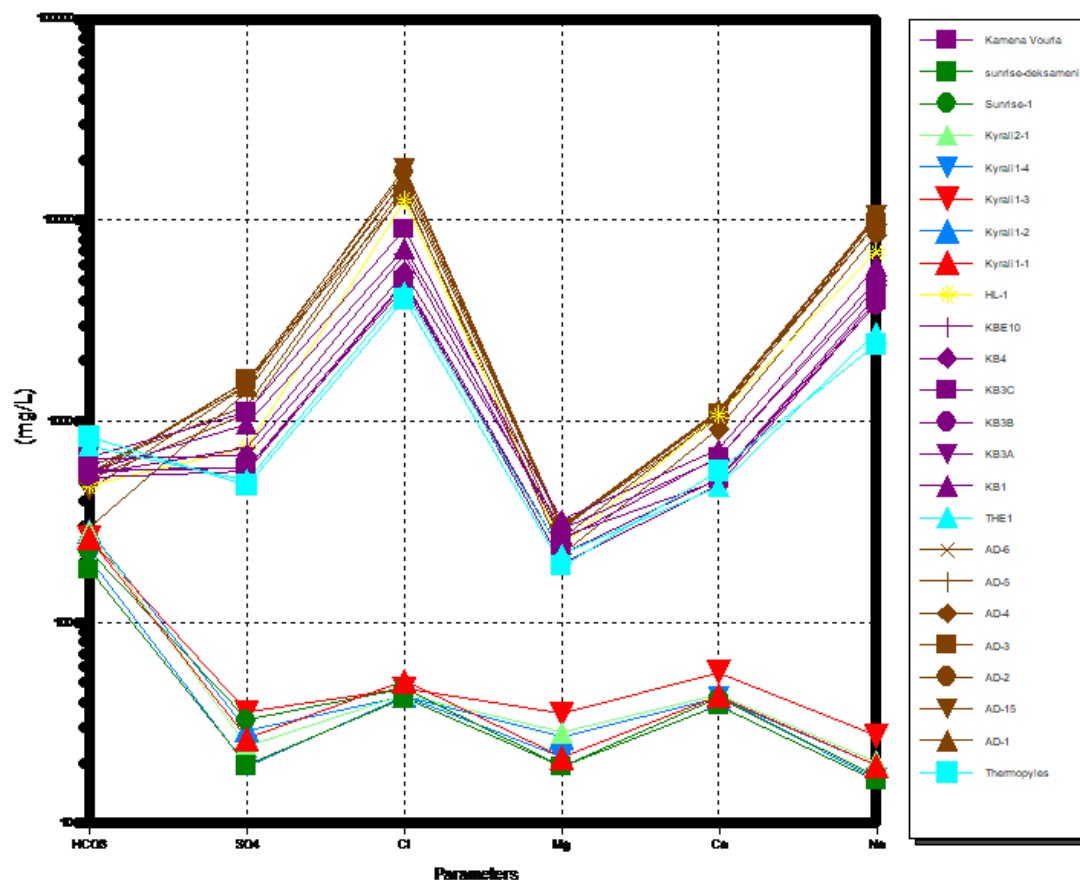


Σχήμα 3.13 Διάγραμμα Piper με τις χημικές συστάσεις του νερού όλων των δειγμάτων.

Τα δείγματα **Kyrali[1-1]**, **Kyrali[1-2]**, **Kyrali[1-3]**, **Kyrali[1-4]**, **Kyrali[1-5]** ως προς τα ανιόντα έχουν μικτή σύσταση κυρίως **Ca-Mg**. Από την άλλη ως προς τα κατιόντα τα χαρακτηρίζουμε ως **HCO₃-Cl**. Το ίδιο συμβαίνει και για τα δείγματα **Sunrise [1]** και **Sunrise [2]** της πηγής Sunrise όπως έχουν αναλυθεί παραπάνω. Τα δείγματα **Thermopyles**, **THE-1**, **AD-1**, **AD-2**, **AD-3**, **AD-4**, **AD-5**, **AD-6**, **AD-15**, **Kamena Vourla**, **KBE-10**, **KB-1**, **KB-3A**, **KB-3B**, **KB-3C**, **KB-4** και **HL-1** ως προς τα κατιόντα έχουν Καλιο-νατριούχα **K-Na** σύσταση ενώ ως προς τα ανιόντα έχουν χλωριούχα **Cl**.

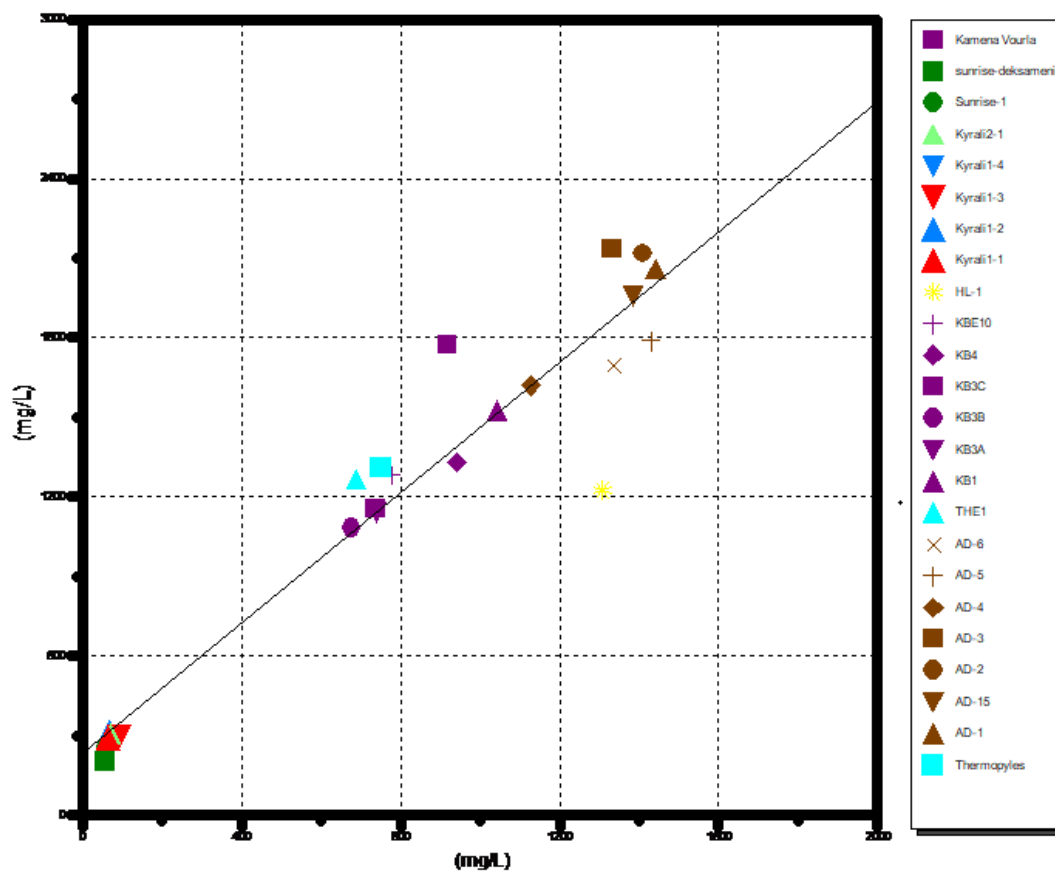
Επίσης, διακρίνεται ότι ο τύπος των νερών όλων των δειγμάτων είναι **Na-Cl** ενώ για τα δείγματα **Kyrali[1-1]**, **Kyrali[1-4]**, **Sunrise[1]**, **Sunrise[2]** και **Kyrali[1-5]** ο τύπος του νερού είναι **Ca-Mg-HCO₃-Cl**, για το δείγμα **Kyrali[1-3]** ο τύπος του

νερού είναι **Mg-Ca-HCO₃** και τέλος για το δείγμα **Kyralli[1-2]** ο τύπος είναι **Mg-Ca-HCO₃-Cl**.



Σχήμα 3.14 Διάγραμμα Schoeller TDS (σε meq/L), παρατίθενται οι συστάσεις όλων των δειγμάτων νερού των περιοχών Θερμοπυλών, Αιδηψού και Ηλίας σε σύγκριση με την περιοχή μελέτης του Φραγκοκάστελλου ως προς τα HCO₃, SO₄, Cl, Mg, Ca, Na.

Από το διάγραμμα Schoeller (σχήμα 3.14) και τον πίνακα (3.12) συμπεραίνεται ότι ως προς τα Συνολικά Διαλυμένα Στερεά-TDS (Total Dissolved Solids) υπάρχει μεγάλη διαφορά ανάμεσα στα δείγματα της περιοχής μελέτης που έχουν εύρος τιμών **210-340 mg/L** και στα δείγματα της Εύβοιας και της Ανατολικής Στερεάς Ελλάδας με εύρος **7550-54680 mg/L**. Η διαφορά αυτή πιθανόν να οφείλεται στην ανάμειξη θαλασσινού νερού στα δείγματα της Εύβοιας και της Στερεάς Ελλάδας αλλά και στην διαφορά θερμοκρασίας καθώς τα δείγματα αυτά έχουν εύρος θερμοκρασίας **29,6-80,5°C** ενώ τα δείγματα της περιοχής μελέτης έχουν τιμές πολύ χαμηλότερες της τάξης των **20,6-27,9°C**.

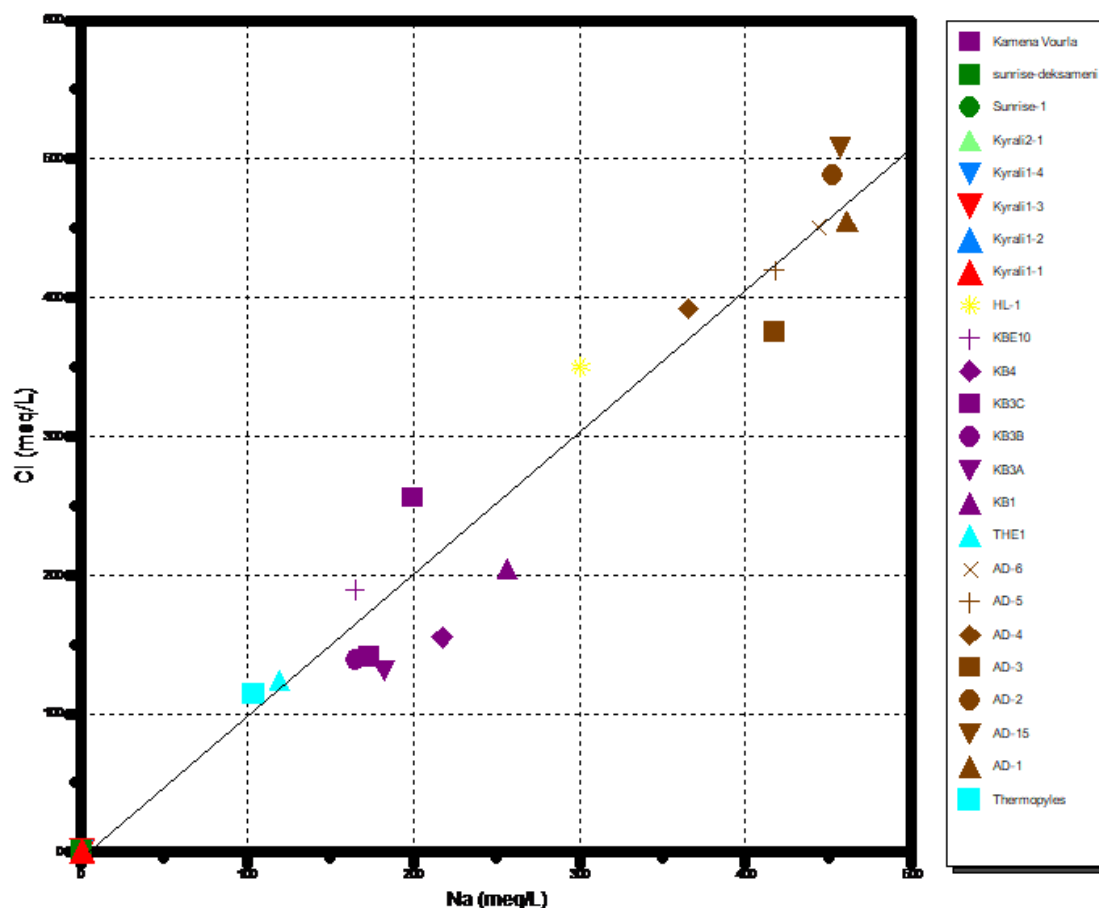


Σχήμα 3.15 Διάγραμμα Διασποράς (σε mg/L) που περιγράφει την αναλογία μεταξύ των HCO_3+SO_4 και των $\text{Ca}+\text{Mg}$ όλων των δειγμάτων νερού.

Το διάγραμμα διασποράς δείχνει ότι η σχέση μεταξύ των μεγεθών HCO_3+SO_4 και $\text{Ca}+\text{Mg}$ είναι γραμμική. Η εξίσωση που περιγράφει την ευθεία μεταξύ των μεγεθών είναι η εξής:

$$y=1.23 \cdot x+233 \text{ (με συντελεστή συσχέτισης } r=0.96)$$

όπου $y=\text{HCO}_3+\text{SO}_4$ και $x=\text{Ca}+\text{Mg}$

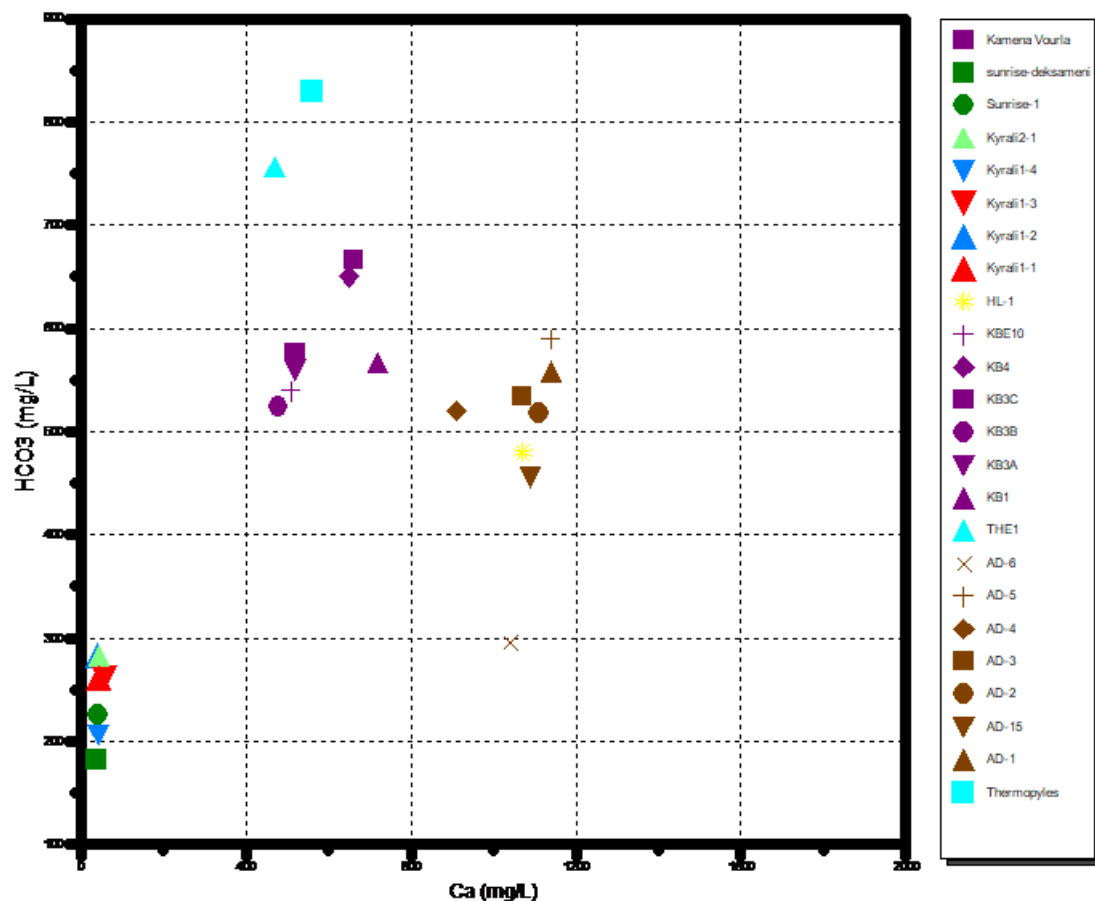


Σχήμα 3.16 Διάγραμμα Scatter (σε mg/L) που περιγράφει την αναλογία μεταξύ των Cl και των Na όλων των δειγμάτων νερού.

Το διάγραμμα διασποράς δείχνει ότι γραμμική σχέση ανάμεσα στο Cl και στο Na. Στο συγκεκριμένο διάγραμμα δεν έχουν ληφθεί υπόψιν τα δείγματα από την περιοχή του Φραγκοκάστελλου προβάλλονται όμως για λόγους σύγκρισης της περιεκτικότητας. Η εξίσωση που περιγράφει την σχέση μεταξύ των μεγεθών είναι η εξής:

$$y=1.03 \cdot x-5.83 \text{ (με συντελεστή συσχέτισης } r=0.984)$$

όπου $y=Cl$ και $x=Na$



Σχήμα 3.17 Διάγραμμα Scatter (σε mg/L) που περιγράφει την αναλογία μεταξύ των HCO_3 και του Ca όλων των δειγμάτων νερού.

Το διάγραμμα διασποράς δείχνει τα νερά της περιοχής μελέτης έχουν την τάση να αυξάνουν της συγκέντρωση τους σε HCO_3 μειωμένης της συγκέντρωσης του Ca σε αντίθεση με τα νερά της Εύβοιας και της Ανατολική Στερεάς Ελλάδας τα οποία έχουν την αντίστροφη τάση. Η εξίσωση που περιγράφει την σχέση μεταξύ των μεγεθών είναι η εξής:

$$y = 0.61 \cdot x + 4.79 \text{ (με συντελεστή συσχέτισης } r = 0.95)$$

όπου $y = \text{HCO}_3 + \text{SO}_4$ και $x = \text{Ca}$

3.4 Τραβερτινούχες πηγές στο Pamukkale της Τουρκίας

Η περιοχή Pamukkale είναι μία από τις τοποθεσίες της παγκόσμιας πολιτιστικής κληρονομιάς που χρηματοδοτεί η UNESCO. Ο τραβερτίνης και οι ιαματικές πηγές που εμφανίζονται στην περιοχή βρίσκονται εντός της τάφρου του Curuksu, που ανήκει στο ευρύτερο σύστημα τάφρων του Buyuk Menderes. Υπάρχουν δύο πεδία με γεωθερμικές εκδηλώσεις, το Pamukkale (36°C) και το Karahayit (59°C). Ο κύριος υδροφόρος ορίζοντας που παρέχει θερμό και μεταλλικό νερό στις ιαματικές πηγές του Pamukkale είναι ο Παλαιοζωικός και ο Μεσοζωικός ασβεστόλιθος (Simsek et al., 2000b). Το μάρμαρο επικαλύπτεται και περιορίζεται από παχύς, αδιαπέρατους σχηματισμούς του Πλειοκαίνου. Η λεκάνη απορροής εκτείνεται κατά μήκος του τεκτονικού κέρατος και αποτελείται κυρίως από ιζήματα του πλειοκαίνου.



Σχήμα 3.18 ([Πηγή](#))

<https://www.telegraph.co.uk/travel/destinations/europe/turkey/articles/Pamukkale-everything-you-need-to-know-about-visiting-Turkeys-most-popular-attraction/>

3.4.1 Γεωλογία της περιοχής

Στον πυρήνα του ορεινού όγκου Menderes υπάρχουν μεταμορφωμένα πετρώματα του Παλαιοζωικού, όπως χαλαζίτες, σχιστόλιθοι και μάρμαρα, που επικαλύπτονται από εναλλαγές μαρμαρυγιακών σχιστόλιθων, χαλαζίτη και μαρμάρου. Όλοι οι

σχηματισμοί περιέχουν γρανάτη και βιοτίτη σε διαφορετικές αναλογίες. Τα στρώματα του μαρμάρου είναι παχιά έως πολύ παχιά, ιδιαίτερα στα ανώτερα επίπεδα. Γενικά, είναι γκρίζα στο χρώμα, πλούσια σε φαινοκρυστάλλους μαρμαρυγιών ενώ έχουν υποστεί ισχυρές τεκτονικές κινήσεις. Αυτά τα πετρώματα τα οποία συνιστούν το γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής αποκαλύπτονται κυρίως στα κέρατα.

Τα μεταμορφωμένα πετρώματα του υποβάθρου υπερκαλύπτονται γενικά από μια παχιά ακολουθία Πλειοκαινικών και Τεταρτογενών πετρωμάτων. Τα Πλειοκαινικά πετρώματα περιλαμβάνουν κροκαλοπαγή, ψαμμίτες, αργιλικά πετρώματα και αργιλικό ασβεστόλιθο. Οι Τεταρτογενείς αλλουβιακές αποθέσεις εκτείνονται κατά μήκος της τάφρου Cukuku. Στα ανώτερα τμήματα της γεωλογικής αλληλουχίας, το τεταρτοταγές χαρακτηρίζεται από αποθέσεις τραβερτίνη. Οι αποθέσεις τραβερτίνη του Ανώτερου Πλειστόκαινου και του πρόσφατου Ολόκαινου εμφανίζονται σε διάφορα σημεία και εκτείνονται σε μια έκταση περίπου 20 km².

3.4.2 Τεκτονική

Η περιοχή εκδηλώθηκε από τα περιφερειακά τεκτονικά κινήματα που εμφανίστηκαν κατά κύριο λόγο στη διάρκεια του ανώτερου Μειοκαίνου και των τεταρτογενών περιόδων. Το ρήγμα μετασχηματισμού της Βόρειας Ανατολίας μετασχηματίστηκε στην Ελληνική ζώνη διάτμησης στο δυτικό τμήμα του κόλπου Σάρως, εμποδίζοντας οποιαδήποτε κίνηση της ανατολικής πλάκας προς τα δυτικά και οδηγώντας σε ανατολική-δυτική συμπίεση στις περιοχές του Αιγαίου και της Δυτικής Ανατολίας. Η ταυτόχρονη υποβάθμιση της λιθόσφαιρας της Ανατολικής Μεσογείου κάτω από την ανατολική πλάκα προκάλεσε την άνοδο του ορεινού όγκου Menderes και την εισροή του μάγματος στον ορεινό όγκο (Sengor και Yilmaz, 1981), που οδήγησε στη δημιουργία του συστήματος τάφρων του Αιγαίου, με το συμπαγή ορεινό όγκο Menderes στο κέντρο του. Σχεδόν όλα τα ρήγματα που βρίσκονται περιμετρικά των τάφρων είναι φυσιολογικά ρήγματα με λιστρική επιφάνεια, τα οποία προκαλούν μεγαλύτερη πλάγια επέκταση απ'ότι τα κανονικά. Τα γεωλογικά και γεωφυσικά δεδομένα υποδεικνύουν ότι η πλευρική επέκταση στο σύστημα τάφρων του Αιγαίου είναι περίπου 50% (Sengor και Yilmaz, 1981·Simsek,1985·Simsek και GuÈlec,1994).

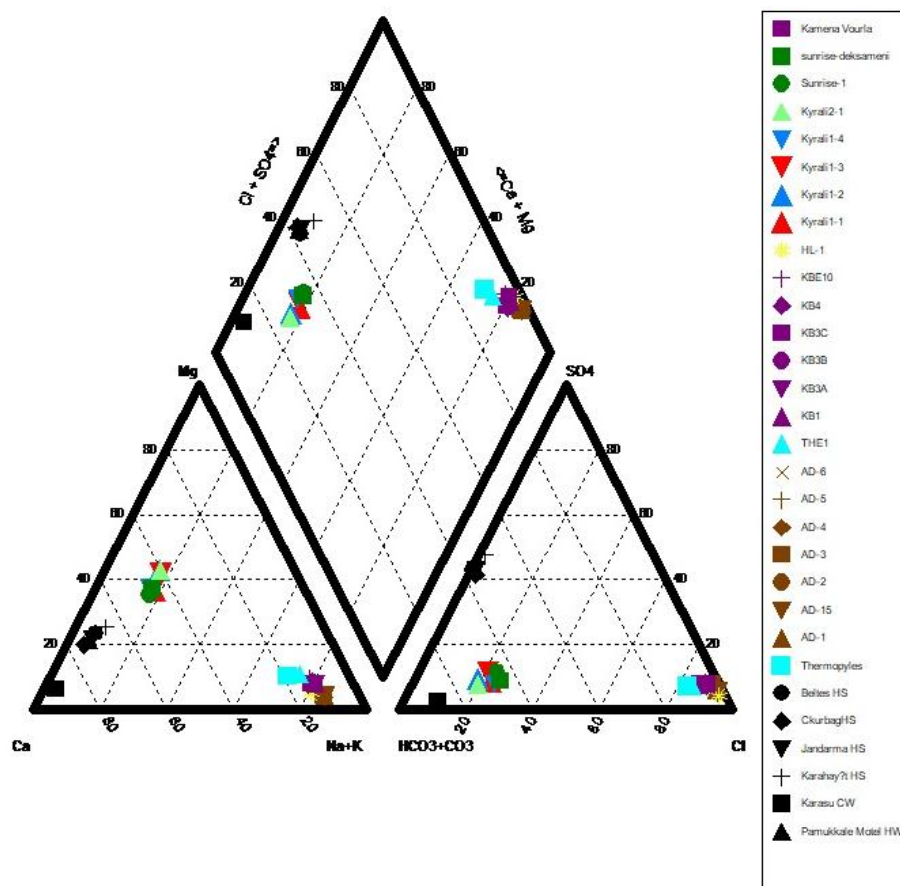
3.4.3 Γεωχημικά χαρακτηριστικά και ενδείξεις

Τα χημικά και ισοτοπικά δεδομένα δείχνουν ότι τα ζεστά και μεταλλικά νερά είναι κυρίως μετεωρικής προέλευσης, με χρόνο παραμονής περίπου 20-30 χρόνια. Η ανάλυση του νερού της θερμής πηγής δείχνει ότι τα σημαντικότερα κατιόντα είναι το Ca και το Mg και τα κύρια ανιόντα είναι τα HCO_3 και τα SO_4 ενώ ο κύριος τύπος νερού είναι ασβεστούχο διττανθρακικό (Akan and Simsek, 1997). Τα ύδατα είναι τυπικά ενός καρστικού υδροφόρου ορίζοντα και η χημική τους σύσταση είναι σχεδόν σταθερή από σημείο σε σημείο. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων του C^{13} δείχνουν ότι η κύρια πηγή του CO_2 είναι η αποσύνθεση των θαλάσσιων ανθρακικών (Filiz, 1984).

Οι κινητικοί παράμετροι της καθίζησης και οι υπολογισμοί της μεταφοράς μάζας δείχνουν ότι τα ζεστά νερά αρχίζουν να εναποθέτουν τραβερτίνη όταν ο κορεσμός σε σχέση με τον ασβεστίτη είναι περίπου τετραπλάσιος από την αρχική τιμή κατά την εκφόρτιση ενώ ο μέγιστος ρυθμός εναπόθεσης είναι περίπου έξι φορές μεγαλύτερος της αρχικής τιμής. Η καθίζηση φαίνεται να ενισχύεται από την τυρβώδη ροή. Ο ρυθμός εναπόθεσης του τραβερτίνη είναι μεγαλύτερος στο χείλος των αναβαθμίδων, όπου η εξάτμιση του CO_2 ενισχύεται από την τυρβώδη ροή. Ωστόσο, ο ρυθμός εναπόθεσης είναι επίσης σημαντικός όταν το νερό έχει μεγάλη ταχύτητα και μικρό πάχος ροής.

Πίνακας 3.13 Βασικές ιδιότητες των νερών του Pamukkale.

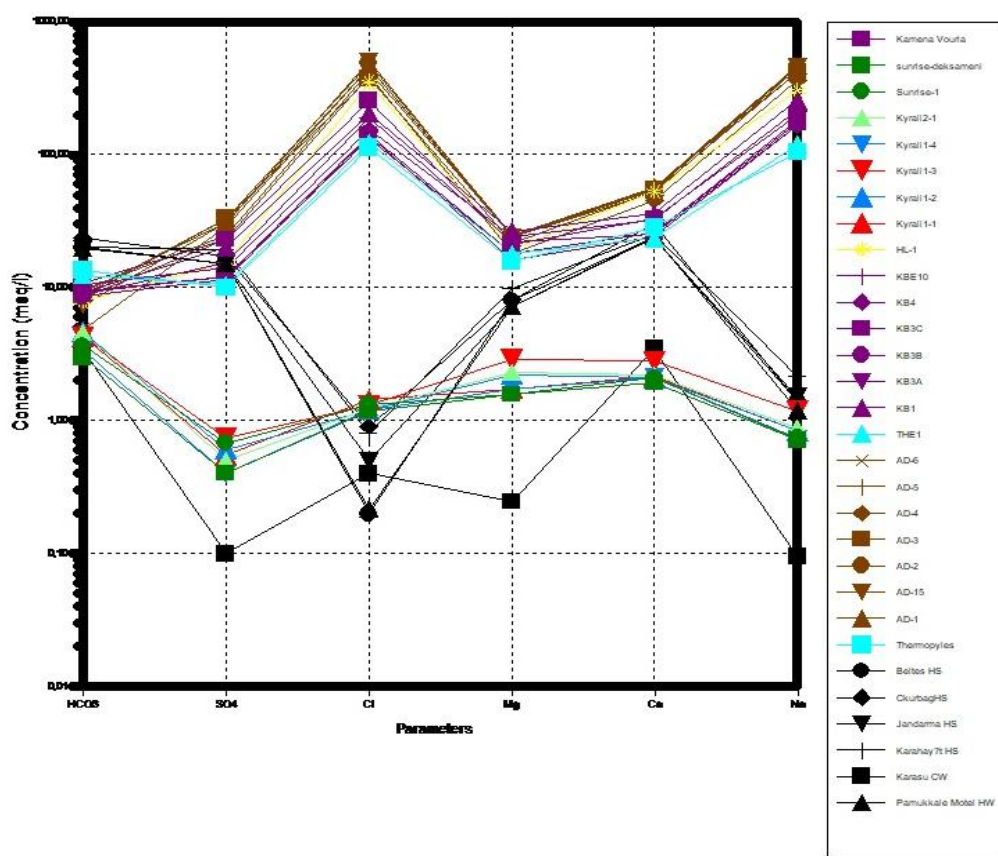
Δείγματα	Θερμοκρασία (°C)	pH	Αγωγιμότητα	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Cl (mg/L)	HCO ₃ (mg/L)	SO ₄ (mg/L)
Pamukkale Motel HW	35	6,01	2800	490	87,5	27,5	32,5	7,7	1207,8	728
Jandarma HS	35,5	6,06	2550	470	87,5	35	27,5	17,73	1195,6	728,03
Beltes HS	35,5	6,02	2850	477,5	98	32,5	42,5	7,09	1226,1	731,44
Cukurbag HS	55	6,38	4700	600	97,5	32,5	27,5	31,91	1445,7	837,36
Karahayit HS	55	5,85	3750	505	120	50	52,5	28,36	1244,4	922,77
Karasu CW	12	7,34	260	70	3	2,2	2	14,18	207	4,81



Σχήμα 1.19 Διάγραμμα Piper με τις χημικές συστάσεις του νερού των δειγμάτων της περιοχής μελέτης, της Εύβοιας και της Στερεάς Ελλάδας σε σύγκριση με αυτών του Pamukkale.

Τα δείγματα από το Pamukkale της Τουρκίας ως προς τα ανιόντα έχουν ασβεστούχα σύσταση **Ca**, σε σύγκριση με τα δείγματα του Φραγκοκάστελλου που έχουν μικτή σύσταση κυρίως **Ca-Mg**. Ως προς τα κατιόντα τα χαρακτηρίζουμε ως ανθρακικά **HCO₃** ενώ τα δείγματα από την περιοχή μελέτης **HCO₃-Cl**.

Για τον τύπο του νερού συμπεραίνεται ότι τα νερά του Pamukkale έχουν **Ca-HCO₃⁻** σε σχέση με αυτά της περιοχής μελέτης που έχουν **Na-Cl**, **Ca-Mg-HCO₃-Cl**, **Mg-Ca-HCO₃** και **Mg-Ca-HCO₃-Cl**.



Σχήμα 3.20 Διάγραμμα Schoeller TDS (σε meq/L), παρατίθενται οι συστάσεις όλων των δειγμάτων της περιοχής μελέτης, της Εύβοιας και της Στερεάς Ελλάδας σε σύγκριση με αυτών του Pamukkale ως προς τα HCO_3 , SO_4 , Cl , Mg , Ca , Na .

Το διάγραμμα Schoeller δείχνει ότι ως προς τα Συνολικά Διαλυμένα Στερεά-TDS (Total Dissolved Solids) τα δείγματα της περιοχής μελέτης έχουν κατά κύριο λόγο χαμηλότερες τιμές της τάξης των **210-340 mg/L**, τα δείγματα της Εύβοιας και της Ανατολικής Στερεάς Ελλάδας έχουν **7550-54680 mg/L** ενώ αυτές του Pamukkale έχουν εύρος **1600 - 3000 mg/L**. Ως προς την συγκέντρωση σε HCO_3^- όλα τα δείγματα φαίνεται να έχουν μικρές διαφορές μεταξύ τους. Ως προς τα SO_4 παρατηρείται έντονη διαφορά καθώς τα νερά από την περιοχή μελέτης μαζί με το ένα δείγμα από αυτά του Pamukkale το **Karacu SW** έχουν συγκέντρωση ίση με **0,1-36,9 mg/L**, ενώ όλα τα υπόλοιπα δείγματα του Pamukkale μαζί με της Εύβοιας και της Ανατολικής Στερεάς Ελλάδας έχουν **10-50 mg/L**. Ως προς το Cl^- υπάρχει μία μικρή διακύμανση της συγκέντρωσης των δειγμάτων του Φραγκοκάστελλου και του Pamukkale με τιμές

0,2-48,8 mg/L σε σχέση με τα νερά της Εύβοιας και της Ανατολικής Στερεάς
Ελλάδας που έχουν **>100 mg/L**.

Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας μελετήθηκαν 2 πηγές του νομού Χανίων, συγκεκριμένα στο Φραγκοκάστελλο της επαρχίας Σφακίων, οι οποίες βρέθηκαν να σχετίζονται με τραβερτινούχες αποθέσεις. Τα δείγματα συλλέχθηκαν σε τέσσερις διαφορετικές περιόδους δειγματοληψίας. Από την πηγή Κυραλή συλλέχθηκαν 5 δείγματα νερού ενώ από την Sunrise 2 δείγματα. Από τη μελέτη και τη σύγκριση των δύο πηγών προκύπτουν τα κάτωθι συμπεράσματα.

Αρχικά, σύμφωνα με επιτόπιες μετρήσεις βρέθηκε ότι η θερμοκρασία όλων των πηγών κυμαίνεται από **20,6-27,9°C**, ανεξάρτητα από την περίοδο δειγματοληψίας (υγρή-ξηρή), καθιστώντας τις πηγές σύμφωνα με τον νόμο 3498/24 (Οκτ.2006) ως **υπόθερμες**.

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper (σχήμα 3.6) στο οποίο προβάλλονται τα νερά και των δύο πηγών προκύπτει ότι είναι διαφορετικού τύπου νερά. Τα ύδατα της πηγής Κυραλή είναι τύπου **Ca-Mg-HCO₃-Cl**, **Mg-Ca-HCO₃** και **Mg-Ca-HCO₃-Cl**, ενώ τα ύδατα της πηγής Sunrise είναι τύπου **Ca-Mg-HCO₃-Cl**.

Στο διάγραμμα Schoeller (σχήμα 3.9) δεν παρουσιάζονται έντονες διαφορές μεταξύ των δύο πηγών. Οι τιμές Ολικών Διαλυμένων Στερεών (TDS) για την πηγή Κυραλή είναι της τάξης των **280-340 mg/L** ενώ τα ύδατα της πηγής Sunrise παρουσιάζουν εύρος **310-318 mg/L** χαρακτηρίζοντας και τις δύο πηγές ως ολιγομεταλλικές. Συγκεκριμένα όσο αναφορά στα κύρια στοιχεία η συγκέντρωση των **HCO₃** για την πηγή Κυραλή είναι της τάξης των **205,9-283,4 mg/L** ενώ για την πηγή Sunrise τάξης των **225,3-234 mg/L**. Το **Ca** στην πηγή Κυραλή υπολογίστηκε να έχει **36,68-56,15 mg/L** ενώ και η Sunrise βρέθηκε σε παρόμοια επίπεδα με **32,13-42,16 mg/L**.

Από την μελέτη των δεικτών κορεσμού (πίνακα 3.9) προέκυψε ότι ως προς τα ορυκτά **αραγωνίτη, ασβεστίτη, δολομίτη**, όλα τα δείγματα είναι **οριακά ακόρεστα (SI<0)** εκτός από το δείγμα **Kyrali [1-5]** το οποίο είναι **οριακά κορεσμένο (SI>0)**. Ως προς τα **ορυκτά του σιδήρου** λόγω υψηλών τιμών SI όλα τα δείγματα ορίζονται ως **υπέρκορα (SI>0)**. Τέλος, ως προς το **διαλυμένο SiO₂**, όλα τα δείγματα ορίζονται ως **οριακά κορεσμένα (SI>0)**.

Οι χρονοσειρές (σχήμα 3.5 και 3.8) έδειξαν ότι για την πηγή Κυραλή σχεδόν όλα τα κύρια χημικά στοιχεία δεν παρουσιάζουν αξιοσημείωτες μεταβολές με την πάροδο

του χρόνου. Ωστόσο το HCO_3 σημειώνει μία μείωση της συγκέντρωσης του κατά την χειμερινή περίοδο του 2018 '**Kyrali [1-4]**'. Για την πηγή Sunrise όλα τα κύρια χημικά στοιχεία δεν παρουσιάζουν αξιοσημείωτες μεταβολές με την πάροδο του χρόνου.

Η σύγκριση των δειγμάτων μελέτης με τραβερτινούχες αποθέσεις τόσο στην Κεντρική Ελλάδα όσο και στην Τουρκία φαίνεται στο διάγραμμα Schoeller (σχήμα 3.20). Τα ύδατα της Κεντρικής Ελλάδας και της Τουρκίας έχουν υψηλότερες τιμές Ολικών Διαλυμένων Στερεών (**TDS**) από αυτά του Φραγκοκάστελλου, της τάξης των **7.550-54.680 mg/L** ενώ για τα δείγματα της Τουρκίας το εύρος τιμών είναι **1600 - 3000 mg/L**.

Ως προς την θερμοκρασία, τα δείγματα της Στερεάς Ελλάδας παρουσιάζουν εύρος **29,6-80,5°C** ενώ τα δείγματα της Τουρκίας **12-35,5°C** χαρακτηρίζοντας κατα κύριο λόγο τις πηγές ως μεσόθερμες σύμφωνα με τον νόμο 3498/24 (Οκτ.2006).

Επίσης, τα ύδατα από την περιοχή μελέτης είναι ακόρεστα σε **CaCO_3** εκτός από τα δείγματα **Κυραλή [1-5],[1-2]** ενώ του Pamukalle είναι κορεσμένα εκτός από τα δείγματα **Karahayit HS** και **Karasu CW**. Ως προς τα δείγματα της Κεντρικής Ελλάδας, αυτά που είναι ακόρεστα σε ασβεστίτη είναι τα **THE-1, AD-3, KBE-10, KB-1, KB-3A, KB-3B, KB-3C, KB-4** ενώ κορεσμένα είναι τα **Thermopyles, HL-1, AD-1, AD-2, AD-4, AD-5, AD-5, AD-6, AD-15, Kamena vourla**.

Η παρατήρηση δειγμάτων τραβερτίνη από την περιοχή μελέτης στο μικροσκόπιο δείχνουν την παρουσία καλαμιών που σημαίνει ότι το **CO_2** που διαφεύγει δεσμεύτηκε από αυτά και στη συνέχεια πραγματοποιείται η καθίζηση του τραβερτίνη από την αποσύνθεσή τους.

Βιβλιογραφία

Διεθνής

1. Akan, S.B., Simsek, S.(1997). Study of the gas discharges in the Denizli±Pamukkale geothermal area (SW Turkey). In: Proceedings International Conference on Water Problems in the Mediterranean Countries (Near East University, Nicossia, North Cyprus).
2. Amundson, R. and Kelly, E. (1987): 'The chemistry and mineralogy of a CO₂-rich travertine depositing spring in the California Coast Range', *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 2883–2890
3. Allan Pentecost · London, May 2005
4. Allan Pentecost, A. and Viles, H.A. (1994): 'A review and reassessment of travertine classification', *Géogr. phys. Quaternaire*, 48, 305–314
5. Allard, P. (1988): 'Carbon and helium isotopic constraints on the origin of volcanic carbon from subduction zones', *Chem. Geol.*, 70, 36
6. Al, T.A., Martin, C.J. and Blowes, D.W., 2000. Carbonate–mineral/water interactions in sulfide-rich mine tailings. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 3933–3948.
7. Baker, A., Genty, D., Dreybrodt, W., Barnes, W.L., Mockler, N.J. and Grapes, J. (1998): 'Testing theoretically predicted stalagmite growth rate with Recent annually laminated samples: Implications for past stalagmite deposition', *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 393–404
8. Barnes, I., Irwin, W.P. and White, D.E. (1984): 'Map showing world distribution of carbon dioxide springs and major zones of seismicity'. *U.S. Geological Survey Department of the Interior. Miscellaneous Investigations Series*. Map I-1528
9. Barnes, I., Presser, T.S., Saines, M., Dickson, P. and Koster van Groos, A.F. (1982): 'Geochemistry of highly basic calcium hydroxide groundwater in Jordan', *Chem. Geol.*, 35, 147–154
10. Barnes, I. and O'Neil, J.R. (1969): 'The relationship between fluids in some fresh alpine-type ultramafics and possible modern serpentinization; Western United States', *Geol. Soc. Am. Bull.*, 80, 1947–1960
11. Bates, R.L. and Jackson, J.A. (1987): '*Glossary of Geology*', 3rd Ed., Alexandria, Va. (American Geological Institute)

12. Boni, C., Bono, P., Calderoni, G., Lombardi, S. and Turi, B. (1980): 'Indagine idrogeologica e geochimica sui rapporti tra ciclo carsico e circuito idrotermale nella Pianura Pontina (Lazio Meridionale)', *Geologia Applic. Idrogeol.*, 15, 203–247
13. Brook, G.A., Folkoff, M.E. and Box, E.O. (1983): 'A world model of soil carbon dioxide', *Earth Surface Processes Landf.*, 8, 79–88
14. Brotto, M. (1986): 'Karst de gypse et accumulations de tufs en Queyras', *Mediterranee*, 1–2, 118–125
15. Budd, D.A., 1997. Cenozoic dolomites of carbonate islands: their attributes and origin. *Earth Sci. Rev.* 42, 1–47.
16. Cardenal, J., Benavente, J. and Cruz-Sanjulián, J.J., 1994. Chemical evolution of groundwater in Triassic gypsum-bearing carbonate aquifers (Las Alpujarras, southern Spain). *J. Hydrol.* 161, 3–30.
17. Casanova, J. and Hillaire-Marcel, C. (1992): 'Chronology and paleohydrology of Late Quaternary high lake levels in the Manyara Basin (Tanzania) from isotopic composition (^{18}O , ^{13}C , ^{14}C , Th/U) of fossil stromatolites', *Quat. Res.*, 38, 205–226
18. Chafetz HS, Folk RL (1984) Travertines: depositional morphology and bacterially constructed constituents. *J Sediment Petrol* 54:289 – 316
19. Cathelineau, M., Dubessy, J., Marignac, C., Valori, A., Gianelli, G. and Puxeddu, M. (1989): 'Pressure-temperature-fluid composition changes from magmatic to present day stages in the Lardarello geothermal field', 137–140, in: D.L. Miles (ed.). *Proc. International Symposium on Water-rock Interaction*, Rotterdam(Balkema)
20. Chapelle, F.H. and McMahon, P.B. (1991): 'Geochemistry of dissolved inorganic carbon in a coastal plain aquifer. 1. Sulfate from confining beds as an oxidant in microbial CO_2 production', *J. Hydrol. Amsterdam*, 127, 85–108
21. Chardon, M. (1992): 'Karstic denudation and tufa deposits in high alpine mountains (Alps, France)', *Z. Geomorph.N.F. Suppl. Bd.* 85, 19–38
22. Clark, I.D., Khoury, H.N., Salameh, E., Fritz, P., Goksu, Y., Wiesser, A., Fontes, J. –Ch., and Causse, C. (1991): 'Travertines in central Jordan: implications for palaeohydrology and dating', 551–565, *Proc. Int. Atomic Energy Symp. (IAEA) SM-319*, Vienna (IAEA)

23. Clark, I.D. and Fontes, J. –C. (1990): ‘Paleoclimatic reconstruction in Northern Oman based on carbonates from hyperalkaline groundwaters’, *Quat. Res.*, 33, 320–336
24. Edmunds, W.M. 1971: Hydrogeochemistry of Groundwaters in the Derbyshire Dome with Special Reference to Trace Constituents. 52 pp., NERC Institute of Geological Sciences Report 71/7. HMSO, London
25. Emig, W.H. (1917): ‘The travertine deposits of the Arbuckle Mountains Oklahoma, with reference to the plant agencies concerned in their formation’, *Bull. Okla. geol. Surv.*, 29, 9–75
26. D’Amore, F., Fancelli, R., Nuti, S., Michard, G. and Paces, T. (1989): ‘Origin of gases in Variscan massifs of Europe’, 177–180, in: D.L. Miles (ed.), *Proceedings International Symposium on Water-rock interaction*, Rotterdam, (Balkema)
27. Dandurand, J.L., Gout, R., Hoefs, J., Menschel, G., Schott, J. and Usdowski, E. (1982): ‘Kinetically controlled variations of major components and carbon and oxygen isotopes in a calcite-depositing spring’, *Chem. Geol.*, 36, 299–315
28. De Boer, J.Z., Hale, J.R. and Chanton, J. (2001): ‘New evidence for the geological origins of the ancient Delphic oracle (Greece)’, *Geology*, 29, 707–710
29. De Capitani, L., Fiorentine, P.M. and Terrani, M. (1974): ‘Geochemistry of Ra in the supergene zone of a radioactive spring’, *Atti Soc. Ital. Sci. Nat.*, 115, 157–169
30. Deelman, J.C., 2003. Low-temperature formation of dolomite and magnesite. <http://users.skynet.be/infolib/dolomite/bookprospectus.htm>
31. Deines, P. (1992): ‘Mantle carbon: concentration, mode of occurrence and isotopic composition’, 133–146, in: M. Schidlowski, S. Golubic, M.M. Kimberley, D.M. McKirdy, P.A. Trudinger (eds), *Early Organic Evolution*. Berlin (Springer-Verlag)
32. Deines, P. (1989): ‘Stable isotope variations in carbonatites’, 301–359, in: K. Bell (ed), *Carbonatites Genesis and Function*. London, (Unwin Hyman)
33. Dowgiallo, J. (1976): ‘Problems of the origin of Cl-HCO₃-Na mineral waters of the Polish Flysch Carpathians’, 12–22, in: J. Cadek, T. Paces (eds), *Proceedings Int. Symposium on Water-rock Interaction*. Prague, (Geological Survey)

34. Drake, J. J (1983): 'The effects of geomorphology and seasonality on the chemistry of carbonate groundwater', *J. Hydrol.*, 61, 223–236
35. Drake, J.J. (1980): 'The effect of soil activity on the chemistry of carbonate groundwaters', *Water Resources Res.*, 16, 381–386
36. Drysdale, R.N., Taylor, M.P. and Ihlenfeld, C. (2003a): 'Factors controlling the chemical evolution of travertine depositing rivers of the Barkly karst, northern Australia', *Hydrol. Process.*, 16, 2941–2962
37. Dunkerley, D.L. (1987): 'Deposition of tufa on Ryans and Stockyard Creeks, Chillagoe Karst, North Queensland: the role of evaporation', *Helictite*, 25, 30–35
38. Fairchild, I.J., Baker, A., Borsato, A., Frisia, S., Hinton, R.W., McDermott, F. and Tooth, A.F. (2001): 'Annual to subannual resolution of multiple trace-element trends in speleothems', *J. Geol. Soc. Lond.*, 158, 831–841
39. Feth, J.H. and Barnes, I. (1979): 'Spring-deposited travertine in eleven western states', *U.S. Geol. Surv. Water Res. Investigation*, 79–35, Open file report
40. Filiz, S., (1984) : Investigation of the important geothermal areas by using ²H, ¹⁸O isotopes. In: Seminar on Utilization of Geothermal Energy for Electric Power Production and Space Heating, Florence, Italy.
41. Folk RL, Chafetz HS, Tiezzi PA, (1985) Bizarre forms of depositional and diagenetic calcite in hot spring travertines, central Italy. In: Schneidermann N, Harris PM (eds) Carbonate cements. Soc Econ Pal Min Spec Publ 36 pp 349–369
42. Ford, D.C. and Williams, P. (1989): *Karst Geomorphology and Hydrology*, London (Chapman and Hall)
43. Fournier, R.O. (1989): 'Geochemistry and dynamics of the Yellowstone Park hydrothermal system', *Ann. Rev. Earth. Planet. Sci.*, 17, 13–53
44. Fouke, B.W., Bonheyo, G.T., Sanzenbacher, B. and Frias-Lopez, J. (2003): 'Partitioning of bacterial communities between travertine depositional facies at Mammoth Hot Springs, Yellowstone National Park, Wyoming', *Can. J. Earth Sci.*, 40, 1531–1548

45. Kanellopoulos, C., Mitropoulos P., Valsami-Jones E., Voudouris P., (2017). A new terrestrial active mineralizing hydrothermal system associated with ore-bearing travertines in Greece (northern Euboea Island and Sperchios area). *Journal of Geochemical Exploration* 179 (2017) 9–24
46. Kanellopoulos C. (2013). Various morphological types of thermogenic travertines in northern Euboea and eastern central Greece. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, vol. XLVII 2013 Proceedings of the 13th International Congress, Chania, Sept. 2013.
47. Fouke, B.W., Farmer, J.D., Des Marais, D.J., Pratt, L., Sturchio, N.C., Burns, P.C. and Discipulo, M.K. (2000): ‘Depositional facies and aqueous-solid geochemistry of travertine-depositing hot springs (Angel Terrace, Mammoth Hot Springs, Yellowstone National Park, U.S.A.)’, *J. Sed. Res.*, 70, 565–585
48. Freeze, R.A. and Cherry, J.A. (1979): *Groundwater*, 588 pp., New York (Prentice-Hall)
49. Frisia, S., Borsato, A., Fairchild, I.J., McDermott, F. (2000): ‘Calcite fabrics, growth mechanisms, and environments of formation in speleothems from the Italian Alps and Southwestern Ireland.’ *J. Sed. Res.*, 70: 1183–1196
50. Germann, F.E.E. and Ayres, H.W. (1941): ‘The origin of underground carbon dioxide’, *J. Phys. Chem.*, 46: 61–68
51. Glover, C. and Roberston, A.F.H. (2003): ‘Origin of tufa (cool water carbonate) and related terraces in the Antalya area, SW Turkey’, *Geol. J.*, 38, 329–358
52. Hanshaw, B.B. and Back, W., 1979. Major geochemical processes in the evolution of carbonate aquifer systems. *J. Hydrol.* 43, 287–312.
53. Hardie, L.A., 1987. Dolomitization: a critical view of some current views. *J. Sed. Petrol.* 57, 166–183.
54. Holmes, P. (1965): *Principles of Physical Geology*, 1288 pp., 2nd edn. London, (T. Nelson)
55. Hurley, P.M., Fairburn, H.W. and Pinson, W.H. Jr. (1966): ‘Rb-Sr evidence in origin of potash-rich lavas in western Italy’, *Earth Planet Sci. Lett.*, 5, 301–306
56. Hutcheon, I.E. and Abercrombie, H.J. (1989): ‘The role of silicate hydrolysis in the origin of CO₂ in sedimentary basins’, 321–324, in: D.L. Miles (ed). *Proc. International Symposium Water-rock Interaction*, Rotterdam (Balkema)

57. Jacobson, R.L. and Langmuir, D. (1970): 'The chemical history of some spring waters in carbonate rocks', *Ground Water*, 8, 5–9
58. Jakucs, K. (1977): *Morphogenetics of Karst Regions*, 284 pp., Bristol, (Adam Hilger-Brook, G.A., Folkoff, M.E. and Box, E.O. (1983): 'A world model of soil carbon dioxide', *Earth Surface Processes Landf.*, 8, 79–88
59. Jurjovec, J., Ptacek, C.J. and Blowes, D.W., 2002. Acid neutralization mechanisms and metal release in mine tailings: A laboratory column experiment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 1511–1526.
60. Kano, A., Kambayashi, T., Fujii, H., Matsuoka, J., Sakuma, K. and Ihara, T. (1999): 'Seasonal variation in water chemistry and hydrological conditions of tufa deposition of Shirokawa, Ehime Prefecture, southwestern Japan', *J. Geol. Soc. Jpn.*, 105, 289–304
61. Khoury, H., Salameh, E. and Udluft, P. (1984): 'On the Zerka Ma'in (Therma Kallirhoes) travertine/Dead Sea(hydrochemistry, geochemistry and isotopic composition)', *N. Jb. Geol. Paläont. Mh.*, 8, 472–484
62. Koban, C.G. and Schweigert, G. (1993): 'Microbial origin of travertine fabrics- two examples from Southern Germany (Pleistocene Stuttgart travertines and Miocene Riedöschingen travertine)', *Facies*, 29, 251–264
63. La Touche, T.D. (1913): 'Geology of the Northern Shan States', *Mem. Geol. Surv. India*, 39, 1–379
64. Lang, J. and Lucas, G. (1970): 'Contribution à l'étude de biohermes continentaux: barrages des lacs de Band-e-Amir (Afghanistan central)', *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 12, 834–842
65. Leeman, W.P., Doe, B.R. and Whelan, J. (1977): 'Radiogenic and stable isotope studies of hot spring deposits in Yellowstone National Park and their genetic implications', *Geochem. J.*, 11, 65–74
66. Love KM (1985) Petrology of Quaternary travertine deposits Arbuckle mountains, Oklahoma. Thesis, Houston University, p 240
67. Mitchell, R.S. (1985): '*Dictionary of Rocks*', 228 pp., New York (Van Nostrand)
68. Morse, J.W. and Mackenzie, F.T., 1990. *Geochemistry of sedimentary carbonates*. Elsevier, Amsterdam, 707 pp.

69. Muffler, L.J.P. and White, D.E. (1968): 'Origin of CO₂ in the Salton Sea geothermal system, southeastern California,U.S.A.', *Proc. 23rd International Geological Congress, Prague.*, 17, 185–194
70. Nordstrom, D.K., Plummer, L.N., Langmuir, D., Busenberg, E., May, H.M., Jones, B.F and Parkhurst, D.L.,1990. Revised chemical equilibrium data for major water–mineral reactions and their limitations.
In D.C Melchior and R.L Bassett (eds), *Chemical modeling of aqueous systems II*, ACS Symp Ser 416, 398–413.
71. Nowak, J. (1938): 'Die Frage der Grenzen des polnischen Φ lbeckens der Flyschzone', *Bull. Int. Acad. Sci. Pol. Cl.Math.-Nat. Ser. A.*, No. 7–7, 354–356
72. O'Neil, J.R. and Barnes, I. (1971): 'C13 and O18 compositions in some fresh water carbonates associated with ultramafic rocks and serpentinites: western United States', *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, 687–697
73. Panichi, C. and Tongiorgi, E. (1976): 'Carbon isotopic composition of CO₂ from springs, fumaroles, mofettes,and travertines of central and southern Italy', 815–825, in: *Proc. 2nd U.N. Symposium on Development and Use of Geothermal Resources*, San Francisco 1975
74. Pedley HM (1994) Prokaryote-microphyte biofilms and tufas: a sedimentological perspective. *Kaupia. Darmstadter Beitr Naturges* 4:45-60
75. Pedley HM (1992) Freshwater (Phytoherm) reefs: the role of biofilms and their bearing on marine reef cementation. *Sedim Geol*79'255 - 274
76. Pentecost, A. and Edwards, H.G.M. (2003): 'Raman spectroscopy and light microscopy of a modern and subfossil microstromatolite: *Rivularia haematites* (cyanobacteria, Nostocales)', *Int. J. Astrobiol.*, 1, 357–363
77. Pentecost, A. (1999a): 'The origin and development of the travertines and associated thermal waters at Matlock Bath, Derbyshire', *Proc. Geol. Ass.*, 110, 217–232
78. Pentecost, A. (1996a): *The sulphur spas of Harrogate*. London, (King's College)
79. Pentecost, A. and Viles, H.A. (1994): 'A review and reassessment of travertine classification', *Giogr. phys.Quaternaire*, 48, 305–314
80. Pentecost, A. (1995a): 'The Quaternary travertine deposits of Europe and Asia Minor', *Quaternary Science Reviews*, 14, 1005–1028

81. Pentecost, A. (1991b): 'Algal and bryophyte flora of a Yorkshire (U.K.) hill stream: a comparative approach using biovolume estimations', *Arch. Hydrobiol.*, 121, 181–201
82. Piperov, N., Kamenskiy, I.L. and Tolstikhin, I.N. (1988): 'Noble gas isotopes in Bulgarian hot springs', *Geochem.Internat.*, 25, 43–51
83. Pitty, A.F. (1968): 'Calcium carbonate content of karst water in relation to flow-through time', *Nature*, 217, 939–940
84. Raymahashay, B.C. and Chaturvedi, L.N. (1976): 'Regional geology and geochemistry of the Manikaran-Kaso geothermal area, India', 223–229, in: J. Cadek, T. Paces (eds), *Proc. Int. Symp. Water-rock Interaction*, Prague (Geological Survey)
85. Reeder, R.J., 1983. Crystal chemistry of the rhombohedral carbonates. *Rev. Mineral.* 11, 1–47.
86. Riding, R. (1991): 'Classification of microbial carbonates', 21–51, in: R. Riding, (ed.), *Calcareous Algae and Stromatolites*, Berlin (Springer-Verlag)
87. Rightmire, C.T. (1978): 'Seasonal variation in PCO₂ and ¹³C content of soil atmosphere', *Water Resources Res.*, 14, 691–692
88. Saines, M., Dickson, P.A. and Lambert, P.T. (1980): 'An occurrence of calcium hydroxide groundwater in Jordan', *Ground Water*, 18, 503
89. Schneider, J. (1977): 'Carbonate construction and decomposition by epilithic and endolithic microorganisms in salt and freshwater', 248–260, in: E. Flögel (ed.), *Fossil Algae, Recent Results and Developments*. Berlin (Springer-Verlag)
90. Scheuer, G. and Schweitzer, F. (1981): 'Origin of the freshwater limestones of Hungary and comparative studies', *Föld. Kφzl.*, 111, 67–97
91. Shuster, E.T. and White. W.B. (1971): 'Seasonal fluctuations in the chemistry of limestone springs: a possible means of characterising carbonate aquifers', *J. Hydrol.*, 14, 93–128
92. Sengsör and Yilmaz, (1981) : 'Tethyan evolution of Turkey: a plate tectonic approach.' *Tectonophysics* 75, 181±241.
93. Simsek et al. (2000b) : 'Environmental protection of geothermal waters and travertines an pamukkale', Turkey.
94. Smith, P.C. (1989): 'Hydrogeology', 19–26, in: W. Zeidler, W.F. Ponder (eds), *The Natural History of Dalhousie Springs*, Adelaide (South Australian Museum)

95. Spötl, C., Unterwurzacher, M., Mangini, A. and Longstaffe, F.J. (2002): 'Carbonate speleothems in the dry, inneralpine Vinschgau Valley, northernmost Italy: witness of changes in climate and hydrology since the last glacial maximum', *J. Sed. Res.*, 72, 793–808
96. Srdoc, D., Horvatincic, N., Obelic, B. and Sliepevic, A. (1983): 'Radiocarbon dating of tufa in paleoclimatic studies', *Radiocarbon*, 25, 421–427
97. Tiratsoo, E.N. (1972): *Natural Gas*. 2nd Edn. Beaconsfield, England, (Scientific Press)
98. Troester, J.W. and White, W.B. (1986): 'Geochemical investigations of three tropical karst drainage basins in Puerto Rico', *Ground Water*, 24, 475–482
99. Turi, B. (1986): 'Stable isotope geochemistry of travertines', 207–235, in: B.P. Fritz, J.C. Fontes (eds), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Amsterdam (Elsevier)
100. Usdowski, E., Hoefs, J. and Menschel, G. (1979): 'Relationship between ^{13}C and ^{18}O fractionation and changes in major element composition in a recent calcite-depositing spring – a model of chemical variations with inorganic CaCO_3 precipitation', *Earth Sci. Planet. Lett.*, 42, 267–276
101. Van Lith, Y., Vasconcelos, C., Warthmann, R., Martins, J.C.F. and McKenzie, J.A., 2002. Bacterial sulfate reduction and salinity: two controls on dolomite precipitation in Lagoa Vermelha and Brejo do Espinho (Brazil). *Hydrobiol.* 485, 35–49.
102. Waltham, A.D., Brook, D. and Bottrell, S. (1993): 'The caves and karst of Xingwen, China', *Cave Sci.*, 20, 75–86
103. Went, F.W. (1969): 'Fungi associated with stalactite growth', *Science*, 166, 385–386
104. Wetzel, R.G. (2001): *Limnology*. 3rd Edn, 767 pp., San Diego, Ca. (Academic Press)
105. White, W.B. (1988): *Geomorphology and Hydrology of Karst Terrains*. 464 pp., Oxford, UK (Oxford University Press)
106. White, D.E., Fournier, R.O., Muffler, C.J.P. and Truesdell, A.H. (1975): 'Physical results of research drilling in thermal areas of Yellowstone National Park, Wyoming', U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 892, 63–64

107. White, D.E. (1957): 'Magmatic, connate and metamorphic waters', *Geol. Soc. Am. Bull.* 68, 1659–1682
108. Whitten, D.A. and Brooks, J.V.R. (1972): '*The Penguin Dictionary of Geology*', 496 pp., London (Penguin)
109. Yoshimura, K., Liu, Z., Cao, J., Yuan, D., Inokura, Y. and Noto, M. (2004): 'Deep source CO₂ in natural waters and its role in extensive tufa deposition in the Huanglong Ravines, Sichuan, China', *Chem. Geol.*, 205, 141–153

Ελληνική

1. Κανελλόπουλος Χ. (2011). Γεωχημική Έρευνα της κατανομής μεταλλικών και άλλων στοιχείων στα υπόγεια ψυχρά και θερμά νερά, το έδαφος και τα φυτά των περιοχών του Ν. Φθιώτιδας και της Β. Εύβοιας. Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις. Διδακτορική Διατριβή. Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.
2. Μανούτσογλου Ε., Σπανουδάκης Ν. και Καλλίθρακας – Κόντος Ν. (2017). Οι ιαματικές πηγές της επαρχίας Σφακίων, Κρήτη 11ο Διεθνές Υδρογεωλογικό Συνέδριο/ Αθήνα 2017. Σελ 243-254

Παράρτημα-Συμπληρωματικές εικόνες.

Εικόνα 1: Η θέση της πηγής Κυραλή σε σχέση με το Φραγκοκάστελλο της επαρχίας Σφακίων.

Θέση:

$\chi=456626,5358$, $y=3888604,7756$, $z=0$.



Εικόνα 2: Ο κόλπος εντός του οποίου εκφορτίζεται η πηγή Κυραλή

Θέση:

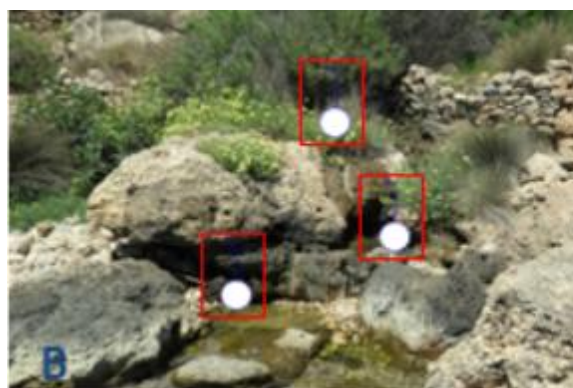
$\chi=456626,5358$, $y=3888604,7756$, $z=0$.



Εικόνα 3: Τρεις από τις πέντε θέσεις εκφόρτισης της πηγής

Θέση:

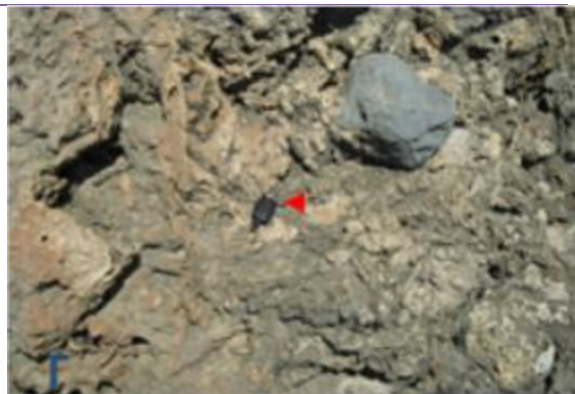
$\chi=456626,5358$, $y=3888604,7756$, $z=0$.



Εικόνα 4: Διαφορετικές μορφοδομές τραβερτίνη

Θέση:

$\chi=456626,5358$, $y=3888604,7756$, $z=0$.



Εικόνα 5: Διαφορετικές μορφοδομές τραβερτίνη

Θέση:

$\chi=456626,5358$, $y=3888604,7756$, $z=0$.

