

Regione Toscana
Accordo di Programma Quadro Ricerca e trasferimento tecnologico per il sistema produttivo
III Accordo integrativo



Rapporto sulla ricostruzione del modello concettuale geologico ed idrogeologico dei due campi geotermici (Prodotto P1.2)

Pacco di lavoro: WP.1– Specifiche e requisiti
Task 1.2 – Definizione del modello concettuale idro-geologico dei bacini geotermici

A cura di: DST – Dipartimento di Scienze della Terra – Università di Firenze

Data compilazione: Dicembre 2008 (Mese 3)

Indice

1	Premessa	3
2	Introduzione	3
3	Geologia	3
3.1	Inquadramento regionale	3
3.2	Caratteristiche geologiche dell'area di Larderello-Travale	5
3.3	Caratteristiche geologiche dell'area del M. Amiata	6
3.4	Geotermia.....	7
3.4.1	Descrizione dei sistemi geotermici.....	7
3.4.2	Utilizzazione dei fluidi geotermici	9
4	Idrogeologia	10
4.1	Introduzione	10
4.2	Il sistema idrogeologico di Larderello-Travale	10
4.3	Il sistema idrogeologico del M. Amiata	11
4.4	Programma dello studio idrogeologico	12
4.4.1	Larderello-Travale	13
4.4.2	M. Amiata	13
5	Geochimica	13
6	Il “modello concettuale” dei bacini geotermici	14
	Riferimenti bibliografici	19

1. Premessa

I dati presentati in questo rapporto sintetizzano i risultati del lavoro svolto in questi primi tre mesi di progetto, durante i quali sono stati raccolti, organizzati ed elaborati dati di letteratura ed informazioni esistenti negli archivi del Dipartimento, allo scopo di fare il punto sullo stato delle conoscenze e sulla consistenza e tipologia dei dati tecnico-scientifici disponibili e sulla loro reperibilità e potenzialità di interesse ai fini del progetto. Sulla base delle conoscenze scientifiche e tecniche acquisite è stato quindi definito il “Modello Concettuale” di riferimento dei bacini geotermici di Larderello, Travale e del M. Amiata. Il gruppo di lavoro implementerà, nell'immediato proseguimento dello studio, quanto già raccolto in questa prima fase con quanto sarà possibile reperire delle varie tipologie di dati scientifici e tecniche che sono risultate acquisibili presso la Regione Toscana, o tramite di essa presso ENEL ed altri Enti territoriali e di supporto tecnico (LAMMA, ARPAT,). Su questa base sarà poi possibile passare dal livello di Modello Concettuale attuale al livello di “Modello Geometrico” propedeutico all'implementazione del Modello Matematico richiesto dal progetto.

Nel presente rapporto vengono esposte le principali caratteristiche geologiche, idrogeologiche e geochemiche dei bacini geotermici oggetto di studio che vanno a costituire gli elementi principali del modello concettuale, e corredate dal programma di lavoro previsto per i prossimi mesi (cap. 3, 4 e 5); di tale aree vengono inoltre descritte le principali caratteristiche geologiche (cap. 6).

2. Introduzione

I Campi Geotermici della Toscana Meridionale costituiscono un'emergenza geologica nota in tutto il mondo. Tre sono i campi geotermici attualmente in coltivazione: Larderello, Travale-Radicondoli (ad est di Larderello) e M. Amiata (Toscana sud-orientale). In particolare il campo di Larderello ha da sempre avuto una vasta risonanza in quanto costituisce il primo esempio di utilizzazione di fluidi naturali a livello mondiale per la produzione di energia elettrica. Deve essere altresì ricordato che l'attività industriale in quest'area si era già sviluppata in precedenza per la produzione di acido borico dai “lagoni” ad opera del francese Francesco de Larderel (1789-1858) che fu nominato Conte di Montecerboli per le sue attività imprenditoriali e sociali dal Granduca di Toscana. Il Conte in quarant'anni riuscì infatti a creare una mirabile organizzazione sociale ed industriale, molto evoluta considerando il periodo, in un'area inospitale e deserta denominata, in suo onore, Larderello [1, 2].

3. Geologia

3.1 Inquadramento regionale

L'Appennino Settentrionale è una porzione della fascia orogenica alpina-himalayana ed è costituito dall'impilamento verso nord-est/est di corpi rocciosi (unità tettoniche) provenienti da

settori paleogeografici diversi. In particolare, le unità derivanti dalla deformazione (o tettonizzazione) e cicatrizzazione del settore ligure-piemontese, appartenente al dominio oceanico giurassico della Tetide occidentale (Unità liguri-piemontesi, Unità liguri e Unità sub-ligure), hanno sovrascorso quelle prodotte dalla tettonizzazione del paleomargine continentale adriatico (Unità toscane e Unità umbro-marchigiane-romagnole). Per il complesso edificio strutturale nord-appenninico sono stati proposti nel tempo numerosi schemi di evoluzione geologica sia da parte di ricercatori italiani che esteri [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 *cum bibl.*]. In ogni caso, agli eventi deformativi iniziati nella fase cretacea superiore-eocenica di chiusura oceanica (stadio di subduzione della crosta oceanica), hanno fatto seguito nell'Eocene Superiore-Miocene Inferiore la collisione continentale e il serraggio tra i blocchi continentali sardo-corso e adriatico (stadio ensialico), mentre il rilassamento e l'emersione della catena sono iniziate nel Miocene medio-Superiore (stadio estensionale). Lo stadio estensionale, ottenuto essenzialmente mediante sistemi di faglie normali a basso- ed infine ad alto angolo [11, 5, 12, 13], ha portato ad un marcato assottigliamento crostale dell'area toscana interna e nord-tirrenica (spessore attorno ai 20-22km, [14, 15]) e alla formazione di depressioni tettoniche, generalmente a direzione appenninica, che hanno ospitato bacini fluvio-lacustri e marini post-orogenici (bacini neoautoctoni AUCTT.) in larga parte di età miocenica superiore-quadernaria [16, 17, 18, 19]. Inoltre, alla conseguente risalita del mantello superiore e della sottostante astenosfera sono legate le marcate anomalie positive regionali del flusso di calore terrestre [20, 21] e lo sviluppo di magmi provenienti dalla fusione della crosta continentale toscana (magmi anatettici acidi ricchi in silice) e di porzioni del sottostante mantello superiore (magmi sub-crustali basici poveri in silice) [22 *cum bibl.*]. Da sottolineare, infine, la tipica migrazione nel tempo da occidente verso oriente del fronte orogenico (oggi individuabile nella parte occidentale del Mar Adriatico) seguita a tergo dalla progressiva apertura dei bacini neoautoctoni e dal magmatismo [22, 23].

Il contesto geologico estensionale trova il suo esempio più peculiare proprio nella Toscana marittima, caratterizzata da un'anomalia termica regionale con flusso di calore $>100\text{mW/m}^2$. I massimi valori di flusso di calore (oltre 1000mW/m^2) e di gradiente geotermico ($>300^\circ\text{C/km}$) sono localizzati proprio nel campo di Larderello-Travale [21]; sono inoltre diffuse le fenomenologie magmatiche di età messiniano-quadernaria (es. i granitoidi dell'Isola d'Elba, di Campiglia e quelli "sepolti" di Larderello; le vulcaniti acide di San Vincenzo e di Roccastrada), idrotermali (es. le famose mineralizzazioni a ferro e solfuri misti del Distretto minerario di Massa Marittima e dell'Isola d'Elba [24]; i fluidi boraciferi di Larderello e termo-minerali (vedi i numerosi stabilimenti termali).

Indagini sismiche a riflessione, seguite da ENEL a scopi esplorativi, e il profilo crostale CROP 18 hanno messo in evidenza un riflettore ad alto coefficiente piuttosto continuo rispetto alle rocce circostanti (caratterizzate da deboli differenze di impedenza acustica) denominato Orizzonte K. Questo varia in profondità da 3km a 8km [25 *cum bibl.*]. Tale orizzonte è stato correlato da vari autori (es. [26, 27]) con il limite duttile-fragile e legato allo sviluppo di *shear zones* estensionali. Secondo altri autori (es. [28, 29]), l'Orizzonte K corrisponderebbe alla fascia di fratturazione periferica relativa ad intrusioni granitoidi plioceniche e quadernarie, secondo quanto suggerito anche dalla presenza di: a) minerali termometamorfici di elevata temperatura nelle rocce circostanti; b) fluidi "non geotermici" ricchi in metano ed idrogeno, con temperature di oltre 400°C e pressioni di oltre 240bar, probabilmente di origine magmatica-pneumatolitica; c) indagini geofisiche e sondaggi che ricostruiscono nel basamento cristallino le geometrie delle intrusioni plutoniche

3.2 Caratteristiche geologiche dell'area di Larderello-Travale

I rilievi geologici di superficie e i numerosi sondaggi (più di 700), che hanno interessato l'area geotermica di Larderello fino a profondità di oltre 4.000m dal piano campagna, hanno permesso di ricostruire una dettagliata sezione della crosta media e superiore della Toscana marittima [30, 31, 32, 8, 33]. Dall'alto verso il basso sono state distinte le seguenti unità:

- a) **Successioni neoautoctone.** Si tratta di successioni sedimentarie che giacciono in discordanza stratigrafica sulle unità toscane e liguri/sub-liguri e legate all'evoluzione dei bacini post-orogenici. In particolare esse sono rappresentate da formazioni a) lacustri e marino-evaporitiche del Tortonian superiore-Messiniano, b) marine del Pliocene e c) fluvio-lacustri del Pliocene Superiore-Quaternario.
- b) **Unità liguri e sub-ligure.** Sono unità di derivazione oceanica (Unità liguri) e dall'area di transizione al margine continentale adriatico (Unità sub-ligure): 1) Unità ofiolitica superiore (Giurassico Superiore-Cretaceo Inferiore) largamente costituita da Argille a Palombini includente olistoliti ofiolitici; 2) Unità di Lanciaia (Paleocene superiore-Eocene medio), poggianti in discordanza stratigrafica su 3) e sottoposta tettonicamente a 1), rappresentata da brecce e arenarie ofiolitiche passanti verso l'alto ad un flysch carbonatico-silicoclastico; 3) Unità ofiolitica inferiore (Giurassico Superiore-Cretaceo Inferiore) composta da una potente successione ofiolitica e da una ridotta copertura vulcanica e sedimentaria; 4) Unità di Monteverdi Marittimo (Cretaceo Superiore-Paleocene Inferiore), tipico Flysch ad Elmintoidi di natura calcarea-marnosa-arenacea; 5) Unità di Canetolo (o Unità sub-ligure) (Paleocene-Eocene medio), rappresentata da argilliti con intercalazioni calcaree, calcarenitiche e di grovacche carbonatiche.
- c) **Unità della Falda Toscana.** Questa unità non metamorfica include una porzione basale triassica con carbonati ed evaporiti (Anidriti di Burano), ai quali seguono sedimenti carbonatici triassici-hettangiani di piattaforma (Formazione di La Spezia e Calcare Massiccio) e, quindi, quelli pelagici calcarei-silicei-marnosi (Calcare Selcifero e Rosso Ammonitico, Marne a Posidonia, Diaspri) del Liassico medio-Cretaceo Inferiore. La porzione superiore dell'unità comprende sedimenti pelagici prevalentemente pelitici (Scisti Policromi) che passano verticalmente a quelli arenaceo torbiditici oligocenici di avanfossa (Macigno). La Falda Toscana può presentare al suo interno estese laminazioni tettoniche (Serie toscana ridotta AUCTT.) fino alla loro completa assenza. Inoltre, alla base presenta un potente orizzonte di cataclasiti che, in affioramento, è rappresentato dalle tipiche brecce carbonatiche vacuolari note come "Calcare cavernoso".
- d) **Unità Toscane Metamorfiche:** 1) Unità di Monticiano-Roccastrada la cui parte superiore è costituita da un complesso a scaglie tettoniche con successioni anidritico-dolomitiche triassiche ed altre epimetamorfiche prevalentemente quarzítico-filladiche di età paleozoica e triassica (Verrucano e Formazione di Tocchi); la porzione inferiore comprende filladi e metarenarie del Paleozoico inferiore con intervalli di metabasiti (Complesso filladico-quarzítico AUCTT.) che passano in basso a micascisti a granato con lenti anfibolitiche (Complesso dei Micascisti) di età ignota probabilmente Paleozoica Inferiore/pre-Paleozoica; 2) Unità degli Gneiss è anch'essa di età ignota e comprende paragneiss con livelli anfibolitici e di ortogneiss talora occhiadini; in questa unità sono presenti alcuni corpi intrusivi granitoidi e i relativi cortei filoniani di età pliocenica e quaternaria (datazioni radiometriche K/Ar e $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ indicano età comprese tra 3.8-1.6Ma: [34]).

Il contatto tra il Complesso dei Micascisti e l'Unità degli Gneiss è marcato da quarzo-miloniti alpine che ne suggeriscono una origine tettonica. A differenza delle soprastanti

unità fortemente pervase dalle deformazioni alpine, le rocce dell'Unità degli Gneiss mostrano una strutturazione ercinica ben conservata (basamento indeformato dell'avampaese appenninico?).

3.3 Caratteristiche geologiche dell'area del M. Amiata

La geologia dell'area del M. Amiata è caratterizzata dalla presenza di un'evidente dorsale morfologica-strutturale disposta in direzione appenninica (circa NW-SE) che da Montalcino attraverso il M. Amiata prosegue verso sud almeno fino all'area viterbese, al di sotto delle coperture vulcaniche dei M. Vulsini-Vicani ("Dorsale Montalcino-M. Amiata-Castell'Azzara-M. Razzano": [35, 36, 37]). Questa struttura positiva, costituita in larga parte dalle successioni sedimentarie Liguri e Toscane, è stata probabilmente ereditata dagli eventi compressivi appenninici, ma ha preso l'attuale fisionomia al passaggio Messiniano-Pliocene quando è emersa la dorsale costituisce la separazione tra i bacini a sedimentazione marina di Cinigiano-Baccinello (verso occidente) e di Siena-Radicofani (verso oriente); il modesto bacino lacustre della Velona si è impostato invece nel Miocene Superiore lungo la dorsale, ma trasversalmente ad essa in direzione circa O/SO-E/NE, vedi l'attuale corso del F. Orcia [37, 38, 39, 18]. In tempi più recenti (Pliocene Superiore-Quaternario) tutta l'area del M. Amiata fino al M. Cetona è stata soggetta ad un forte sollevamento che ha portato i sedimenti Pliocenici localmente fino alle quote attuali di circa 1.000m (zona del M. Labbro a SW dell'apparato vulcanico appena al di fuori dell'area in esame), probabilmente connesso alla formazione della camera magmatica del M. Amiata [36, 40].

Le formazioni geologiche presenti in superficie e nel sottosuolo dell'area geotermica del M. Amiata (Campi di Bagnore e di Piancastagnaio) possono essere raggruppate in sette unità stratigrafico-strutturali non dissimili da quelle distinte per il Campo di Larderello-Travale. In particolare, dall'alto verso il basso, sono presenti le seguenti unità [41 *cum bibl.*]:

- a) **Depositi continentali recenti**, comprendenti le coperture detritiche, le alluvioni recenti e terrazzate e i travertini.
- b) **Vulcaniti del M. Amiata** (0.18-0.29Ma [42]).
- c) **Sedimenti Neoautoctoni** del Miocene Superiore-Pliocene Inferiore dei bacini di Cinigiano-Baccinello, della Velona e di Siena-Radicofani.

Questi complessi giacciono stratigraficamente in discordanza sull'edificio strutturale costituito dall'impilamento tettonico delle unità Liguri e sub-Liguri sulle successioni Toscane, che affiorano discontinuamente in "finestra" nei cosiddetti "nuclei".

- d) **Unità Liguri e Sub-Liguri**. Rappresentano successioni sedimentarie di età dal Cretaceo Superiore all'Eocene deposte nell'area oceanica della Tetide occidentale e, forse, anche in parte su crosta continentale o transizionale (Unità Subligure). Dall'alto verso il basso sono state identificate le seguenti unità strutturali: **1) Unità ofiolitifera** (Cretaceo Inferiore) prevalentemente argillitica ("Argille con calcari Palombini") includente rari olistoliti di rocce basiche e ultrabasiche del basamento oceanico. **2) Unità di Santa Fiora** (Cretaceo) comprendente successioni marnoso-argillitiche-calcaree ("Formazione di Santa Fiora") e prevalentemente arenacee ("Pietraforte"). **3) Unità di Canetolo** (subligure) (Paleocene-Eocene) costituita da litotipi argillitici e calcarei ("Formazione delle Argille e Calcari").

- e) **Falda Toscana.** Le sue successioni rappresentano le coperture sedimentarie del Paleomargine continentale africano (o della microplacca Adria). Sono costituite da successioni evaporitiche-dolomitiche del Triassico Superiore passanti in alto a formazioni carbonatiche, sempre di mare sottile, del Triassico Superiore-Liassico Inferiore, e quindi, calcareo-silicee-marnose pelagiche del Liassico medio/Superiore-Cretaceo Inferiore; a queste fanno seguito depositi terrigeni essenzialmente argillitico-marnosi del Cretaceo Superiore-Oligocene e silicoclastici torbidity del Oligocene Superiore/Miocene Inferiore.
- f) **Unità Toscane Metamorfiche.** Al di sotto di un ridotto spessore dei metasedimenti silicoclastici del Triassico medio-superiore (Verrucano) è presente una potente successione dei terreni paleozoici costituita in gran parte da filladi e metarenarie grafitose di probabile età Carbonifera (*Formazione a*). Nel sottosuolo del Campo di Piancastagnaio, all'interno della "Formazione a" è presente un corpo di filladi sericitico-cloritiche, talora ematitiche, metarenarie e dolomie cristalline impure probabilmente riferibili al Devoniano (*Formazione b*). Inoltre, i sondaggi più profondi di questo campo mettono in luce anche la presenza verso il basso di alternanze della "Formazione a" con corpi di marmi e marmi dolomitici con metasedimenti grafitosi di età Permiano Superiore (*Formazione c*).

Infine, la presenza di **micascisti e gneiss** al di sotto delle suddette formazioni paleozoiche è testimoniata da xenoliti portati in superficie dai magmi che hanno dato luogo all'edificio vulcanico del M. Amiata [43].

3.4 Geotermia

3.4.1 Descrizione dei sistemi geotermici

LARDERELLO-TRAVALLE

Larderello è un tipico campo geotermico a vapore dominante [44], i fluidi endogeni ad alta entalpia sono infatti costituiti da vapore surriscaldato e da gas (rappresenta in media il 5% in peso del fluido, fino ad un massimo del 20%) con temperature all'erogazione tra 150°C e 260°C e pressioni tra 2bar e 15bar. Il gas è CO₂ (generalmente rappresenta il 90% in peso sul totale della frazione gassosa), accompagnato da quantità minori di H₂S, CH₄, H₂ e N₂. Il rapporto gas/vapore varia nel reservoir con la trasmissività e raggiunge i valori massimi nei bassi strutturali e nelle aree con alta condensazione di vapore [45, 46]. I condensati nei pozzi produttivi contengono H₃BO₃ e NH₄ in quantità, rispettivamente, di 100-300mg/kg e 50-500mg/kg [45]. Sono presenti anche quantità meno consistenti di cloruri (5-30mg/kg) [47]. Secondo alcuni Autori [48] la presenza di cloruri è l'indicazione più convincente di una brine in ebollizione in profondità anche se i cloruri possono essere indicativi della formazione di HCl nelle porzioni più profonde e più calde del campo [49] o il prodotto di vaporizzazione indotto dalla depressurizzazione del reservoir carbonatico dell'acqua presente nelle formazioni del basamento e nella copertura argillosa [50, 51]. La portata dei pozzi risulta mediamente 25t/h di vapore, ma può arrivare a superare le 350t/h.

Le composizioni chimiche delle acque presenti nelle aree a liquido-dominante sono altamente variabili anche se possono essere individuati due differenti settori: quello a nord-ovest dove la composizione varia da NaCl a NaHCO₃ [52] e quello a sud-est dove predominano le acque a CaSO₄. Queste composizioni apparentemente contrastanti possono essere spiegate in termini di interazioni acqua-roccia successive alla condensazione della fase vapore (e.g. [53, 51, 54]).

Secondo alcuni Autori [55, 50, 56 *cum bibl.*], i fluidi meteorici dalle aree di infiltrazione superficiale, dove in zone anche distali dai campi geotermici affiorano le unità che nel sottosuolo costituiscono le rocce serbatoio, migrano verso il serbatoio geotermico ove, riscaldandosi ed eventualmente miscelandosi a fluidi juvenili, si trasformano in vapore surriscaldato. Il serbatoio classico (Primo Serbatoio) è costituito dalle rocce carbonatiche toscane che hanno acquisito la permeabilità per fratturazione tettonica (faglie normali) e, subordinatamente, anche per dissoluzione ed è confinato al di sotto della copertura impermeabile, rappresentata sostanzialmente dalle Unità liguri e sub-liguri. I fluidi geotermici possono risalire in superficie lungo i sistemi di faglie normali, dando origine alle manifestazioni naturali (es. "lagoni", fumarole), o vengono intercettati dalle perforazioni. Dagli anni '60 del XX secolo l'esplorazione geotermica si è rivolta alla ricerca dei fluidi economicamente sfruttabili più in profondità (fino ad oltre 4.000m di profondità dal piano campagna) ed in particolare in orizzonti fratturati presenti all'interno delle unità metamorfiche e persino nella parte alta delle intrusioni magmatiche granitoidi. Alla sommità del serbatoio superficiale la temperatura localmente supera i 250°C, ma in profondità la distribuzione areale delle temperature diventa più uniforme. La massima temperatura registrata è stata quella di 437°C a 3.225m di profondità all'interno delle rocce del basamento metamorfico nella parte meridionale del campo. In pochi casi (es. il sondaggio San Pompeo 2 sempre nella parte meridionale del campo) sono stati prodotti anche fluidi con $P > 240\text{atm}$ e $T > 400^\circ\text{C}$, molto aggressivi sugli utensili di perforazione. Questi fluidi sono probabilmente di origine pneumatolitica, essendo legati alle aureole fratturate attorno ai corpi intrusivi granitoidi sepolti. Infine è interessante sottolineare che le fratture delle rocce serbatoio sono parzialmente riempite da associazioni mineralogiche idrotermali che presentano temperature di equilibrio di poco al di sotto di quelle relative all'attuale panorama termico del campo sia in senso verticale che areale [57]. Questi dati concorrono ad un'evoluzione del campo di Larderello da fluidi magmatici-pneumatolitici ad idrotermali con sempre più importanti apporti di acque meteoriche [58 *cum bibl.*].

Il campo geotermico di Travale è situato a 15km est di Larderello ed anche questo è dominato da vapore con temperature sino a 270°C. Il reservoir geotermico si localizza sia all'interno dei calcari mesozoici che nel basamento paleozoico alla profondità di 600-1.500m [59]. Chimicamente, la fase gassosa così come quella liquida hanno caratteristiche comuni a quelle del campo di Larderello a cui il sistema di Travale è intimamente connesso.

MONTE AMIATA

I campi geotermici del M. Amiata sono ad acqua prevalente; i fluidi a bocca pozzo sono miscele bifasiche con $P = 20\text{bar}$ e $T = 130-190^\circ\text{C}$ ed hanno un contenuto salino di 10-12g/l (essenzialmente cloruri alcalini e bicarbonati alcalino-terrosi). Il serbatoio profondo presenta una pressione idrostatica con $P = 200-250\text{bar}$ e $T = 300-360^\circ\text{C}$ [44]. I due campi geotermici di Bagnore e Piancastagnaio producono fluidi da due separati orizzonti di produzione. Il meno profondo si localizza tra 500-1.000m all'interno dei carbonati mesozoici con temperature di 200-230°C, mentre il secondo è ubicato nel basamento paleozoico a profondità $> 3.000\text{m}$ con temperature fra 300-350°C [60, 40]. I fluidi geotermici amiatini sono caratterizzati da una composizione Na-Cl dominante anche se a livello superficiale la composizione chimica delle acque denota una tipologia a Ca-HCO_3 e Ca-SO_4 , dettata presumibilmente anche da una componente gassosa a CO_2 prevalente che favorisce processi di scambio cationico fra Ca e Na nelle formazioni ricche in argille. La componente gassosa è dominata da CO_2 , con concentrazioni minori di NH_3 , H_2S e CH_4 [61].

3.4.2 Utilizzazione dei fluidi geotermici

LARDERELLO-TRAVALE

I fluidi endogeni di Larderello hanno conosciuto nel tempo vari tipi di utilizzazioni, le quali hanno inciso profondamente nello sviluppo economico e sociale della Toscana [1, 62, 63].

Le manifestazioni naturali di Larderello, conosciute come “lagoni” (putizze, bulicami e pozze d’acqua e fango in ebollizione) e “soffioni” (getti di vapore ed acqua calda), erano già utilizzate dagli Etruschi (es. acido borico per l’invetriatura di vasi) e dai Romani (es. le aree termali delle *Acquae Volterranae* e *Acquae Populoniae* riconoscibili sulla Tavola Peutingeriana del III sec. d.C.). Nel periodo medioevale l’estrazione di zolfo, vetriolo verde e allume assunse particolare importanza, mentre nel Rinascimento fu l’attività termale (Il Magnifico Lorenzo dei Medici era un assiduo frequentatore) a ritornare in auge.

Dal 1812 iniziò l’estrazione dell’acido borico (o “sale sedativo” di Homberg) dai fluidi dei “lagoni” nei quali vi era stato riconosciuto fin dal 1777 da Francesco Umberto Hoefer, il direttore delle farmacie del Granducato di Toscana. L’arricchimento in acido borico delle pozze d’acqua era assicurato dal continuo gorgogliamento in esse dei fluidi endogeni. Nel 1818 il francese Francesco de Larderel (nominato successivamente Conte dal Granduca di Toscana) fu tra i fondatori di una delle prime società boracifere della quale resterà poi l’unico proprietario. Dapprima il processo di estrazione si basava sulla concentrazione delle soluzioni boriche dei lagoni in caldaie scaldate artificialmente con successivo raffreddamento e cristallizzazione dell’acido borico in recipienti di legno. Nel 1827 Francesco de Larderel migliorò il processo di concentrazione utilizzando l’energia termica naturale dei “soffioni” e costruendo i cosiddetti “lagoni coperti”: ebbe così inizio la produzione dell’acido su scala industriale. Un ulteriore balzo tecnologico fu quello del figlio Adriano che mise in opera nel 1842 le “caldaie adriane” nelle quali il processo di concentrazione delle soluzioni ad opera del calore naturale fu reso ancora più efficace. Oltre all’acido borico si producevano anche altri sali tra i quali il solfato ammonico. Attorno al 1830 iniziarono anche le prime perforazioni che portarono ad incrementare ulteriormente la produzione. Nel 1847 entrò in vigore il “Regolamento generale dell’Industria Boracifera” [64] con il quale, oltre a dettare le regole rivolte alla produzione industriale, fu stabilita una avanzatissima organizzazione assistenziale e sociale dei lavoratori.

Nel 1904 il Principe Piero Ginori Conti, di lì a poco Presidente della Società Boracifera di Larderello, iniziò, per la prima volta al mondo, la sperimentazione per la produzione di energia elettrica dai fluidi geotermici in pressione che nei decenni successivi si affiancherà all’industria chimica fino a superarla negli anni ’30 del XX secolo. La prima centrale geotermoelettrica con turbina da 250kW entrò in funzione nel 1913. Comunque, da cinquanta anni l’industria borica non usa più i fluidi endogeni, ma minerali di importazione (es. la colemanite della Turchia). L’attività geotermica ebbe poi una svolta negli anni ’60 del XX secolo, quando iniziò la ricerca di fluidi in serbatoi profondi all’interno delle unità metamorfiche, fino ad allora ritenute del tutto impermeabili, e considerate, quindi, come il limite inferiore della esplorazione nel sottosuolo.

Verso la fine degli anni ’50 del XX secolo anche il campo geotermico di Travale (Radicondoli) e quello dell’Amiata vengono sfruttati. Il tasso di produzione di vapore nel campo geotermico di Travale(Radicondoli) è di 300kg/s e copre circa 50km², con 22 pozzi che alimentano sei unità di produzione elettrica. L’acqua condensata da Travale è reiniettata nel campo di Larderello attraverso un sistema di tubazioni lungo 20km.

MONTE AMIATA

Il campo geotermico amiatino viene scoperto quando, durante l'individuazione di nuovi corpi minerali a mercurio, nella zona di Bagnore un pozzo esplorativo iniziò a produrre fluidi geotermici. La concessione mineraria fu data all'allora Azienda Autonoma delle Ferrovie dello Stato (1962) e solamente con la costituzione dell'ENEL, questa passò di mano nel 1964 con la costruzione di 2 centrali. La coltivazione geotermica conobbe tuttavia il suo sviluppo negli ultimi decenni del XX secolo con il progetto ENEL 2000. Attualmente, all'Amiata sono presenti cinque nuove centrali geotermiche: 4 nel Comune di Piancastagnaio ed una a Bagnore.

Inoltre, anche i fluidi endogeni a media-bassa entalpia ($T < 150^{\circ}\text{C}$), ottenuti da fonti naturali oppure dai reflui delle centrali geotermoelettriche, trovano molte utilizzazioni a scala locale. Ad esempio, oltre ai classici usi termali, sono già sfruttati da molti anni per riscaldamento di abitazioni (es. a Larderello) o di serre (floricoltura nell'area del M. Amiata), nonché per scopi zootecnici (es. itticoltura a Castelnuovo V.C.).

4. Idrogeologia

4.1 Introduzione

L'aspetto idrogeologico è fondamentale per valutare la compatibilità ambientale dello sfruttamento dei campi geotermici della Toscana meridionale. Questo soprattutto all'Amiata, il cui acquifero vulcanico fornisce acqua potabile a diversi acquedotti della Maremma, a quello di Siena e ad alcuni del Lazio settentrionale.

Negli ultimi 15-20 anni è stata segnalata una netta riduzione della portata delle sorgenti dell'Amiata. In questa situazione, primo obiettivo dello studio in programma è quello di redigere, su ampia e pubblica base di tutti i dati necessari disponibili, il bilancio idrogeologico dell'acquifero vulcanico dell'Amiata, al fine di avere un quadro proprio ed indipendente di riferimento il più possibile ampio e documentato scientificamente.

4.2 Il sistema idrogeologico di Larderello-Travale

La situazione idrogeologica dell'area geotermica di Lardello è complessa: sono presenti solo acquiferi di permeabilità medio-bassa (arenarie e sabbie) o a permeabilità medio-alta ma con affioramenti poco estesi (in corrispondenza delle rocce carbonatiche).

Il sistema geotermico di Larderello-Travale presenta una copertura praticamente impermeabile, costituita dalle argille plioceniche e dalle formazioni prevalentemente argillitiche in facies di Flysch delle Unità Liguri. Il serbatoio geotermico più superficiale è in corrispondenza del complesso carbonatico-anidritico della Falda Toscana, quello profondo nelle rocce delle Unità Toscane Metamorfiche. Il sistema di fratture è molto esteso nel serbatoio superficiale, che presenta quindi una permeabilità generalmente alta e diffusa, mentre quello profondo ha una fratturazione molto variabile e discontinua.

A Larderello-Travale il serbatoio è a vapore dominante, e lo è stato fin dall'inizio dello sfruttamento, che risale ai primi anni del XIX secolo. E' possibile che questo sia in relazione con la messa in posto del plutone granitico, più vecchia rispetto a quello dell'Amiata, per cui il serbatoio geotermico avrebbe avuto il tempo di depressurizzarsi a causa delle perdite di vapore verso l'alto, perdite testimoniate dalle manifestazioni superficiali documentate fin dall'antichità.

Una stima della ricarica locale del serbatoio geotermico è stata fatta da ENEL [72] basandosi su un modello di mescolamento: il calcolo porta a un valore fra 3.3 e 5.0 Mm³/anno. Questo

valore corrisponde a circa l'11% del vapore totale estratto. Tale valore appare più attendibile di quello (9Mm³/anno) sul quale convergevano le stime ottenute da Celati et al. (1991) [73], con tre approcci metodologici diversi

Secondo il bilancio del bacino del F. Cecina redatto da Pranzini (2004) [74], 8.5Mm³/anno d'acqua sarebbero richiamati dal bacino verso il campo geotermico. Ma si tratta di un valore ottenuto per differenza dagli altri termini del bilancio idrogeologico, la cui approssimazione è certamente alta.

Occorre anche dire che, ormai da diversi anni, il serbatoio geotermico viene ricaricato iniettando nei pozzi acqua prelevata da acquiferi superficiali. L'incidenza di questi prelievi sul bilancio idrogeologico dell'area costituisce il problema principale. Sembra comunque accertato un abbassamento generalizzato dei livelli piezometrici nelle aree circostanti quelle di sfruttamento.

4.3 Il sistema idrogeologico del M. Amiata

Sulla base degli studi geologici (vedi cap. 3) e idrogeologici finora disponibili [67, 60, 68, 69, 70], lo schema idrogeologico dell'acquifero vulcanico del Monte Amiata appare piuttosto semplice: le vulcaniti, ad elevata permeabilità per porosità primaria e per fratturazione, formano una specie di cappello appoggiato sulle Unità Liguri, composte in prevalenza da rocce poco permeabili, argilliti soprattutto. Abbiamo quindi un acquifero libero, alimentato dalle precipitazioni dirette sull'affioramento vulcanico: il coefficiente d'infiltrazione efficace $Cie = I/(P-E)$ è stato calcolato intorno al 90% da Pranzini (1992) [71].

L'acquifero si scarica in numerose sorgenti (circa 217 [66]), alcune delle quali di grossa portata: il gruppo di sorgenti di S. Fiora ha una portata media di 850L/s, e quella dell'Ermicciolo di oltre 200L/s. Le sorgenti maggiori si trovano in corrispondenza o presso il contatto vulcaniti-Unità Liguri: si tratta infatti di sorgenti per limite di permeabilità sottoposto.

Numerose sorgenti si trovano anche all'interno dell'affioramento delle vulcaniti, a quote diverse; in questo caso le emergenze sono causate dall'affioramento della superficie freatica. Attualmente, la realizzazione di tre gallerie drenanti ha alterato la situazione delle emergenze, concentrando in queste gallerie la maggiore portata e modificando anche la morfologia freatica.

La situazione idrogeologica del serbatoio geotermico appare nettamente più complessa.

Il campo geotermico dell'Amiata è ad acqua, un primo serbatoio geotermico, subito sotto le Unità Liguri, si trova in corrispondenza delle unità carbonatiche della Falda Toscana, che hanno una permeabilità per fratturazione e per processi di dissoluzione. Un secondo serbatoio geotermico si trova in corrispondenze delle zone fratturate delle filladi del basamento. Attualmente è questo serbatoio che viene più intensamente sfruttato, mentre l'acqua di condensa sarebbe iniettata nel serbatoio carbonatico.

Data questa situazione, la redazione di un bilancio idrogeologico del serbatoio geotermico è certamente più difficile, e con risultati incerti, rispetto a quella dell'acquifero vulcanico, sia perché manca una delimitazione geometrica del sistema (almeno in senso orizzontale), sia perché non è chiaro da dove provenga l'alimentazione del serbatoio geotermico. Inoltre, i dati storici sono limitati agli ultimi 40 anni circa, corrispondenti a quelli dello sfruttamento geotermico.

4.4 Programma dello studio idrogeologico

Un bilancio idrogeologico è espresso nei suoi termini naturali dalla formula:

$$P = D + E + I$$

dove

P = precipitazioni

E = Evapotraspirazione

D= Deflusso

I = infiltrazione

Il bilancio idrogeologico delle due aree Larderello-Travale e M.Amiata sarà relativo al periodo 1937-2008, saranno anche redatti bilanci relativi ad intervalli temporali minori, in modo da confrontare la situazione precedente allo sfruttamento geotermico con quella successiva. Sarà anche redatto un bilancio con i dati climatici “attuali”, cioè quelli che la linea di tendenza della serie storica indica per il 2007.

Per quanto riguarda i metodi di calcolo, i vari termini del bilancio saranno calcolati tramite la ricostruzione delle isoiete medie del periodo, utilizzando tutte le stazioni pluviometriche disponibili sia nelle aree geotermiche che nell'intorno: questo fornirà un valore più valido della P media, perché nel disegno delle isoiete sarà tenuto conto dell'altimetria e dell'orientamento dei versanti rispetto alle correnti umide.

L'evapotraspirazione sarà calcolata, oltre che con la formula di Turc, che utilizza solo la P e la T media annua, anche con quello di Thornthwaite e Mather (1957) [76], che calcola la E reale annua come somma di quelle mensili. Per il calcolo sono necessari, oltre ai dati climatici, anche i mm di acqua che i suoli possono contenere alla saturazione. Per ottenere questi, sarà utilizzata sia la Carta Geologica, da cui derivare i tipi di suolo prodotti da ogni formazione geologica, sia l'uso del suolo (dal Corine Land Cover della Regione Toscana). Questo metodo di calcolo di Er è stato già utilizzato con buoni risultati nello studio del Bacino Toscana Nord [77] e nello studio del Bacino Toscana Costa, che comprende il bilancio del bacino del F. Cecina [74].

L'infiltrazione sarà calcolata utilizzando il coefficiente d'infiltrazione efficace $Cie = I/(P-E)$. Questo metodo, che è approssimativo perché si basa su dati di letteratura relativi ad aree diverse da quella in oggetto, è l'unico possibile. Una validazione dei coefficienti utilizzati sarà fatta utilizzando le portate disponibili delle sorgenti.

Il calcolo sarà articolato tramite il bilancio di ciascuna unità areale che risulterà dall'incrocio, tramite GIS, dei diversi tematismi: isoiete, isoterme, geologia, tipi di suolo, uso del suolo, acclività.

Oltre che per il bilancio idrogeologico dell'acquifero vulcanico, questo sistema informativo potrà essere utilizzato per la costruzione del modello numerico del sistema geotermico in progetto da parte di DIPMAT.

Sulla base degli articoli e dei dati disponibili sul tema, si possono già individuare le maggiori difficoltà per la redazione dei bilanci idrogeologici in programma.

La prima discende dall'assenza assoluta di dati di deflusso dei corsi d'acqua; in particolare per quanto finora accertato, non esiste alcuna stazione di misura delle portate dei corsi d'acqua in uscita dall'area amiatina. Questo impedisce la verifica matematica del bilancio. Anche se saranno applicati metodi di calcolo indiretto dei deflussi, come si prevede di fare, questi avranno comunque un grado di approssimazione alto.

Altra difficoltà è rappresentata dalla scarsità di dati di portata delle sorgenti, e sempre in particolare per la zona Amiata. La loro misura era prevista nel “ Protocollo d’intesa per la definizione del bilancio idrico dell’acquifero dell’Amiata” del 2001 tra la Regione Toscana, il Bacino regionale Ombrone, l’Autorità di Bacino Nazionale Tevere e l’Autorità di bacino Interregionale Fiora, ma ad oggi non ci sono ancora i dati previsti.

E’ evidente che, per la valutazione dell’eventuale depauperamento della risorsa idrica, è fondamentale il confronto fra le portate attuali e quelle degli anni precedenti lo sfruttamento geotermico. Per questo, anche se il progetto MAC-GEO prevede solo l’analisi dei dati esistenti, è possibile che nel corso dello studio vengano effettuate alcune misure di portata delle sorgenti, oltre all’acquisizione, presso gli enti gestori degli acquedotti pubblici, dei valori di portata registrati.

Oltre al bilancio degli acquiferi di interesse, sarà fatto il calcolo dell’infiltrazione in un’area più ampia, per fornire al modello numerico elementi utili per valutare la ricarica dell’acquifero geotermico. Per questo obiettivo, la maggiore difficoltà è costituita dal fatto che non c’è una delimitazione delle aree di alimentazione.

4.4.1 Larderello-Travale

In quest’area la problematica idrogeologica è abbastanza semplificata, pertanto, in quest’area l’obiettivo è quello di redigere un bilancio idrogeologico dell’intera area, finalizzato a valutare l’incidenza dello sfruttamento geotermico sulle risorse idriche sfruttabili.

La metodologia sarà quella illustrata; la difficoltà principale sarà quella di delimitare l’area del bilancio, tenuto conto che, come abbiamo visto, secondo ENEL l’alimentazione del serbatoio geotermico è prevalentemente “regionale”. Tuttavia gli affioramenti carbonatici, essendo in diretta comunicazione idraulica con la successione mesozoica, rappresentano aree di ricarica del serbatoio geotermico; si tratterà di valutare qual è l’effettivo contributo di alimentazione al campo geotermico.

In questo bilancio sarà fondamentale avere da ENEL dati attendibili sulle perdite di vapore degli impianti di produzione dell’energia elettrica e sui volumi d’acqua iniettati nei pozzi.

4.4.2 Monte Amiata

La questione basilare dei rapporti tra acquifero superficiale e sue interazioni con il campo geotermico sarà preliminarmente affrontata tramite una nuova ed indipendente redazione del bilancio per l’acquifero vulcanico.

L’infiltrazione sarà confrontata con i dati disponibili sulla portata delle sorgenti in uscita dall’acquifero vulcanico e con i prelievi dai pozzi: la differenza, se sarà percentualmente rilevante, tanto da non potere essere imputata solo all’imprecisione con cui i vari termini del bilancio saranno calcolati, dovrà essere attribuita a perdite dell’acquifero vulcanico verso quello del serbatoio geotermico.

5. Geochimica

La definizione di un modello numerico in grado di descrivere in modo realistico i campi geotermici della Toscana non può prescindere dalla composizione (geo)chimica della fase liquida e della fase gassosa. Come descritto precedentemente (cfr 3.4.1), i dati di superficie

delle manifestazioni fluide (acque e gas) dei campi geotermici toscani presentano un'elevata variabilità composizionale, prevalentemente a causa di processi di natura secondaria che coinvolgono i fluidi profondi durante la loro risalita (reazioni acqua-gas-roccia) e la via di fuga lungo zone di discontinuità. A questi vanno ad sommarsi le reazioni fra i costituenti il fluido (reazioni gas-gas, gas-liquido) e i fenomeni di diluizione con gli acquiferi superficiali (scrubbing, e.g. [78, 79]). Pertanto, i valori di concentrazione delle varie specie in fase liquida e gassosa a livello del piano di campagna rappresentano la sommatoria di questi fattori i quali non possono essere correttamente valutati, inficiando la definizione della composizione originale del fluido profondo. Inoltre, anche nel caso in cui un fluido di superficie rappresenti la connessione diretta fra il reservoir profondo e l'orifizio di emissione, si deve sempre tener presente che esso è indubbiamente soggetto ad un processo di depressurizzazione che indipendentemente dall'acquisizione del dato da un pozzo geotermico o da un sistema superficiale non rappresenta comunque la composizione originale. Ricostruzioni delle condizioni chimico-fisiche profonde di un serbatoio partendo da un fluido superficiale sono state effettuate per vari sistemi (e.g. [80,81]). Tuttavia, questo implica una serie di assunzioni e semplificazioni che necessariamente conducono ad incertezze, talora inaccettabili, nella descrizione di un campo geotermico. In questo contesto sono state effettuate ricerche bibliografiche per acquisire la composizione chimica dei fluidi di superficie e di pozzo relativi ai campi geotermici di Larderello-Travale e M. Amiata. A questo si deve aggiungere il fatto che sono stati attivati contatti tramite la Regione Toscana con ENEL al fine di poter ottenere misure chimico-fisiche dei pozzi più rappresentativi dei sistemi geotermici toscani. L'acquisizione di dati da pozzo permetterà anche di valutare l'affidabilità, fornendo quindi anche una sorta di calibrazione, dei dati ricostruiti laddove non siano disponibili composizioni dirette profonde. Questo aspetto risulta essere di particolare interesse soprattutto per Larderello-Travale, mentre per i fluidi del M. Amiata è da considerare anche la possibilità di una valutazione dell'interazione del reservoir profondo con quello presente nelle vulcaniti. Risulta pertanto basilare ai fini del progetto poter disporre di dati certi sull'andamento della falda superficiale ed analisi chimiche ed isotopiche atte a verificare un potenziale "contatto" fra un reservoir profondo, caratterizzato da una componente a Na-Cl prevalente, e le acque dell'acquifero superficiale.

6. Il "Modello Concettuale" dei bacini geotermici

Per la definizione spaziale del Modello Concettuale si è tenuto conto di più fattori; il principale di questi è costituito dall'andamento spaziale della isolina del flusso di calore corrispondente a 150mW/m^2 intesa come delimitazione dei campi geotermici economicamente sfruttabili a fini energetici nei primi 10km della crosta. Il limite in profondità stabilito intorno ai 10km comprende l'orizzonte K, considerato il limite inferiore del sistema geotermico ad oggi industrialmente sfruttabile, situato generalmente ad una profondità di 8-10km ma che si riduce anche fino a 3-4 km (es. zone sud-orientali del campo geotermico di Larderello). I limiti dei box sopra descritti, laterali e in profondità, sono stati determinati inoltre dalla necessità di estendere la modellazione fino a distanze sufficienti a minimizzare gli effetti di bordo.

Per quanto riguarda il campo geotermico di Larderello-Travale, l'area presa in considerazione copre una superficie di circa 1.470km^2 , per semplicità geometrica e di modellazione 3D gli è stata data la forma di un poliedro a sei lati con dimensione massima meridiana di circa 40km e parallela di 47km per 10km di profondità (vedi Fig. 1).

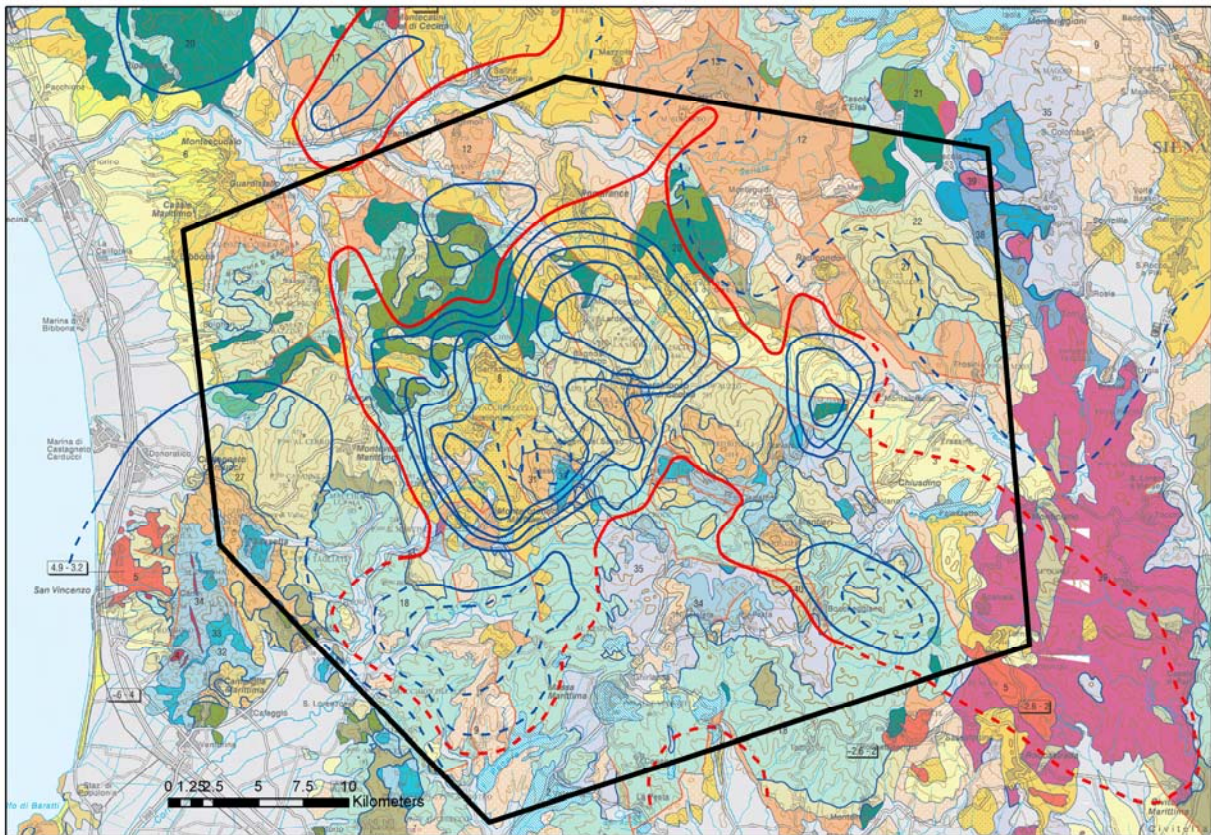


Figura 1: Area del modello concettuale di Larderello-Travale su Carta Geologica della Toscana 1:250.000 (2004). Sono inoltre rappresentate le isolinee del flusso di calore [35]; in rosso l'isolinea corrispondente a 150 mW/m^2 .

Per quanto riguarda la delimitazione dell'area di interesse per i campi geotermici del M. Amiata la delimitazione di un'area di interesse è oltremodo complessa in quanto legata a problematiche di assetto geologico regionale, di corpi magmatici effusivi e sub-effusivi, di collegamento con le aree vulcaniche tosco-laziali e di limiti di sfruttamento dei campi. L'area preliminarmente individuata è focalizzata sul corpo vulcanico del M. Amiata e sui suoi immediati dintorni. Nel prosieguo del progetto, in base ai dati che risulteranno disponibili, tale box di riferimento potrà essere meglio mirato e definito.

L'area attualmente presa in considerazione per il campo geotermico del M. Amiata ha una superficie di circa 1.610 km^2 , e la forma di un poliedro a cinque lati con dimensione massima meridiana di circa 49km e parallela di 45km e 10km di profondità (vedi Fig. 2).

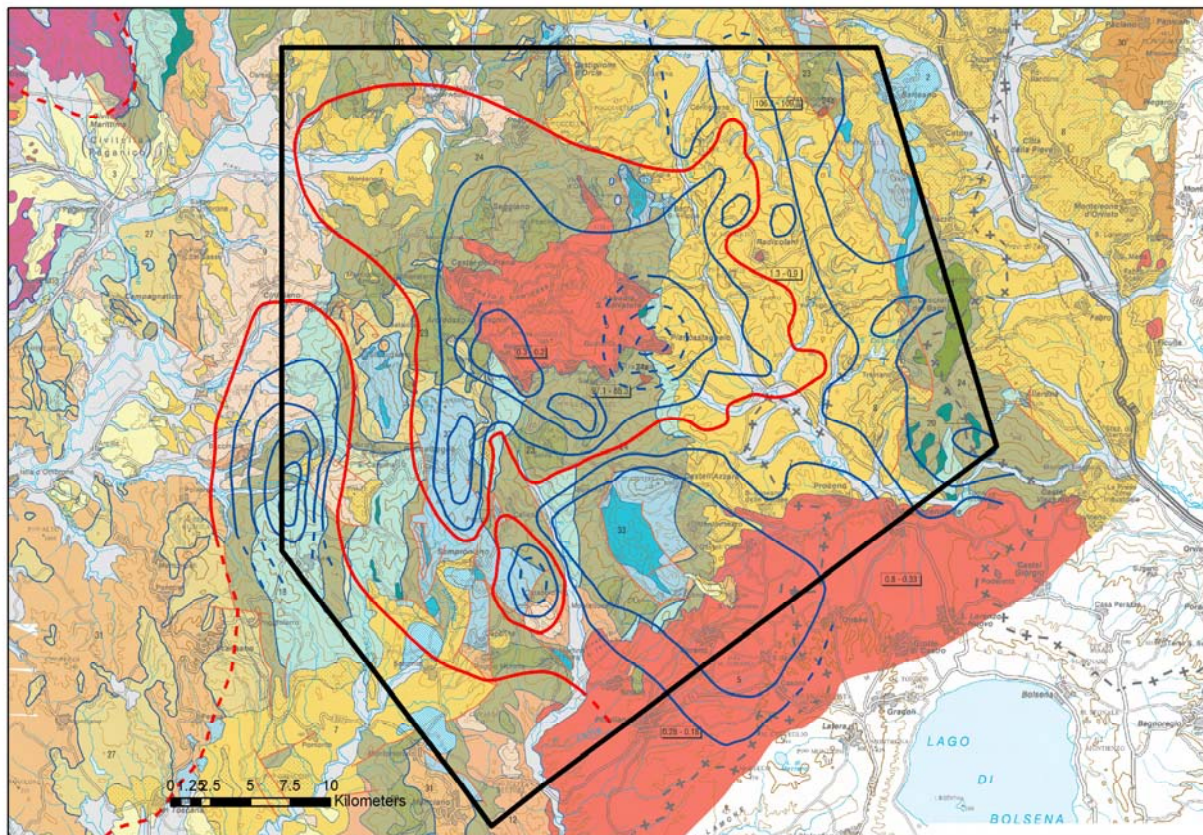


Figura 2: Area del modello concettuale del M. Amiata su Carta Geologica della Toscana 1:250.000 (2004). Sono inoltre rappresentate le isolinee del flusso di calore [35]; in rosso l'isolinea corrispondente a 150 mW/m^2 .

Il Modello Concettuale rappresenta quindi la situazione geologico-geometrica-geotermica 3D delle zone di interesse, il cui assetto in profondità è stato precedentemente descritto e qui schematizzato in Figg.3, 4.

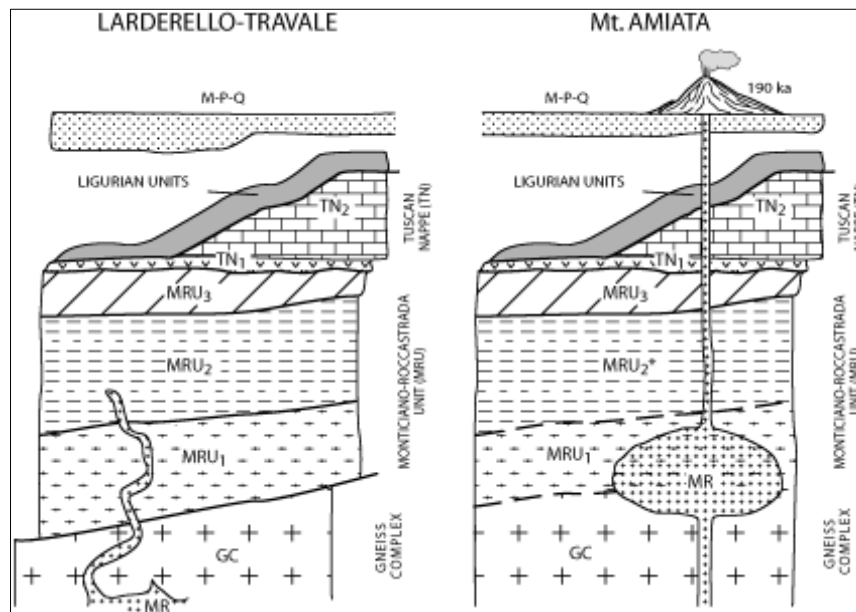


Figura 3: Unità tettono-stratigrafiche dell'area Larderello-Travale e M. Amiata, da [44]. MPQ: sedimenti del Miocene, Pliocene, Quaternario; MR: Rocce magmatiche; Falda Toscana (TN): TN2: sequenza Retico-Miocene Inferiore, TN1: evaporiti, Triassico Superiore (Formazione di Burano); Unità di Monticchio-Roccastrada (MRU): MRU3: Gruppo del Verrucano, Triassico, MRU2: Complesso Filladico-Quarzitico, Paleozoico, MRU1: Complesso dei Micascisti; GC: Unità degli Gneiss, Paleozoico.

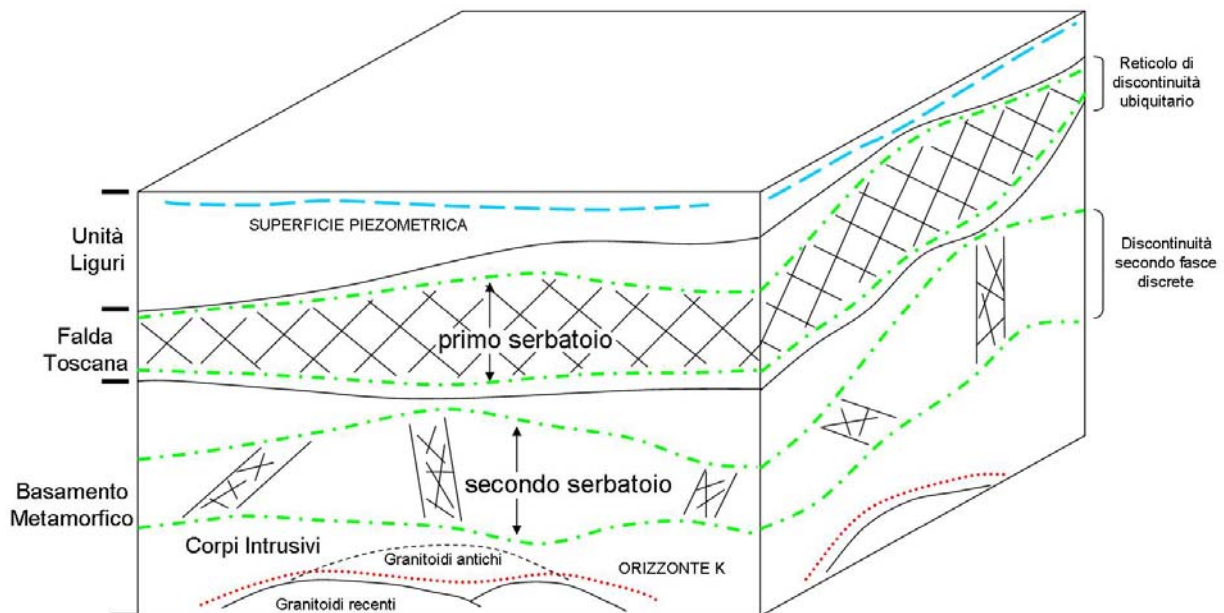


Figura 4: Modello concettuale esemplificativo dei bacini geotermici

Nel prosieguo del progetto si passera dall'attuale Modello Concettuale ai due specifici Modelli Geometrici inserendo all'interno di questi due box tridimensionali tutte quei dati geologici e geotermici utili ai fini del progetto per modellizzare i due bacini geotermici.

In particolare è ritenuto indispensabile potere avere in disponibilità dalla Regione Toscana, e tramite di essa da ENEL ed altri Enti, quei dati che permettono di rendere più accurata possibile la ricostruzione delle principali superfici di interesse; queste sono essenzialmente:

- la base delle Vulcaniti del M. Amiata
- la base delle Unità Liguri (base della copertura impermeabile del serbatoio)
- il tetto della Falda Toscana
- il tetto e la base del primo serbatoio geotermico
- il tetto del basamento metamorfico
- il tetto del secondo serbatoio geotermico
- l'Orizzonte K.

Riferimenti bibliografici

- [1] Burgassi P.D., Cataldi R. & Donati C. (1995). Scientific investigations and technological development in the Larderello region from XVI through XIX Centuries. In. "Proceedings of the World Geothermal Congress, Florence (Italy)", 18-31 May 1995, Vol. I: 433-440.
- [2] Durand-Delga M., Pandeli E. & Bertini G. (2001). Le champ géothermique de Larderello (Toscane, Italie): situation géologique, utilisations industrielles, rôle de la famille de Larderello. *Géologie Alpine*, 77:9-21.
- [3] Sestini G. Ed. (1970). Development of the Northern Apennines geosyncline. *Sedim. Geol.*, 4:205-649.
- [4] Boccaletti M., Coli M., Decandia F.A., Giannini E. & Lazzarotto A. (1980). Evoluzione dell'Appennino Settentrionale secondo un nuovo modello strutturale. *Mem. Soc. Geol. It.*, 21:359-373.
- [5] Carmignani L. & Kligfield R. (1990). Crustal extension in the northern Apennines: the transition from compression to extension in the Alpi Apuane core complex. *Tectonics*, 9:1275-1303.
- [6] Jolivet L., Faccenna C., Goffè B., Mattei M., Rossetti F., Brunet F., Storti F., Funicello R., Cadet J.P., D'Agostino N. & Parra T. (1998). Midcrustal shear zones in postorogenic extension: Example from the Northern Tyrrhenian Sea. *Jour. Geophys. Res.*, 103:123-160.
- [7] Fazzuoli M., Pandeli E. & Sani F. (1994). Considerations on the sedimentary and structural evolution of the Tuscan Domain since Early Liassic to Tortonian. *Mem. Soc. Geol. It.*, 48:31-50.
- [8] Bertini G., Cameli G.M., Costantini A., Decandia F.A., Dini I., Elter F.M., Lazzarotto A., Liotta D., Pandeli E. & Sandrelli F. (1994). Structural features of southern Tuscany along the Monti di Campiglia-Rapolano Terme cross-section. *Mem Soc. Geol. It.*, 48:51-59.
- [9] Principi G. & Treves B. (1984). Il sistema Corso-Appenninico come prisma di accrezione. Riflessi sul problema generale del limite Alpi-Appennini. *Mem. Soc. Geol. It.*, 28:549-576.
- [10] Doglioni C., Mongelli F. & Pialli P. (1998). Boudinage of the Alpine Belt in the Apenninic back-arc. *Mem. Soc. Geol. It.*, 52:457-468.
- [11] La Vecchia G. (1988). The Tyrrhenian-Apennines system: structural setting and seismotectogenesis. *Tectonophysics*, 147:263-296.
- [12] Bertini G., Cameli G.M., Costantini A., Decandia F.A., Di Filippo M., Dini I., Elter F.M., Lazzarotto A., Liotta D., Pandeli E., Sandrelli F. & Toro B. (1991). Struttura geologica fra i Monti di Campiglia e Rapolano Terme (Toscana Meridionale): stato attuale delle conoscenze e problematiche. *Studi Geologici Camerti*, Vol. Spec. 1991(1):155-178.
- [13] Keller J.V.A., Minelli G. & Pialli G. (1994). Anatomy of late orogenic extension: the Northern Apennines case. *Tectonophysics*, 238:275-294.
- [14] Boccaletti M., Coli M., Eva C., Ferrari G., Giglia G., Lazzarotto A., Merlanti F., Nicolich R., Papani G. & Postpischl D. (1985). Considerations on the seismo-tectonics of the Northern Apennines. *Tectonophysics*, 117:7-38.
- [15] Morelli C. (1998). Lithospheric structure and geodynamics of the Italian peninsula derived from geophysical data: a review. *Mem. Soc. Geol. It.*, 52:113-122.
- [16] Carmignani L., Decandia F.A., Disperati L., Fantozzi P.L., Lazzarotto A., Liotta D. & Oggiano G. (1995). Relationships between the Tertiary structural evolution of the Sardinia-Corsica-Provençal Domain and the Northern Apennines. *Terra Nova*, 7:128-137.

-
- [17] Bartole R. (1995). The North Tyrrhenian-Northern Apennines post-collisional system: constraints for a geodynamic model. *Terra Nova*, 7:7-30.
- [18] Martini I.P. & Sagri M. (1993). Tectono-sedimentary characteristics of Late Miocene-Quaternary extensional basins of the Northern Apennines, Italy. *Earth Sci. Rev.*, 34:197-233.
- [19] Bossio A., Costantini A., Lazzarotto A., Liotta D., Mazzanti R., Mazzei R., Salvatorini G., Sandrelli F. (1993). Rassegna delle conoscenze sulla stratigrafia del neoautoctono toscano. *Mem. Soc. Geol. It.*, 49:17-98.
- [20] Mongelli F. & Zito G. (1991). Flusso di calore nella regione toscana. *St. Geol. Camerti*, Vol. Spec. CROP 03, 1991(1):91-98.
- [21] Mongelli F., Palumbo F., Puxeddu M., Villa I.M. & Zito G. (1998). Interpretation of the geothermal anomaly of Larderello, Italy. *Mem. Soc. Geol. It.*, 52:305-318.
- [22] Serri G., Innocenti F. & Manetti P. (1993). Geochemical and petrological evidence of the subduction of delaminated Adriatic continental lithosphere in the genesis of the Neogene-Quaternary magmatism of central Italy. *Tectonophysics*, 223:117-147.
- [23] Elter P., Giglia G., Tongiorgi M. & Trevisan L. (1975). Tensional and compressional areas in the recent (Tortonian to present) evolution of the Northern Apennines. *Boll. Geofis. Teor. Appl.*, 42:3-18.
- [24] Tanelli G. (1983). Mineralizzazioni metallifere e minerogenesi della Toscana. *Mem. Soc. Geol. It.*, 25:91-109.
- [25] Cameli G. M., Dini I. & Liotta D. (1998). Brittle/ductile boundary from seismic reflection lines of southern Tuscany (Northern Apennines, Italy). *Mem. Soc. Geol. It.*, 52:153-163.
- [26] Cameli G. M., Dini I. & Liotta D. (1993). Upper crustal structure of the Larderello geothermal field as a feature of post collisional extensional tectonics (Southern Tuscany, Italy). *Tectonophysics*, 224:413-423.
- [27] Brogi A., Lazzarotto A., Liotta D. & Ranalli G. (2003). Extensional shear zone as imaged by reflection seismic lines: the Larderello geothermal field (central Italy). *Tectonophysics*, 363:127-139.
- [28] Batini F., Bertini G., Gianelli G., Pandeli E. & Puxeddu M. (1983). Deep structure of the Larderello field: contribution from recent geophysical and geological data. *Mem. Soc. Geol. It.*, 25:219-235.
- [29] Bertini G., Casini M., Gianelli G. & Pandeli E. (2006). Geological structure of a long-living geothermal system, Larderello, Italy. *Terra Nova*, 18:163-169.
- [30] Burgassi P.D., Decandia F.A. & Lazzarotto A. (1983). Elementi di stratigrafia e paleogeografia nelle Colline Metallifere (Toscana) dal Trias al Quaternario. *Mem. Soc. Geol. It.*, 25:27-50.
- [31] Elter F.M. & Pandeli E. (1990). Alpine and Hercynian Orogenic phases in the Basement rocks of the Northern Apennines (Larderello Geothermal field, Southern Tuscany, Italy). *Eclogae Geologicae Helvetiae*, 83(2):241-264.
- [32] Elter F.M. & Pandeli E. (1996). Structural setting of the Paleozoic crystalline basement of the Northern Apennines (Italy). In: O. Oncken & C. Janssen (Eds.)- Proceedings of the Eleventh International Conference on Basement Tectonics "Basement Tectonics 11-Europe and other regions" held in Potsdam, Germany, July 1994-Kluwer Academic Publishers Dordrecht/Boston/London: 79-90.
- [33] Pandeli E., Bertini G. & Castellucci P. (1991). The Tectonic Wedges Complex of the Larderello area (Southern Tuscany - Italy). *Boll. Soc. Geol. Ital.*, 110:621-629.
- [34] Villa I. & Puxeddu M. (1994). Geochronology of the Larderello geothermal field: new data and the "closure temperature" issue. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 315:415-426.
-

-
- [35] Baldi P., Bellani S., Ceccarelli A., Fiordelisi A., Squarci P. & Taffi L. (1994). Correlazioni tra anomalie termiche ed altri elementi geofisici e strutturali della Toscana meridionale. *Studi Geologici Camerti*, Vol. Spec. 1994(1):139-149.
- [36] Pasquaré G., Chiesa S., Vezzoli L. & Zanchi A. (1983). Evoluzione paleogeografica e strutturale di parte della Toscana meridionale a partire dal Miocene superiore. *Mem. Soc. Geol. It.*, 25:147-157.
- [37] Ambrosetti P., Carbone M.G., Conti M.A., Costantini A., Esu D., Gandin A., Girotti O., Lazzarotto A., Mazzanti R., Nicosia V., Parisi G. & Sandrelli F. (1978). Evoluzione paleogeografica e tettonica nei bacini Tosco-Umbro-Laziali nel Pliocene inferiore. *Mem. Soc. Geol. It.*, 19:573-580.
- [38] Damiani A.V., Gandin A. & Pannuzzi L. (1980). Il Bacino dell'Ombrone-Orcia nel quadro dell'evoluzione paleogeografica e tettonica della Toscana meridionale. *Mem. Soc. Geol. It.*, 21:281-287.
- [39] Damiani A.V., Gandin A. & Pannuzzi L. (1980). Il bacino lacustre neogenico della Velona. *Mem. Soc. Geol. It.*, 21:273-279.
- [40] Gianelli G., Puxeddu M., Batini F., Bertini G., Dini I., Pandeli E. & Nicolich R. (1988). Geological model of a young volcano-plutonic system: the geothermal region of Monte Amiata (Tuscany, Italy). *Geothermics*, 17:719-734.
- [41] Pandeli E., Gianelli G. & Morelli M. (2005). The crystalline units of the middle-upper crust of the Larderello geothermal region (southern Tuscany, Italy): new data for their classification and tectono-metamorphic evolution. *Boll. Soc. Geol. It. (Special Issue)*, 3:139-155.
- [42] Bigazzi G., Bonadonna F.P., Ghezzi C., Giuliani O., Radicati di Brozolo F. & Rita F. (1981). Geochronological studies of the Monte Amiata lavas (Central Italy). *Bull. Volcanol.*, 44:455-465.
- [43] Van Bergen M.J. (1983). Poliphase metamorphic sedimentary xenoliths from Mt. Amiata volcanics (Central Italy); evidence for a partially disrupted contact aureole. *Geol. Rundsch.*, 72:637-662.
- [44] Batini F., Brogi A., Lazzarotto A., Liotta D. & Pandeli E. (2003). Geological features of the Larderello-Travale and Mt. Amiata geothermal areas (southern Tuscany, Italy). *Episodes*, 26:239-244.
- [45] D'Amore F., Celati R., Ferrara G. & Panichi C. (1977). Secondary changes in the chemical and isotopic composition of the geothermal fluids in Larderello field. *Geothermics*, 5:153-163.
- [46] D'Amore F., Celati R., Calore C. & Bertrami R. (1983). Effect of water recharge on gas composition at Larderello. Stanford Geothermal Workshop, Stanford, 12-19 November, 1983, 221-229.
- [47] D'Amore F. & Pruess K. (1986). Correlations between steam saturation, fluid composition and well decline in vapor-dominated reservoirs. *Geothermics*, 15:167-183.
- [48] D'Amore F. & Truesdell A. H. (1979). Models for steam chemistry at Larderello and The Geysers. Proceedings of the 5th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford, CA, 283-297.
- [49] Truesdell A.H., Haizlip J.R., Armannsson H. & D'Amore F. (1989). Origin and transport of chloride in superheated geothermal steam. *Geothermics*, 18:295-304.
- [50] Minissale A. (1991). The Larderello geothermal field: a review. *Earth Sci. Rev.*, 31:133-151.
-

-
- [51] Duchi V., Minissale A. & Manganelli M. (1992). Chemical composition of natural deep and shallow hydrothermal fluids in the Larderello geothermal field. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 49:313-328.
- [52] Panichi C., Celati R., Noto P., Squarci P., Taffi L. & Tongiorgi E. (1974). Oxygen and Hydrogen Isotope Studies of the Larderello (Italy) Geothermal System. In: *Isotope Techniques in Groundwater Hydrology*, 1974. IAEA, Vienna, Vol. 2:3-28.
- [53] Duchi V., Minissale A. & Rossi R. (1986). Chemistry of thermal springs in the Larderello-Travale geothermal region, southern Tuscany, Italy. *Appl. Geochem.*, 1:659-667.
- [54] Ceccarelli A., Celati R., Grassi S., Minissale A. & Ridolfi A. (1987). The southern boundary of Larderello geothermal field. *Geothermics*, 16:505-515.
- [55] Gianelli G. & Calore C. (1996). Models for the origin of carbon dioxide in the Larderello geothermal field. *Boll. Soc. Geol. It.*, 115:75-84.
- [56] Manzella A., Ruggieri G., Gianelli G. & Puxeddu M. (1998). Plutonic-geothermal system of southern Tuscany: a review of the crustal models. *Mem. Soc. Geol. It.*, 52:283-294.
- [57] Bertini G., Gianelli G., Pandeli E. & Puxeddu M. (1985). Distribution of hydrothermal minerals in the Larderello-Travale and Mt. Amiata geothermal fields (Italy). In: *Transactions of the 1985 International Symposium on Geothermal Energy held in Kailua-Kona (Hawaii)*, 26-30 August 1985. Geothermal Resources Council, Davis (USA), Vol. 9, Part I: 261-266.
- [58] Pandeli E., Gianelli G., Puxeddu M. & Elter F.M. (1994). The Paleozoic basement of the Northern Apennines: stratigraphy, tectono-metamorphic evolution and Alpine hydrothermal processes. *Mem. Soc. Geol. It.*, 48:627-654.
- [59] Barelli A., Cappetti G. & Stefani G. (1995). Results of deep drilling in the Larderello-Travale/Radicondoli geothermal area. *Proc. of World Geothermal Congress*, Vol. 2, pp. 1275-1278.
- [60] Calamai A., Cataldi R., Squarci P., Taffi L. (1970). Geology, Geophysics and Hydrogeology of the Monte Amiata Geothermal Fields. *Geothermics*, 1, 150 pp.
- [61] Ruggieri G., Giolito C., Gianelli G., Manzella A. & Boiron M.C. (2004). Application of fluid inclusions to the study of Bagnore geothermal field (Tuscany, Italy). *Geothermics*, 33:675-692
- [62] Burgassi R. & Burgassi P.D. (1981). I soffioni boraciferi della Toscana e le originali industrie a cui hanno dato luogo. *L'Industria Mineraria*, 2:13-23.
- [63] Burgassi P.D. (1983). Energia geotermica nelle Colline Metallifere. *Mem. Soc. Geol. It.*, 25:135-140.
- [64] Bianchi M.C., Burgassi A. & Burgassi P.D. (1995). Francesco De Larderel: a critical analysis of a manager by the "Regolamento Generale dello Stabilimento dell' Acido Boracico". In: "Proceedings of the World Geothermal Congress, Florence (Italy)", 18-31 May 1995, Vol. I: 441-443.
- [65] Delcroix C., Brown K., Borgia A., Vercellino A., Grieco G. & Moratti G. (2006). *Rilievo geostrutturale preliminare dell'apparato vulcanico del Monte Amiata*. Convenzione fra Regione Toscana e EDRA, 46 pp.
- [66] Università di Siena (2008). *Studio geostrutturale, idrogeologico e geochimico ambientale dell'area amiatina*. Regione Toscana, 380 pp.
- [67] Barazzuoli P. & Salleolini M. (1994). Modelli di valutazione della risorsa idrica del M. Amiata (Toscana meridionale). *Quaderni di Geologia Applicata*, Pitagora Ed., Bologna, 171-185.
- [68] Celico P., Gaudenti E. & Saraca G. (1988). Lineamenti idrogeologici del bacino del Fiora (Toscana-Lazio). *Boll. Serv. Geol. Appl. Napoli*, 12:1-34.
-

-
- [69] Manzella A. (2006). *Convenzione tra la Regione Toscana e l'Istituto di Geoscienze e Georisorse del CNR per la realizzazione della campagna geofisica triennale tramite elettromagnetismo relativa all'acquifero dell'edificio vulcanico del Monte Amiata*. Regione Toscana, 56 pp..
- [70] Rappuoli D. (1990). *L'acquifero del Monte Amiata: criteri di valutazione della risorsa idrica rinnovabile*. Tesi di laurea inedita, Dip. di Scienze della Terra, Università di Siena, a.a. 1990-1991.
- [71] Pranzini G. (1992). Distribuzione e portata delle sorgenti in alcune formazioni geologiche dell'Appennino Settentrionale. Atti del Convegno "Ricerca e Protezione delle Risorse Idriche Sotterranee delle Aree Montuose". Brescia, 24-25 ottobre 1991, 3-36.
- [72] ENEL (2008). *Valutazione delle eventuali interazioni tra sistema geotermico di Larderello-Travale e bacini idrogeologici contigui*. Rapporto inedito, 19 pp.
- [73] Celati R., Cappetti G., Calore C., Grassi S. & D'Amore F. (1991). Water recharge in Larderello geothermal field. *Geothermics*, 20(3):119-133.
- [74] Pranzini G. (2004). *Studio idrogeologico della fascia costiera livornese e del bacino del Fiume Cecina*. Relazione per l'Autorità di Bacino Toscana Costa, Regione Toscana, 174 pp..
- [75] Turc L. (1954). *Le bilan d'eau des sols: relation entre les précipitations, l'évaporation et l'écoulement*. La Houille blanche, 3 journées de l'hydraulique de la Société Hydrotechnique de France, Paris, 36-44.
- [76] Thornthwaite C.W. & Mater J.R. (1957). Instruction and Tables for computing potential evapotranspiration and water balance. *Public. Climatology*, 10:185-311.
- [77] Pranzini G. (2004). *Studio idrogeologico del Bacino Toscana Nord*. Relazione per l'Autorità di Bacino Toscana Nord, Regione Toscana, 225 pp..
- [78] Symonds R.B., Gerlach T.M. & Reed M.H. (2001). Magmatic gas scrubbing: implications for volcano monitoring. *J. Volcanol. Geochim. Res.*, 108:303-341.
- [79] Tassi F., Vaselli O., Capaccioni B., Montegrossi G., Barahona F. & Caprai A. (2007). Scrubbing process and chemical equilibria controlling the composition of light hydrocarbons in natural gas discharges. An example from the geothermal fields of El Salvador. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 8 (5), Q05008, doi: 10.1029/GC001487.
- [80] Marini L., Yock, Fung A. & Sanchez E. (2003). Use of reaction path modeling to identify the processes governing the generation of neutral Na-Cl and acidic Na-Cl-SO₄ deep geothermal liquids at Miravalles geothermal system, Costa Rica. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 128:363-387.
- [81] Cantucci B., Montegrossi G., Vaselli O., Tassi F., Quattrocchi F. & Perkins E. H. (2009). Geochemical modeling of CO₂ storage in saline reservoirs: the Weyburn Project (Canada) case study. *Chem. Geol.*, in press.
-