

ORIGINI E PROSPETTIVE DI RICERCA DELLE ACQUE TERMALI DI MONTECATINI TERME

ALCUNI RISULTATI DEGLI STUDI DI DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE DELLA TERRA XXXV ciclo – 2019/2023
Università degli studi di Firenze

Dott. Geol. MARCO DE MARTIN MAZZALON

Tutor Prof. Enrico Pandeli – UNIFI

Cotutor Prof. Orlando Vaselli – IGG CNR

Cotutor Dott.ssa Manela Scaramuzzino

Foto interno dello Stabilimento Tettuccio

L’Amministrazione Comunale è molto lieta di presentare questa pubblicazione sulle acque termali di Montecatini Terme.

L’Amministrazione ha finanziato la ricerca attraverso i fondi Legge 20 febbraio 2006, n. 77 "Misure speciali di tutela e fruizione dei siti e degli elementi italiani di interesse culturale, paesaggistico e ambientale, inseriti nella lista del patrimonio mondiale, posti sotto la tutela dell'UNESCO".

Lo studio rappresenta un significativo passo in avanti sulla conoscenza delle nostre acque e costituisce uno strumento decisivo per la salvaguardia del patrimonio termale e lo sviluppo delle sue risorse nei prossimi anni.

Sono molto grato al Dott. Marco De Martin Mazzalon per aver svolto questa importante ricerca e desidero ringraziare tutti coloro che hanno contribuito a realizzare questa pubblicazione.

Luca Baroncini

Sindaco di Montecatini Terme

A cura di:



Dott. Geol. Marco De Martin Mazzalon



Prof. Enrico Pandeli DST-UNIFI (Responsabile scientifico)

Hanno contribuito al testo:

Prove di portata sulle Sorgenti Leopoldine
- *Geol. Simone Fiaschi – Idrogeo service srl*

Rilevamento ed analisi dei depositi di Travertino
- *Prof. Enrico Capezzuoli – DST UNIFI*

Analisi idrogeochimiche e isotopiche
- *Prof. Orlando Vaselli – IGG CNR*
- *Dott. Francesco Capecchiacci – IGG CNR*
- *Dott.ssa Barbara Nisi – IGG CNR*

Aspetti normativi e sanitari
- *Dott.ssa Manela Scaramuzzino – ex Direttore Sanitario Terme di Montecatini*

Si ringrazia per la collaborazione anche:

Rilevamento geologico
- *Prof. Mauro Papini – DST UNIFI*

Assistenza cartografica e raccolta dati
- *Geol. Rosa Nencini*
- *Geol. Leonardo Salvi – Geologia&Ambiente snc*
- *Geol. Gabriele Boschi - Idrogeo service srl*

Monitoraggio con sonde di registrazione
- *Geol. Marco Nannucci – Regione Toscana*

Assistenza progettuale ed amministrativa
- *Dott.ssa Rafaela Verdicchio*
- *Arch. Fabio Ciliberti*
- *Clara Lazzeretti*

Assistenza logistica
- *Ing. Gino Lenzi*

Si ringrazia inoltre tutto il personale delle Terme per la cortesia e disponibilità

INDICE

1. INTRODUZIONE.....3

2. INQUADRAMENTO GEOLOGICO REGIONALE E DEI NUCLEI CARBONATICI DELLA VALDINIEVOLE.....6

3. GEOLOGIA DELL'AREA DELLA VALDINIEVOLE.....14

4. GEOLOGIA DI MONTECATINI TERME.....16

4.1 Stratigrafia.....16

4.2 Tettonica.....26

5. I TRAVERTINI DELLA VALDINIEVOLE.....31

6. IL CARSISMO NELL'AREA TERMALE DI MONTECATINI.....41

7. ATTIVITA' ESTRATTIVE.....44

8. INQUADRAMENTO DEL SISTEMA IDROTERMALE.....46

8.1 Pozzi e sorgenti termali di Montecatini Terme.....46

8.2 Gli studi idrogeologici precedenti.....48

9. GLI STUDI IDROGEOLOGICI EFFETTUATI.....56

9.1 Le Prove di portata sulle Sorgenti Leopoldine.....56

9.2 Il Monitoraggio delle sorgenti termali.....59

9.3 Le analisi idrogeochimiche e isotopiche.....72

10. IPOTESI PER UN NUOVO MODELLO GEOLOGICO-IDROTERMALE..91

10.1 Le ipotesi precedenti.....91

10.2 Ipotesi di un nuovo modello geologico-idrotermale di Montecatini 96

1. INTRODUZIONE

Le acque termali di Montecatini sono state impiegate probabilmente già in epoca romana trattandosi di acque di origine artesiana e quindi con emergenze naturali attive da molti secoli. Sono usate per la terapia idropinica, ovvero per le malattie del ricambio, dell'apparato digerente, del fegato e delle malattie biliari.

Nel XVIII secolo il Granduca di Toscana, Pietro Leopoldo, dette vita alla vera e propria città dei Bagni, con la canalizzazione delle acque termali e la costruzione degli stabilimenti termali del Bagno Regio (1773), Leopoldine (1775) e Tettuccio (1779). Le acque di Montecatini Terme sono oggi classificate salso-solfato-alcalino-terrose con un carico salino da circa 4 g/l fino ai 18 g/l e sono per lo più ipotermali. Solo l'acqua Leopoldina andrebbe classificata come acqua termale in relazione alla sua temperatura maggiore di 30 °C.

A Montecatini Terme, agli inizi della coltivazione delle sue acque termominerali, le attività termali non erano regolamentate da leggi nazionali, sia dal punto di vista sia estrattivo che igienico sanitario. Con il finire dell'ottocento e gli inizi del novecento le attività termali a Montecatini si svilupparono molto rapidamente e furono costruiti molti alberghi. Data la relativa facilità di reperire acqua termale dai sedimenti alluvionali a modesta profondità, la maggior parte degli alberghi si dotò di pozzi ed iniziarono a fornire cure termali internamente alle strutture ricettive. La situazione divenne talmente ingestibile da obbligare l'Amministrazione del Patrimonio Demaniale dello Stato a promuovere una Legge Speciale (n° 702/1913) che ne desse un ordine. I vincoli erano tutti finalizzati a tutelare le acque termali, per cui tutti gli interventi che potevano riguardare il sottosuolo erano proibiti o fortemente limitati. Per questi motivi le conoscenze del sottosuolo e delle acque di Montecatini furono quindi molto limitate, fin dall'inizio del suo sfruttamento, proprio dai vincoli di tutela imposti.

Infatti, fino agli inizi degli anni '50 gli studi furono decisamente pochi, ad es. Canavari (1924) definì una portata estraibile di 24 l/s per le sorgenti Leopoldine. Successivamente, i lavori di Trevisan (1951, 1954) e di Carobbi & Cipriani (1954) furono

fondamentali per le conoscenze del bacino idrogeologico montecatinese.

In particolare, Carobbi & Cipriani (1954) analizzarono i componenti minori (Pb, Ni, Co, Cr) delle acque di Montecatini e conclusero che esse fossero il prodotto della diluizione delle acque marine connate (ovvero fossili che erano state intrappolate nei sedimenti al momento della loro deposizione), prese in carico dal flusso termale in risalita, con acque vadose presenti nei sedimenti superficiali, circolanti oltre che nei calcari o nelle arenarie del substrato.

Intorno agli anni '50, furono poste le basi della moderna interpretazione del circuito idrogeologico delle acque di Montecatini, con i lavori di Trevisan (1954), Coradossi e Martini (1965), Brandi *et al.* (1967).

A questo proposito, venne individuata l'area di alimentazione del circuito termale nei rilievi alle spalle di Montecatini ove affiorano rocce calcaree e silicee fratturate e quindi permeabili della Falda Toscana, mentre in gran parte del territorio collinare sono presenti terreni poco permeabili come Scaglia e Macigno (laddove non presenta importanti fratturazioni), nonché quelli prevalentemente argillosi delle Unità Liguri.

Di fondamentale importanza risultava, quindi, la comprensione dell'assetto tettonico dell'area collinare, con particolare attenzione al nucleo calcareo di Montecatini e di quello limitrofo di Monsummano. Brandi *et al.* (1967) associarono i due nuclei calcarei, al fianco normale di una piega rovesciata correlabile a scala regionale con l'analoga struttura del nucleo carbonatico della Val di Lima, entrambe appartenenti al cosiddetto "Fronte della Falda Toscana" (cfr. Dallan Nardi & Nardi, 1974) .

Gli affioramenti dei nuclei calcarei di Montecatini si presentavano inoltre dislocati da sistemi di faglie dirette che gli stessi Autori legarono ai movimenti distensivi successivi al piegamento e alla messa in posto delle Unità Liguri sulla Falda Toscana. Proprio queste strutture fragili avrebbero favorito l'infiltrazione in profondità e la successiva risalita dei fluidi termali. In base a questo, Brandi *et al.* (1967) proposero uno schema di circolazione delle acque che prevedeva una diversa diluizione per le diverse sorgenti a partire da un'unica acqua madre "profonda". Fazzuoli & Maestrelli Manetti (1973) fornirono poi un importante contributo alle conoscenze geologiche

delle aree termali della Valdinievole.

Successivamente, Malesani & Nolledi (2005) misero in risalto la possibile interferenza tra sorgenti vicine (Rinfresco e Giulia) suggerendo un'intensificazione delle indagini idrogeologiche per stabilire in dettaglio la circolazione sotterranea.

Fu quindi realizzato uno studio dal CNR-IGG (Grassi *et al.*, 2011) sui sistemi termali di Montecatini e Monsummano. Tra i tanti aspetti geologici approfonditi nello studio, si ipotizzò anche la presenza delle Unità Toscane Metamorfiche (Basamento Metamorfico) subito al di sotto della Falda Toscana a profondità localmente anche inferiori a 1000 m in base all'interpretazione di dati geofisici, essenzialmente gravimetrici. Inoltre, questi Autori sottolinearono che proprio all'incrocio dei diversi sistemi di faglie dirette erano localizzate le principali manifestazioni termali. Gli autori, identificarono una discontinuità tettonica principale, con orientazione antiappenninica, localizzata in corrispondenza della valle del Torrente Nievole lungo la quale si trova un affioramento di travertino presso di Ponte di Serravalle. In base ai dati geologici e geochimici, essi ritennero che i sistemi termali di Montecatini e Monsummano fossero separati proprio a causa del lineamento della Valdinievole.

Lo studio del CNR escluse inoltre l'alimentazione del sistema termale di Montecatini da parte del bacino idrografico del T. Lima, come era stato invece ipotizzato da Trevisan (1951-1954) e da Brandi *et al.* (1967).

Infine, Grassi *et al.* (2011) definirono, in base agli isotopi dell'ossigeno, che le quote medie di alimentazione del sistema termale di Montecatini potevano essere tra 150 e 500 m s.l.m. ed un ampio spazio temporale dei tempi di infiltrazione (da 50 sino a 90 anni), calcolati con il metodo del trizio, necessari all'acqua meteorica per raggiungere il serbatoio in profondità.

Capecchiacci *et al.* (2015) produssero, infine, uno studio geochimico aggiornato del sistema termale di Montecatini, analizzando anche gli isotopi dell'ossigeno, idrogeno, carbonio e zolfo. Nello studio, si ipotizzò, attraverso applicazioni geotermometriche, una temperatura del serbatoio ≥80-95 °C e con pressione CO_2 ~ 0.5 bar,

ubicandolo nelle rocce evaporitiche triassiche della Falda Toscana (Anidriti di Burano) ad una profondità di oltre 2000 m.

Nonostante gli studi effettuati erano rimaste comunque aperte diverse problematiche inerenti sia il modello geologico-idrogeologico di Montecatini che i suoi rapporti con le aree limitrofe in cui sono fra l'altro presenti altre importanti fenomenologie termali (es. l'area termale di Monsummano Terme). Inoltre, risultavano ancora da chiarire la reale estensione e la dinamica del circuito termale di Montecatini, nonché le possibili interferenze tra le diverse sorgenti durante la loro presente e futura coltivazione per il mantenimento della risorsa.

In questi ultimi anni il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Firenze nell'ambito della Tesi di Dottorato del Dr. Marco De Martin Mazzalon ha condotto un nuovo dettagliato studio geologico, idrogeologico e geochimico dell'area termale i risultati del quale sono esposti in parte nella presente pubblicazione e che hanno portato a definire un nuovo modello per la struttura geologica e per l'origine e circolazione delle acque, evidenziando locali incompatibilità per la coltivazione contemporanea di tutte le sorgenti termominerali.

2. INQUADRAMENTO GEOLOGICO REGIONALE E DEI NUCLEI CARBONATICI DELLA VALDINIEVOLE

L'attuale configurazione geologica del territorio in esame rappresenta la fase finale di un complesso processo di trasformazione di vari e vasti ambienti geologici che hanno nel tempo subito una lenta e profonda modificazione. L'area in studio è parte dell'Appennino settentrionale che rappresenta per i geologi una catena orogenica di recente costituzione. Infatti, le sue più importanti fasi di strutturazione e di sollevamento sono occorse negli ultimi 35 milioni di anni (Vai & Martini, 2001 con bibliografia). L'edificio geologico appenninico, assieme alle Alpi, fa parte di quell'impor-

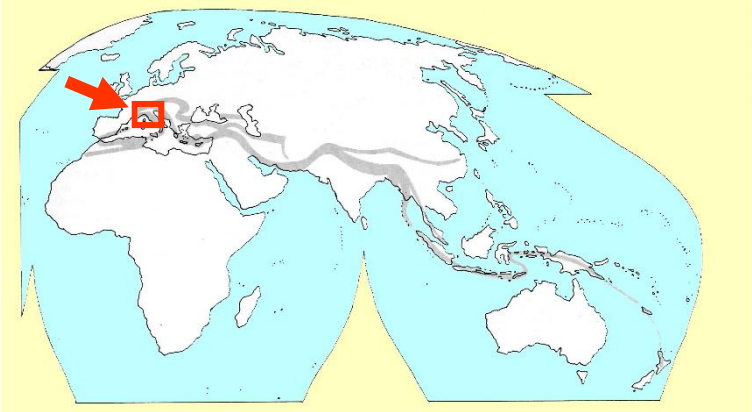


Fig. 1 – La catena orogenica alpino-himalayana (in grigio). Il riquadro rosso indica l'Appennino settentrionale.

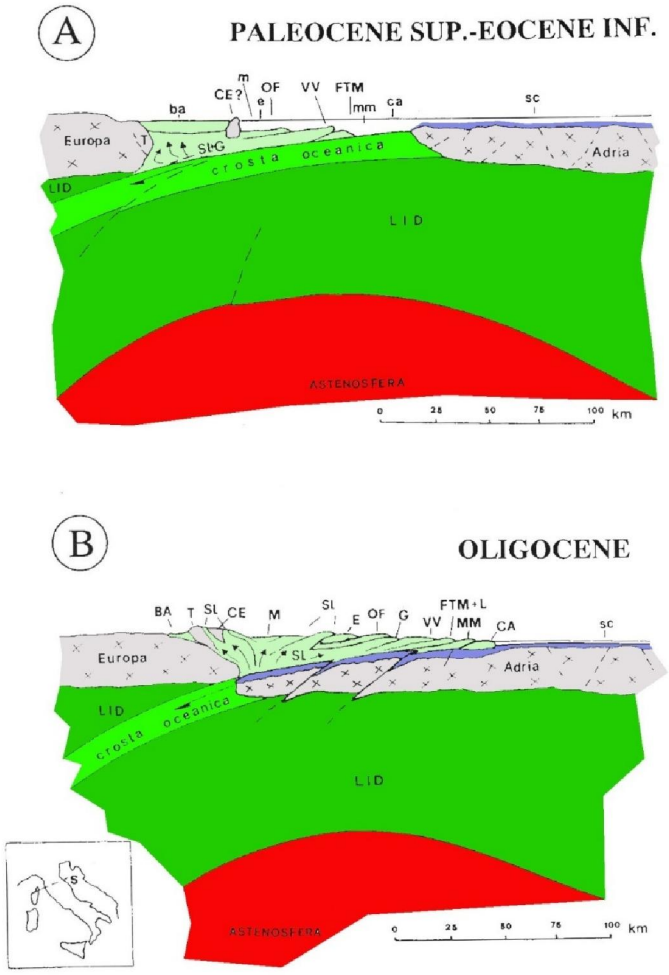


Fig. 2 – Evoluzione dell' orogene appenninico settentrionale. A) chiusura dell' Oceano ligure-piemontese; B) collisione continentale Europa-Adria e orogenesi (da Abbate *et alii*, 1994 modificato)

tante e complessa fascia orogenica chiamata "alpina" che dalla Spagna/Africa settentrionale (Gibilterra) si prolunga, attraverso le Alpi e l'Himalaya, fino all' Indonesia (Fig.1). Secondo le teorie derivanti dalla teoria della "tettonica delle placche litosferiche" (Bosellini, 1978), nell'area mediterranea questa fascia orogenica si originò a causa della collisione tra margine continentale della microplacca Adria (appartenente alla placca africana) e la placca europea durante il Terziario, legata alla subduzione dell'interposto Oceano ligure-piemontese, che era iniziata già dal tardo Mesozoico (Vai & Martini, 2001; Bortolotti *et al.*, 2001; Dal Piaz *et al.*, 2003; Elter *et al.*, 2003; Molli, 2008; Marroni *et al.*, 2010 con bibliografia) (Fig. 2). Pertanto l'evoluzione deformativa dell'Appennino settentrionale ha interessato, prima il dominio ocea-

nico ligure-piemontese dal Cretaceo superiore all' Eocene (circa 100-40 Ma) e, poi, ha coinvolto, dall'Oligocene – Miocene Inferiore (circa 35-20 Ma), i settori interni (Dominio Toscano) e successivamente quelli esterni (Dominio Umbro) del margine continentale adriatico. Pertanto, l'architettura dell'edificio a falde dell'Appennino Settentrionale è il risultato dell'impilamento di unità tettoniche di origine sia oceanica (es. le Liguridi) che continentale (es. la FaldaToscana) (Fig. 3).

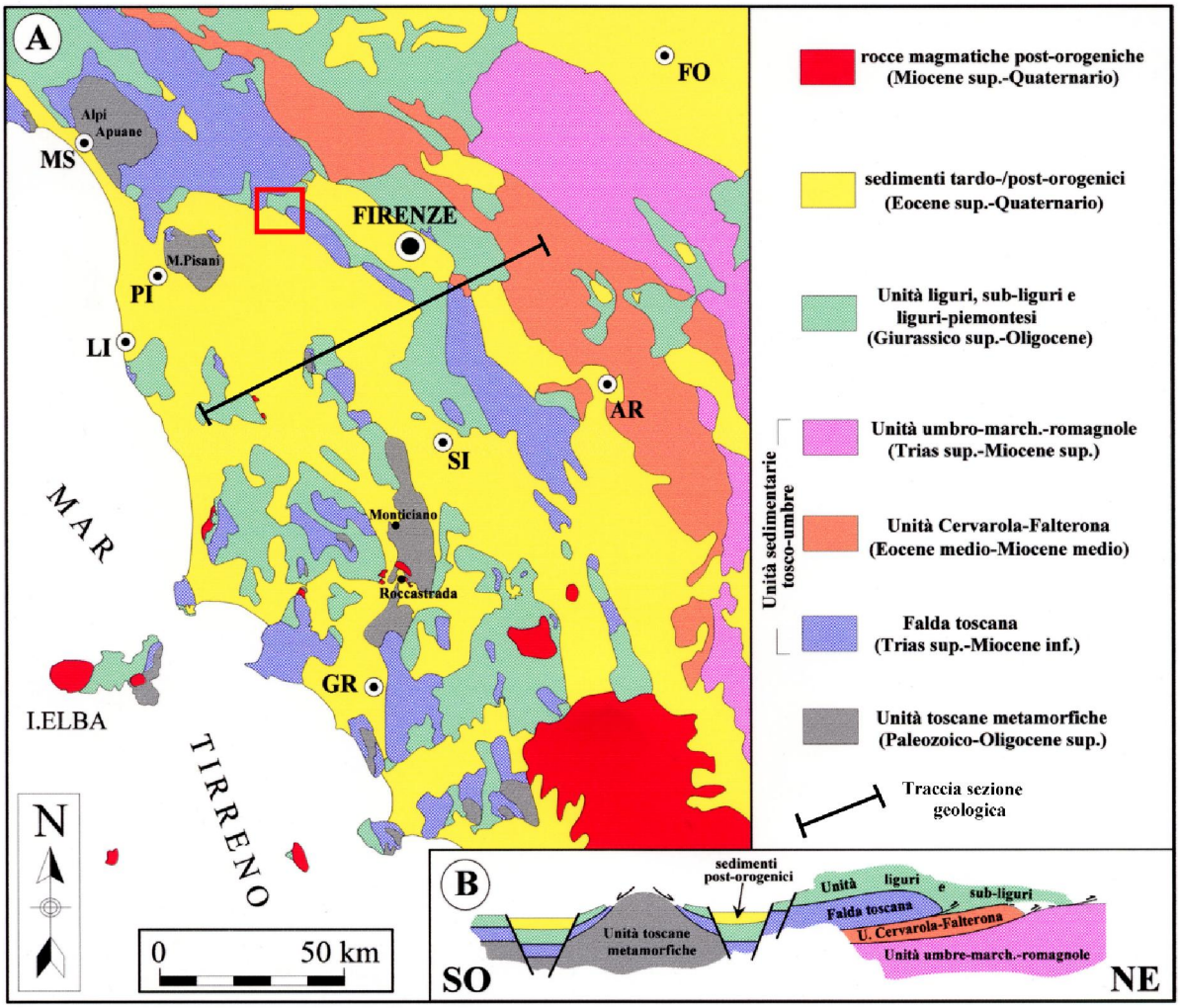


Fig. 3 - Carta geologica (A) e sezione geologica schematica (B) dell'Appennino settentrionale. L'area riquadrata in rosso evidenzia l'area della Valdinievole.

La progressiva migrazione verso Est del fronte compressivo orogenico (oggi localizzabile nell'area marchigiano-adriatica) è stata seguita dai fenomeni distensivi di delaminazione e rilassamento crustale nell'area di retro-catena che ha prodotto:

1) L' apertura dei cosiddetti bacini di retroarco (il Mar Ligure-Balearico e il successivo Mar Tirreno) che hanno disarticolato la catena alpina (il blocco Corsica-Sardegna si distaccò dalla placca europea e, quindi, la penisola italiana dal blocco stesso) creando il Mar Mediterraneo occidentale (Fig. 4).

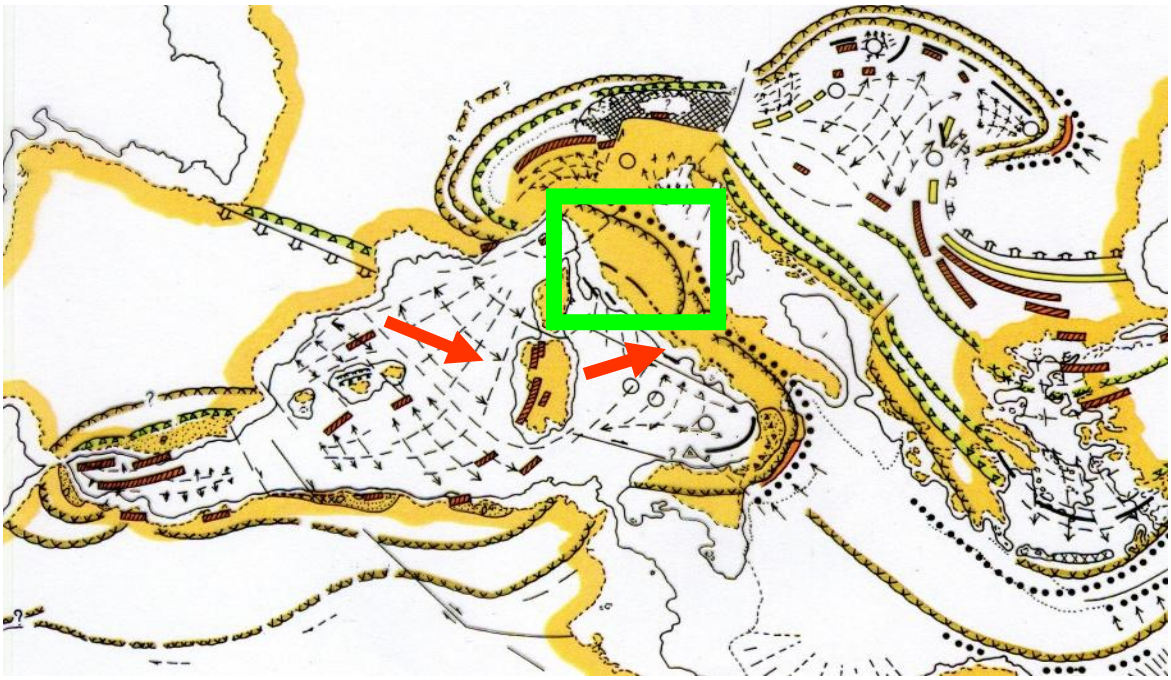


Fig. 4 – Sviluppo del Mediterraneo occidentale e disarticolazione della catena alpina. Nel riquadro verde è evidenziato il settore dell'Appennino settentrionale (da Boccaletti & Guazzone, 1972 modificato)

2) L'esumazione delle Unità toscane metamorfiche particolarmente lungo la cosiddetta Dorsale metamorfica toscana (ovvero l'allineamento delle finestre tettoniche Alpi Apuane-Monti Pisani-Iano-Dorsale Monticiano-Roccastrada-M.Leoni) (Carmignani & Kligfield, 1990; Carmignani *et al.*, 1993) e la creazione di bacini tettonico-sedimentari ("graben", vedi oltre) (Fig. 5) che hanno frammentato la catena appenninica.

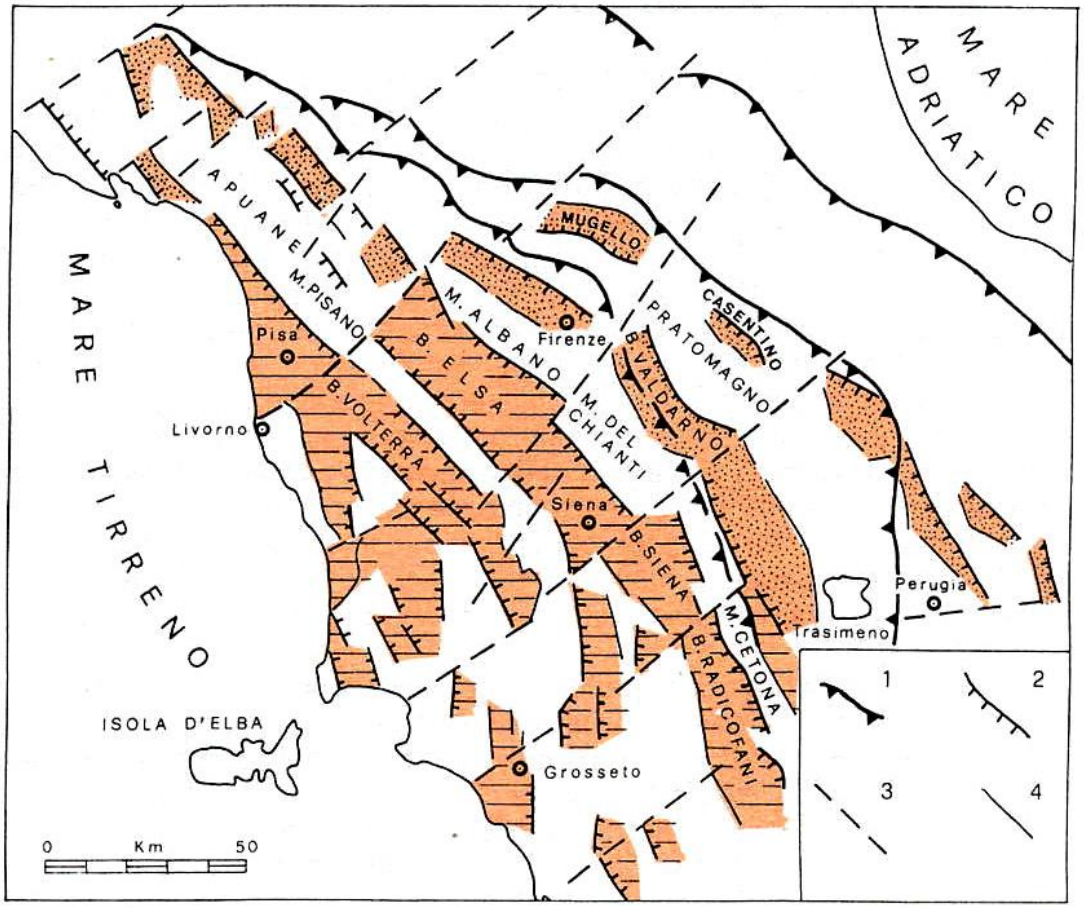


Fig. 5 – Bacini tettonici post-orogenici nell' Appennino settentrionale. 1) fronti orogenici, 2) sistemi di faglie normali, 3) linee tettoniche trasversali, 4) linee di costa attuali. Aree a colori: rigato orizzontale=bacini continentali e marini del Miocene superiore-Pliocene inferiore; senza rigato= bacini fluviali e lacustri del Pliocene superiore-Quaternario (da Martini & Sagri, 1993)

3) la risalita delle geo-isoterme in Toscana meridionale e nell'area tirrenica settentrionale (Baldi *et al.*, 1995; Della Vedova *et al.*, 2001). A questo ultimo fenomeno è legata la formazione e messa in posto di corpi magmatici anatettici dal Miocene superiore-circa 9 Ma (cfr. Provincia magmatica toscana in Serri *et al.*, 1991, 1993; Peccerillo, 2005; Conticelli *et al.*, 2015) e la successiva attività idrotermale e geotermica in Toscana meridionale (es. i giacimenti minerari in Tanelli, 1983; Tanelli *et al.*, 2001; i campi geotermici ad alta entalpia di Larderello-Travale e del M.Amiata in Batini *et al.*, 2003).

Anche nell'area in studio possono essere riconosciuti i caratteri geologico-strutturali salienti dell'Appennino settentrionale (Vai & Martini, 2001 con bibliografia). Infatti vi si possono riconoscere due stili tettonici sovrapposti: uno plicativo-compressivo, relativo alle fasi sin-collisionali dell'orogenesi appenninica, e, successivamente, uno rigido-distensivo relativo alle fasi post-orogeniche (Bertini *et al.*, 1991; Decandia *et al.*, 1993; Bortolotti *et al.*, 2001; Conti et al, 2019; Patacca *et al.*, 1990; Carmignani *et al.*, 1994; Bartole, 1995; Jolivet *et al.*, 1998; Doglioni *et al.*, 1999; Bartole et al, 1991; Patacca *et al.*, 1993; Bartole, 1995; Bortolotti *et al.*, 2001; Martini & Sagri, 1993; Cornamusini & Pascucci, 2014; Molli , 2008) (Fig. 6).

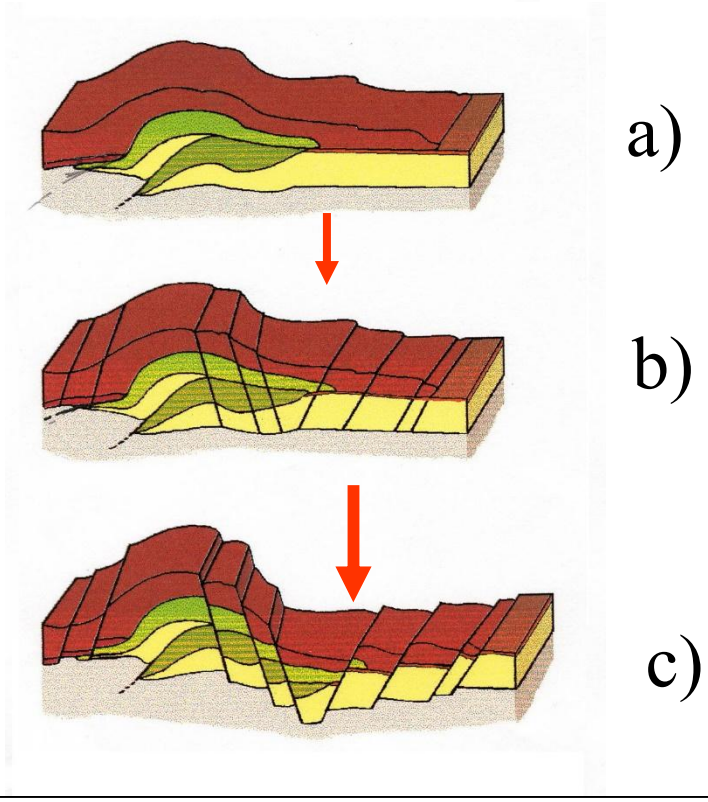


Fig. 6 – Fasi dello sviluppo della catena appenninica settentrionale. a) fase compressiva di raccorciamento con impilamento delle diverse falde orogeniche; b) e c) sviluppo della distensione post-orogenica con la creazione di pilastri (horst) e depressioni tettoniche (graben)

Il primo dei due stadi deformativi, avvenuto nell' Oligocene superiore-Miocene inferiore, ha prodotto la struttura a falde dell'Appennino Settentrionale causando: i) il corrugamento e il raddoppio della successione Toscana con la formazione delle Unità

toscane metamorfiche per sovrascorrimento della Falda toscana (non metamorfica); ii) il sovrascorrimento delle Unità sub-Ligure e delle Liguridi sulla Falda Toscana.

Nel successivo stadio distensivo, a partire dal Miocene medio-superiore, l'edificio strutturale è stato frammentato attraverso sistemi di faglie dirette a basso e ad alto angolo; queste hanno dato luogo anche alla laminazione a vari livelli delle unità costituenti la pila tettonica come la Falda toscana (vedi "Serie Toscana Ridotta" Auctt. In Bertini *et al.*, 1991; Decandia *et al.*, 1993; Brogi *et al.*, 2005) e, quindi, alla classica strutturazione costituita da una serie di blocchi sollevati ("horst", pilastri tettonici) e di aree depresse ("graben", ovvero bacini colmati da depositi continentali e marini neogenici e quaternari) disposti parallelamente fra loro con orientamento prevalentemente appenninico (NO-SE) che caratterizzano l'area toscana e il mar Tirreno settentrionale (Fig. 5) (Bartole et al, 1991; Bartole, 1995; Martini & Sagri, 1993; Martini *et al.*, 2001).

Altri autori ipotizzano una evoluzione deformativa post-collisionale più complessa in cui la tettonica compressiva avrebbe giocato un ruolo importante fino almeno al Pleistocene nella Toscana interna al presente spartiacque, interpretando i graben come "thrust top basins" (Boccaletti *et al.*, 1992; Boccaletti & Sani, 1998; Cerrina Feroni *et al.*, 2004).

In sintesi, l'area di studio è situata all'incrocio di due grandi allineamenti tettonici di importanza regionale (Fig. 7):

a) il primo, costituito dai rilievi del Monte Orsaro, Val di Lima, Montalbano, Monti del Chianti e Monte Cetona, è costituito da una serie di pieghe rovesciate-coricate, sovrascorrimenti e faglie inverse; questa struttura complessa è stata interpretata come il fronte delle unità toscane mesozoiche e terziarie (Fronte della Falda Toscana Auctt.) avanscorse verso est sulla unità toscana più esterna (Unità Cervarola-Falterona) durante le fasi compressive occorse fra l'Oligocene superiore e il Miocene medio (Fazzuoli *et al.*, 1994; Elter & Sandrelli, 1994; Carosi *et al.*, 2004);

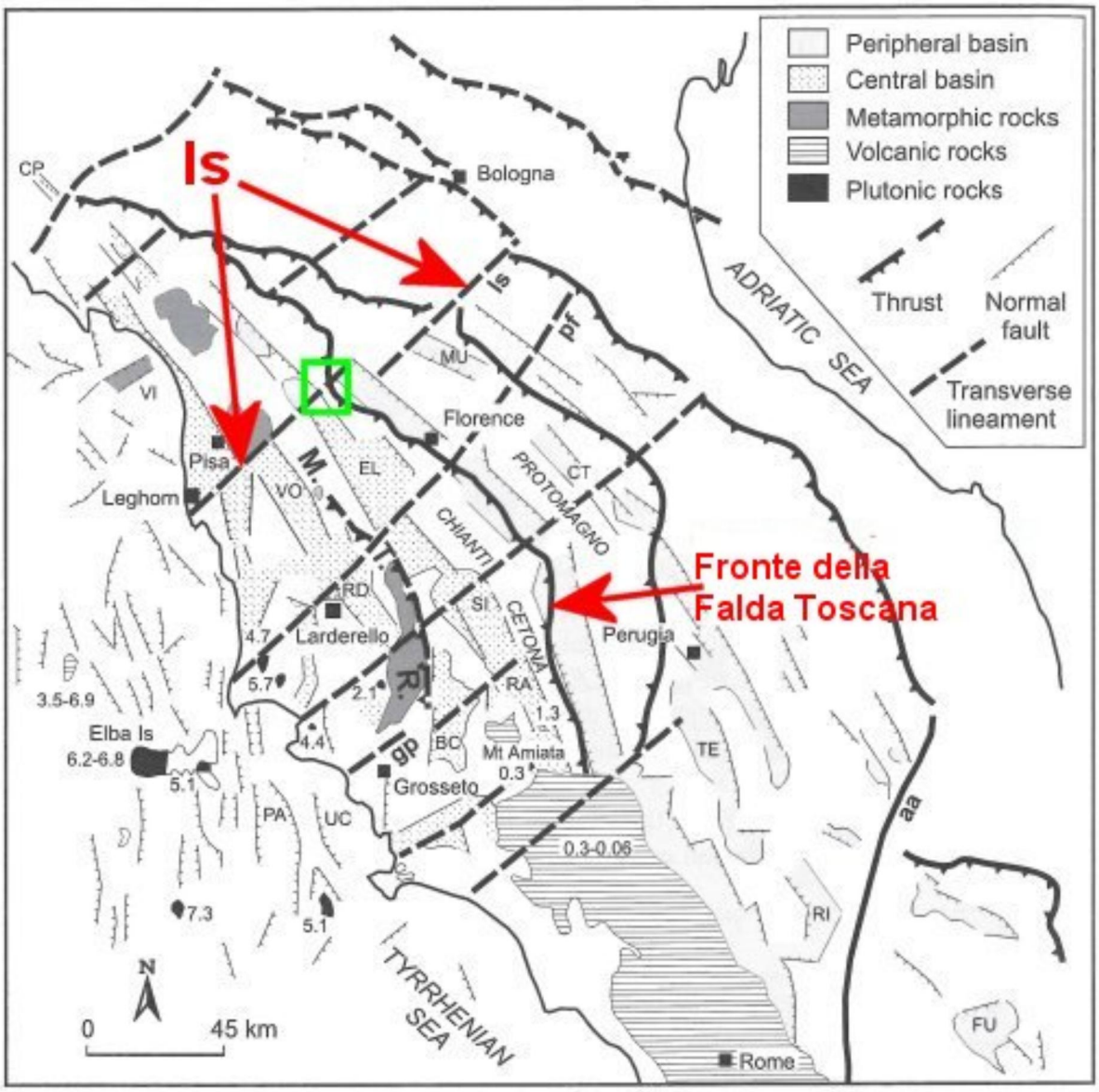


Fig. 7 - Schema strutturale dell' Appennino settentrionale e del Tirreno settentrionale con i diversi bacini distensivi e corpi magmatici neogenico-quaternari, i principali fronti orogenici e linee tettoniche trasversali. Bacini: BC, Baccinello; CP, Compiano; CT, Casentino; FU, Fucino; MU, Mugello; PA, Punta Ala; RA, Radicofani; RD, Radicondoli; RI, Rieti; SI, Siena; VA, Valdarno; VI, Viareggio; VO, Volterra; TE, Val Tiberina. Lineee tettoniche trasversali: aa, Antrodoco-Olevano; gp, Grosseto-Pienza; ls, Livorno-Sillaro; pf, Piombino-Faenza. Età radiometriche dei corpi magmatici in milioni di anni. (da Martini et al., 2001). Riquadro verde: area della Valdinievole.

b) il secondo rappresenta il segmento meridionale della linea tettonica Livorno-Sillaro, una delle principali strutture antiappenniniche (orientate NE-SO), attiva nel Paleogene-Miocene inferiore, ed interpretata come faglia trascorrente, poi evoluta in faglia di trasferimento almeno dal Miocene superiore (Signorini, 1935; Ghelardoni,

1965; Bortolotti, 1966; Boccaletti & Coli, 1983; Boccaletti *et al.*, 1985; Conti & Gelmini, 1995; Liotta, 1991; Martini *et al.*, 2001; Elter *et al.*, 2012 con bibliografia). Questa struttura non solo ha dislocato il fronte di avanzamento della Falda Toscana, ma anche ha condizionato la geometria dei bacini neogenico-quaternari, infatti costituisce il margine settentrionale del bacino di Firenze-Prato-Pistoia (Fig. 5 e 8).

3. GEOLOGIA DELL'AREA DELLA VALDINIEVOLE

L'area della Valdinievole è posta sul margine settentrionale di una depressione tettonica, ovvero del Bacino di Montecarlo di età plio-pleistocenica (Fig. 8) che appartiene ad uno dei più importanti lineamenti distensivi ("graben") a direzione appenninica riconoscibile a scala regionale dalla Garfagnana, a nord, ad oltre Radicofani, a sud, attraverso la Valdelsa e il bacino di Siena (Fig. 5). Come nel caso di molti altri bacini della Toscana interna, esso ha ospitato la sedimentazione di formazioni

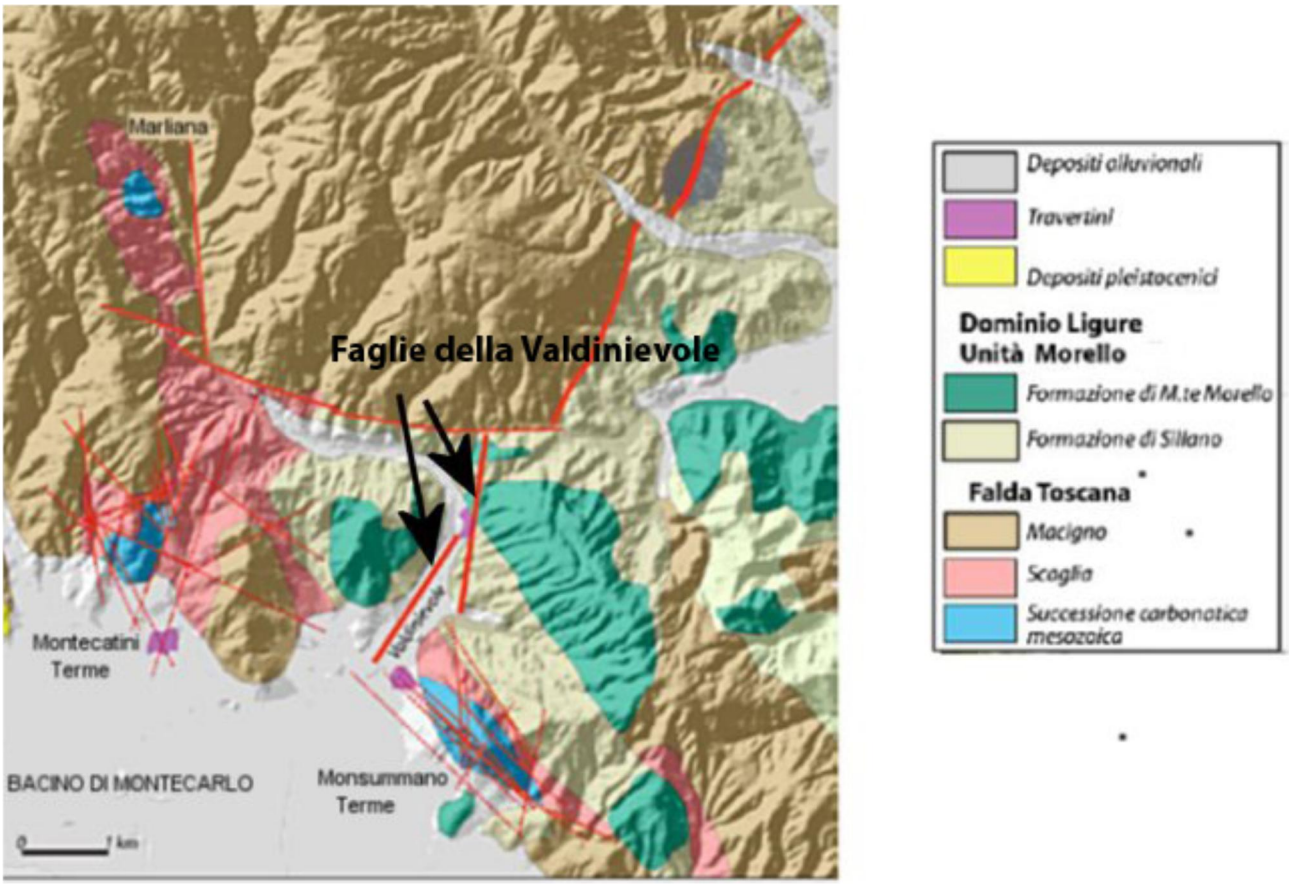


Fig. 8 - Assetto geologico-strutturale della Valdinievole e delle aree limitrofe (da Grassi et al., 2011 modificato)

marine e continentali neogeniche e quaternarie. Nell' area in esame sono inoltre presenti tre affioramenti di rocce prevalentemente calcaree di età mesozoico-terziaria, ovvero i "nuclei" di Marliana, Montecatini e Monsummano Alto (Fig. 8) che rappresentano le emergenze delle successioni sedimentarie di tipo toscano associate al pilastro tettonico ("horst") Abetone-Montalbano-Chianti. Questi nuclei sono caratterizzati da motivi a pieghe da asimmetriche a rovesciate verso oriente e variamente fagliate che costituiscono la prosecuzione regionale a sud della struttura della grande piega della Val di Lima (immediatamente a sud dell'area dell' Abetone e a circa 25 km più a nord-ovest della Valdinievole) e che nel loro insieme fanno parte della struttura frontale della Falda Toscana. Sulla Falda Toscana poggiano tettonicamente le Liguridi che nell'area di Montecatini e di Monsummano sono rappresentate dalla Formazione di Sillano e, in minor misura, dalla Formazione di M.Morello, entrambe appartenenti all' Unità Tettonica Morello (Fig. 8). Inoltre, è da evidenziare che il nucleo di Montecatini e quello di Monsummano sono separati da un sistema di faglie a direzione anti-appennica (NE-SO), qui denominate Faglie della Valdinievole, che, come detto in precedenza, rappresentano segmenti della linea tettonica Livorno-Sillaro etesa a scala regionale.

Da molti anni le più importanti manifestazioni termali della Valdinievole sono state oggetto di approfonditi studi di carattere geologico, idrogeologico e geochimico (Lotti, 1910, 1927; Canavari, 1924, 1923; Trevisan, 1951-54; Carobbi & Cipriani,1954; Coradossi & Martini, 1965; Brandi *et al.,* 1967; Bencini *et al.*, 1977; Duchi *et al.*, 1998; Ecogeo srl, 1983; Grassi *et al.*, 2011; Capecchiacci *et al.*, 2015 con bibliografia), ma non sono presenti nella letteratura scientifica molti lavori sulla geologia dell' area di Montecatini. Si ricordano infatti i lavori di Brandi *et al.* (1967), Fazzuoli & Maestrelli Manetti (1973); Nardi *et al.* (1981), Grassi *et al.* (2011) e Puccinelli *et al.* (2015).

4. GEOLOGIA DI MONTECATINI TERME

In questo capitolo verranno descritti i caratteri stratigrafici e strutturali dell'area in esame

4.1 Stratigrafia

Nell'area termale di Montecatini affiorano solo le formazioni del nucleo della Falda Toscana, mentre più ad est di questo sono presenti anche i terreni della soprastante Unità tettonica Morello appartenente alle Unità Liguri esterne (Fig. 8). Quest' ultima è costituita dalla Formazione di Sillano (Cretaceo sup.-Paleocene), essenzialmente argillitica con intercalazioni calcaree, che passa in alto alla Formazione di M.Morello (Eocene) rappresentata da una successione torbiditica di strati calcarei, calcareo-marnosi e marnosi (Puccinelli *et al.*, 2015). Verso sud i suddetti affioramenti del substrato (in corrispondenza dell'horst) si affacciano sui depositi quaternari della piana del Bacino di Montecarlo (ospitati nel graben). La Falda Toscana è una unità scollata rispetto al proprio substrato stratigrafico, grazie ai sedimenti evaporitici basali (Anidriti di Burano) a comportamento plastico. Questa sovrascorre le Unità Toscane Metamorfiche, come è esposto nelle finestre tettoniche delle Alpi Apuane e dei Monti Pisani (Fig. 3).

La successione stratigrafica della Falda Toscana viene riportata in Fig. 9. Essa affiora in tutti i suoi termini (eccetto le Anidriti di Burano) nel nucleo di Monsummano alto, mentre a Montecatini e a Marliana sono esposte solo le formazioni a partire dal Calcare selcifero di Limano. Di seguito verranno descritte le diverse formazioni verosimilmente presenti nel sottosuolo ed affioranti nel nucleo di Montecatini secondo un ordine stratigrafico (dalla più antica alla più recente).

Per quanto riguarda il contenuto fossilifero delle formazioni si rimanda a Fazzuoli & Maestrelli-Manetti (1973), Fazzuoli *et al.* (1998) e Puccinelli *et al.* (2015). Ulteriori dati a scala regionale sulle successioni della Falda Toscana sono riportati in Fazzuoli *et al.* (1985, 1994). Dopo la descrizione della Falda Toscana è riportata anche una sintetica descrizione anche delle coperture sedimentarie pliocenico-quaternarie (es. quelle del Bacino di Montecarlo).

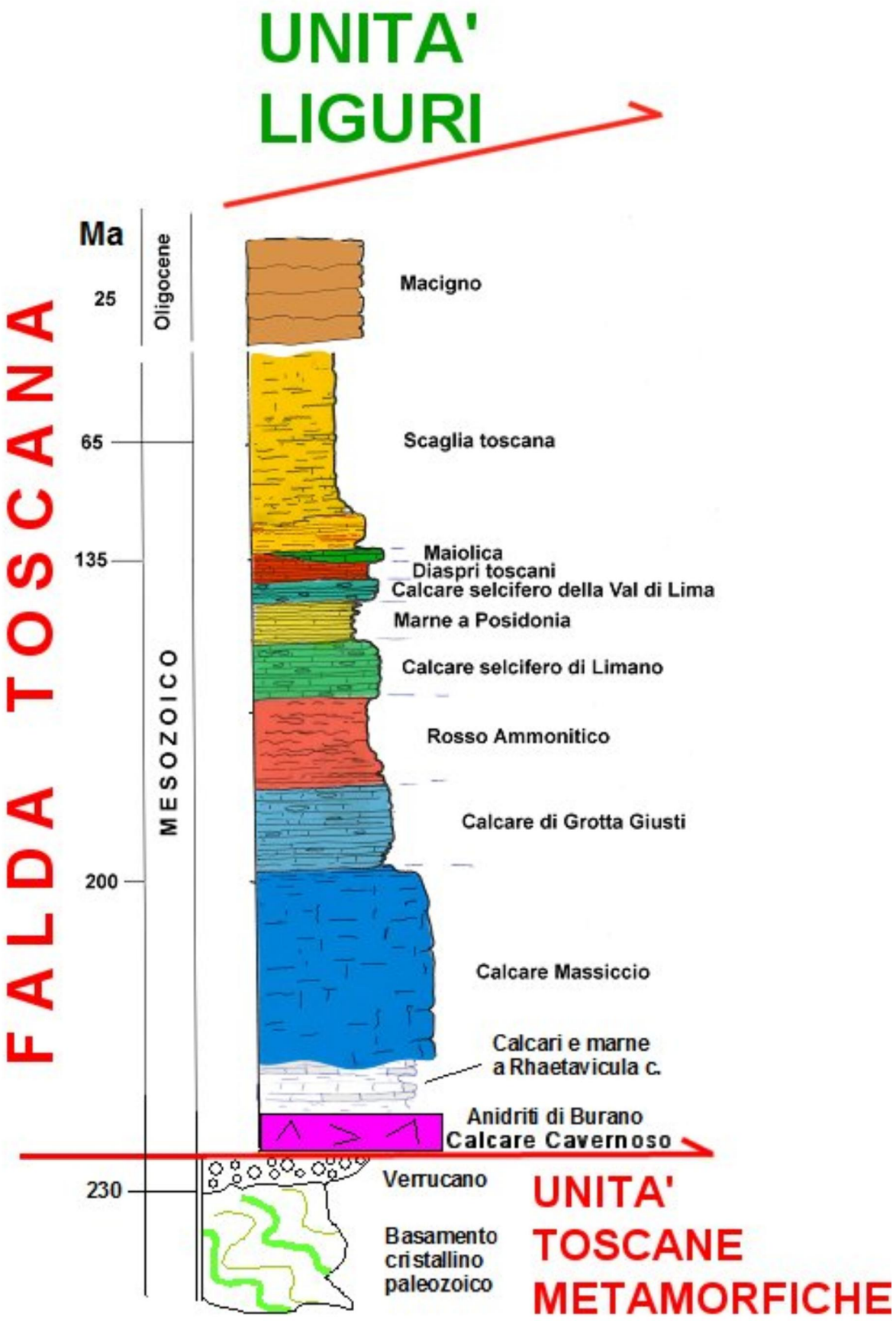


Fig. 9 - Colonna stratigrafica della Falda Toscana in Valdinievole e suoi rapporti con le altre Unità tettoniche (da Fazzuoli *et al.*, 1998a modificata)

FALDA TOSCANA

FORMAZIONI PRESENTI NEL SOTTOSUOLO

- Anidriti di Burano (Norico-Retico pp.). Alternanza di anidriti biancastre e di dolomie e dolomie calcaree grigio scure-nerastre. Spesso tali alternanze risultano tettonizzate e trasformate in una breccia ad elementi calcareo-dolomitici in cemento anidritico. Più in superficie sono presenti anche brecce calcareo dolomitiche vacuolari in cemento calcareo (Calcare cavernoso) in larga parte riconducibili a brecce tettoniche. L' ambiente sedimentario è di marino evaporante.
- Formazione di Monte Cetona (= Calcari e marne a Rhaetavicula contorta auctt.)(Retico). Alternanza di calcari micritici di colore grigio scuro/nerastro con intercalazioni centimetriche argillitico-marnose nerastre di mare sottile.
- Calcare Massiccio (Retico-Hettangiano pp.). Calcari, talora dolomitizzati, massicci o con grossolana stratificazione, di colore grigio e grigio chiaro. L'ambiente è di mare sottile, ovvero di piattaforma carbonatica
- Calcare Selcifero di Grotta Giusti (Hettangiano superiore?-Sinemuriano inferiore). Alternanza di strati calcarei micritici decimetrici di colore grigio scuro, talora silicizzati, con intercalazioni calcareo-marnose e marnose grigio-giallastre e più raramente di argilliti nere e liste/noduli di selce nerastra. L' ambiente è pelagico antistante la piattaforma carbonatica.
- Calcare Rosso Ammonitico (Sinemuriano pp.-Pleinsbachiano p.p.). Calcari micritici bianco-rosati, avana chiaro o verdastri con rare selci grigie che passano in alto a calcari micritici biancastro-rosati a rosati con livelli calcareo-marnosi e marnosi rosati fino a rossastri, spesso con tipica struttura nodulare L'ambiente è pelagico di varia profondità.

FORMAZIONI ESPOSTE IN AFFIORAMENTO

- CALCARE SELCIFERO DI LIMANO (Domeriano medio/sup.-Toarciano basale). Si tratta di calcari micritici grigio chiari e, talora, avana chiaro con liste e soprattutto noduli di colore per lo più grigio, grigio-bruno, ma talora anche bruno, nerastro e rossastro-violaceo (Fig. 10). Possono essere presenti a luoghi anche interstrati centimetrici argilloso-marnosi. Lo spessore degli strati è in genere tra 10 e 50 cm, raramente fino circa ad un metro.



Fig. 10 - Calcare Selcifero di Limano

Negli affioramenti di Montecatini Il passaggio alle soprastanti Marne a Posidonia risulta tettonico e talora si osserva la laminazione tettonica delle Marne a Posidonia con la diretta sovrapposizione, spesso in discordanza strutturale, dei Diaspri sui Calcare selcifero di Limano. Lo spessore massimo affiorante è attorno agli 80 m nella Cava Maona. L' ambiente è pelagico come per le seguenti formazioni.

- MARNE A POSIDONIA (Toarciano inferiore- Baiociano p.p.). Sono costituite da alternanze di calcari micritici biancastri e di calcari marnosi e marne rossastre, violacee e giallastre, ma anche di calcilutiti grigie e grigio-avana selcifere (Fig. 11). Nel nucleo di Montecatini a luoghi è tipica una facies più marnoso-argillosa.

Questa formazione presenta uno spessore massimo affiorante da 5-6 metri a qualche decina di metri, ma questo è senz'altro condizionato dalle deformazioni tettoniche (laminazioni, ecc.).



Fig. 11 - Marne a Posidonia

Nei nuclei di Marliana e di Monsummano le Marne a Posidonia passano verticalmente al Calcare selcifero della Val di Lima (Baiociano pp.-Batoniano medio?), ma a Montecatini si osserva il passaggio diretto ai Diaspri Toscani, anche se talora il contatto risulta tettonizzato.

- DIASPRI TOSCANI (Batoniano medio/superiore- Titonico superiore). Si tratta di una alternanza di straterelli silicei a frattura concoide-prismatica di spessore centimetrico (solitamente tra 5 e 10 cm) di colore per lo più rossastro di varie tonalità con sottili (max 3 cm) intercalazioni di argilliti, spesso silicee da rossastre, verdastre a grigio scure (Fig. 12). Comuni le patine manganesifere nerastre. Negli affioramenti di Montecatini risultano spesso sbiancati e porosi per alterazione.

Inoltre, la presenza di sistemi di fratturazione perpendicolari alla stratificazione producono tipiche coltri detritiche con pezzame minuto di strati silicei anche queste particolarmente rappresentate sempre a Montecatini. Generalmente nei nuclei della Valdinievole i Diaspri mostrano spessori di 10-20m, ma a Montecatini la potenza sembra raggiungere i 60 m probabilmente per cause tettoniche.



Fig. 12 Diaspri Toscani

Nel nucleo di Montecatini i Diaspri passano verticalmente alla Scaglia Toscana per l' assenza della Formazione della Maiolica (Titonico superiore-Neocomiano) che invece è presente a Marliana e, localmente, anche a Monsummano.

- SCAGLIA TOSCANA (Aptiano/Albiano- Eocene/Oligocene pp.)

  Nell'area in esame questa formazione è suddivisibile in due membri (o litofacies), ovvero le Argilliti di Brolio e le Marne del Sugame (Fazzuoli *et al.*, 1985, 1994). Lo spessore complessivo di questa formazione a Marliana è 150-200 m, mentre più difficile è la stima nell'area di Montecatini per ragioni tettoniche, ma del quale si possono ottenere valori verosimilmente di circa 90-100 m.

- Le Argilliti di Brolio (Aptiano/Albiano-?Cretaceo superiore e Eocene pp.-Oligocene pp.). A Montecatini è presente sia alla base che al tetto della Scaglia Toscana per

l'interposizione delle Marne del Sugame. Le Argilliti di Brolio sono costituite essenzialmente da argilliti varicolori prevalentemente rossastre/rossastro vinate, ma localmente anche grigio verdi e brunastre (specialmente quelle della porzione superiore, es. a Montecatini) con tipica frattura da scagliosa ad aciculare (Fig. 13).



Fig. 13 Argilliti di Brolio

- In vari casi sono state riconosciute anche rare intercalazioni decimetriche di calcari silicei grigio-verdi e di calcareniti fini grigie. Nonostante l'evidente frequente deformazione di questo Membro, lo spessore della porzione inferiore del Membro risulterebbe di poche decine di metri, mentre per quella superiore è stata stimata una potenza di circa 50 metri fino al contatto con il soprastante Macigno.
- Le Marne del Sugame (Turoniano-Eocene p.p.) Questo membro è rappresentato da alternanze di marne, marne calcaree fino a calcari marnosi di colore rosso-rosato o rosa violaceo. La frattura è da concoide ad irregolare fino a scagliosa/scheggiosa nelle litologie più fissili marnose, che presentano spesso le tipiche forme di alterazione a "saponetta". Negli affioramenti a nord-est del nucleo di Montecatini sono presenti anche marne e marne argillose a frattura da scheggiosa a scagliosa e di colore da rossastro-rosato a grigio-verdastro e grigio-bruno (Fig. 14).



Fig. 14 Marne del Sugame di color da rosato a grigio-bruno a est di Grotta Maona

Di regola queste litologie presentano un ricco contenuto in microforaminiferi. La stratificazione è talvolta difficilmente distinguibile o piuttosto grossolana. Lo spessore di questo membro è variabile da una decina di metri ad oltre 40 metri per la sua lenticolarità, passando lateralmente al membro delle Argilliti di Brolio.

La formazione della Scaglia Toscana, da un punto di vista sedimentario è indicativo di un ambiente pelagico bacinale, al di sotto (Argilliti di Brolio) o di scarpata al di sopra (Marne del Sugame) del Livello di Compensazione dei Carbonati-CCD (Fazzuoli *et al.*, 1985, 1994, 1996, 2018). In questo contesto la scomparsa delle Marne del Sugame a nord di Montecatini (ovvero verso Marliana) indica il passaggio del fondo marino a condizioni più profonde legate allo sviluppo del cosiddetto Bacino del Serchio-Lima già evidente dal Mesozoico nella paleobatimetria del margine adriatico (Fazzuoli *et al.*, 1985, 1994). Il passaggio alla sovrastante sedimentazione silicoclastica torbiditica del Macigno, ove esposto, è in genere brusco, ma talora caratterizzato da una decina di metri di alternanze decimetriche di siltiti/arenarie fini e peliti torbiditiche (es. a nord-ovest della Cava Maona).

- MACIGNO (Oligocene superiore-Miocene inferiore).

  Questa potente formazione torbiditico silicoclastica di avanfossa, la cui potenza complessiva è di oltre 3000 metri nell' area abetonese (Bruni *et al.*, 1994a,b), affiora con la sua porzione basale a Montecatini con uno spessore massimo di 100-200 m.

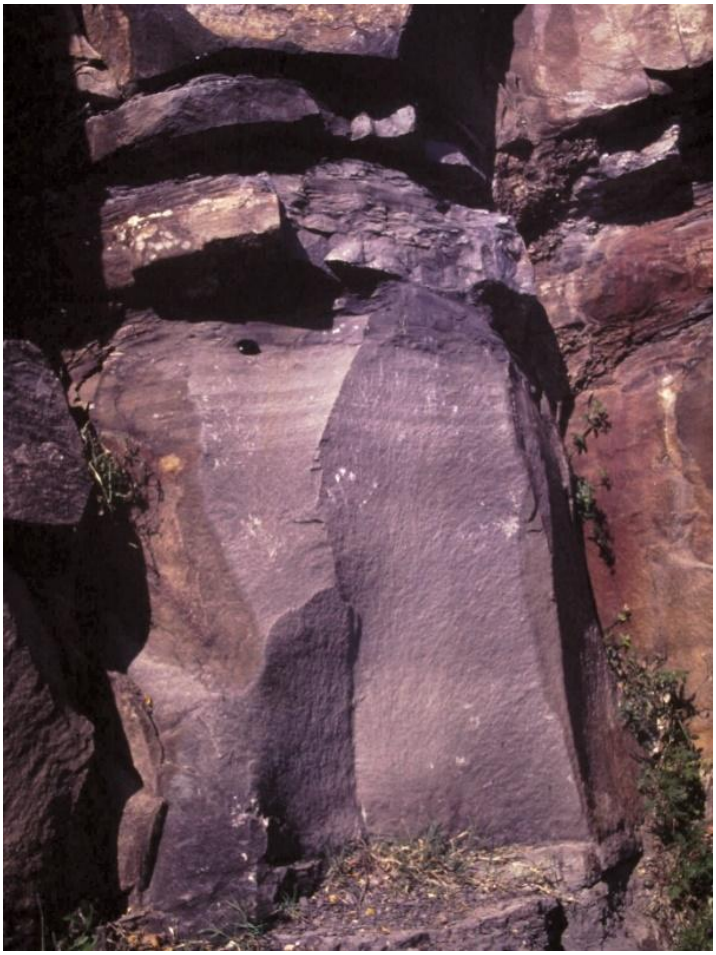


Fig. 15 - Strati gradati Ta-e di Macigno ad ovest di Colle delle Panteraie

Si tratta di una alternanza di strati di arenarie quarzoso-feldspatiche-micacee da medie a grossolane, normalmente caratterizzate da una evidente gradazione granulometrica e di colore grigio/grigio ceruleo al taglio fresco, ma ocracee-giallastre per alterazione Fig. 15).

Alla base di alcuni strati sono evidenti livelli microconglomeratici ("granitello" Auctt.).

Lo spessore degli strati è in genere compreso tra 50 cm e 1 m, ma talora può raggiungere anche i 4-5 m. La stratificazione è sottolineata da intercalazioni centimetriche (max 20 cm) argillitico-siltose, raramente marnose. Entro gli strati si notano le tipiche strutture Bouma tipo Ta-e, Ta/c-e e, più raramente, Ta/c e Ta a causa di fenomeni erosivi e superfici di amalgamazione degli strati stessi. Nelle successioni sono presenti anche strati singoli o alternanze di strati centimetrico-decimetrici (spessore 5-40 cm) di arenarie/siltiti fini tipo Tc-e, Td-e e talora Tb-e che costituiscono la prima decina di metri alla base del Macigno nella parte nord del nucleo di Montecatini.

DEPOSITI NEOGENICI-QUATERNARI

- DEPOSITI DEL BACINO DI MONTECARLO

Rappresentano la sedimentazione da marina a fluviale-lacustre che si è impostata nel bacino neogenico durante l'intervallo temporale Pliocene-Quaternario (Puccinelli et al., 1995). Nelle aree centrali e meridionali del Bacino di Montecarlo sono presenti nel sottosuolo, al di sopra delle formazioni toscane e liguri del substrato, sedimenti marini (argille e argille-sabbiose) del Pliocene inferiore e, quindi, depositi salmastri del Pliocene medio (ghiaie, sabbie, limi e argille). Nella parte nord del Bacino, ovvero quella della piana di Montecatini e di Monsummano, i sedimenti marino-salmastri non sono presenti, per cui al di sopra del substrato sono presenti direttamente i depositi fluvio-lacustri del Villafranchiano (Pliocene sup.-Pleistocene inf.) rappresentati essenzialmente da argille, talora lignitifere, sabbie e sabbie siltoso-argillose con locali livelli di ghiaie/conglomerati.

- DEPOSITI QUATERNARI

Al di sopra dei sedimenti Villafranchiani e del substrato (nelle aree di margine del bacino) sono presenti i sedimenti fluviali quaternari-recenti relativi alle conoidi alluvionali dei torrenti Pescia e Nievole, provenienti dai rilievi montuosi limitrofi. I depositi fluviali terrazzati e di fondo valle recenti sono generalmente costituiti per lo più da ciottolami di macigno profondamente alterati in matrice sabbiosa poco coerente. Verso sud sono presenti anche depositi palustri limosi-argillosi con torba del Pleistocene superiore-Olocene.

Inoltre, sui rilievi alle spalle di Montecatini Terme sono esposti depositi eluvio – colluviali, di versante e corpi di frana legati alle dinamiche geomorfologiche attuali e costituiti dalle litologie del substrato.

Un'altra particolarità geologica della zona della Valdinievole è la presenza di depositi quaternari di travertino legati in gran parte alle emergenze termali (vedi oltre).

4.2 Tettonica

Il nucleo mesozoico di Montecatini, ovvero quello esposto nell' area di Colle delle Panteraie-Grotta Maona, domina l'area urbana di Montecatini Terme e, in particolare, ne costituisce il limite settentrionale e occidentale.

Dal punto di vista geologico questa struttura costituisce parte del margine nord-orientale del bacino di Montecarlo che è caratterizzato da un complesso sistema di fratture e faglie di tipo normale che ribassano il substrato verso le aree meridionali (Figure 8 e 16). L' assetto strutturale del nucleo è, come per Marliana, caratterizzato in affioramento da una anticlinale asimmetrica, probabilmente rovesciata, a vergenza orientale, di taglia pluri-ettometrica fino a quasi chilometrica, orientata essenzialmente N-S e con l'asse immergente verso sud.

Il nucleo del motivo plicativo affiora alla Cava - Grotta Maona ed è costituito dal Calcare selcifero di Limano che arriva a presentare una giacitura circa sub-verticale sul fianco orientale del nucleo stesso (vedi anche sezioni geologiche in Fig. 16b). Il fianco occidentale presenta invece inclinazioni moderate a franapoggio generalmente meno inclinate del pendio (20-30°). Inoltre sono riconoscibili anche pieghe minori metriche asimmetriche/rovesciate a simmetria "Z" nella Cava Maona che presentano anch'esse vergenze orientali.

Un elemento strutturale peculiare del nucleo in oggetto sono dei contatti tettonici sottrattivi a medio-basso angolo, associati a discordanze di natura tettonica, che separano il Calcare selcifero di Limano dalle soprastanti formazioni giurassiche (Marne a Posidonia e Diaspri). Questo è particolarmente evidente in due piccole finestre tettoniche di Colle delle Panteraie ove i Diaspri toscani poggiano direttamente sul Calcare selcifero di Limano con la laminazione delle Marne a Posidonia.

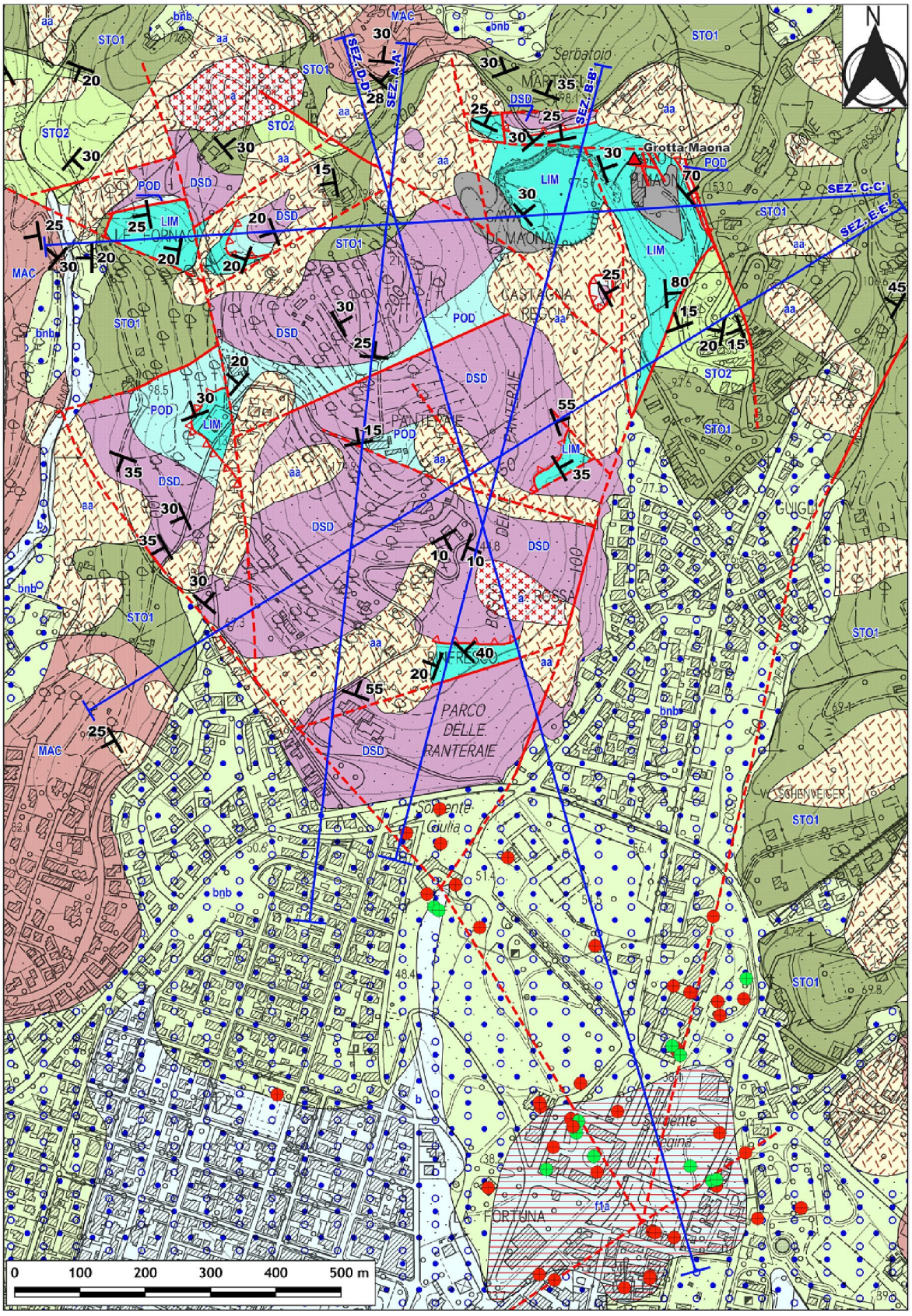


Fig. 16 a - Carta geologica dell'area di Colle delle Panteraie-Grotta Maona

LEGENDA

Depositi di copertura quaternari

- Terreni di riporto (h)
- Corpo di frana (a)
- Depositi di versante (aa)
- Depositi alluvionali recenti (bnb)
- Depositi alluvionali terrazzati (bn)
- Depositi lacustri, lagunari, palustri, torbosi e di colmata (ea)
- Travertino (f1a)

UNITÀ FALDA TOSCANA

- Macigno (MAC) (Oligocene sup.- Miocene inf.)
- Scaglia Toscana - Marne del Sugame (STO2) (Turoniano-Eocene pp.)
- Scaglia Toscana - Argilliti di Brolio (STO1) (Aptiano/Albiano-Cretaceo sup. pp. e Eocene pp.-Oligocene pp.)
- Diaspri (DSD) (Batoniano medio/sup.-Titonico sup.)
- Marne a Posidonia (POD) (Toarciano inf.-Baiociano pp.)
- Calcare selcifero di Limano (LIM) (Domeriano medio/sup.-Toarciano pp.)

Elementi tettonico-strutturali

- Faglie normali ad alto angolo
- Sovrascorrimento
- 30 / 10 — Giacitura stratificazione
- Pozzo
- Sorgente
- Grotte
- Aree di ex cava
- Traccia delle sezioni geologiche
- Confini comunali

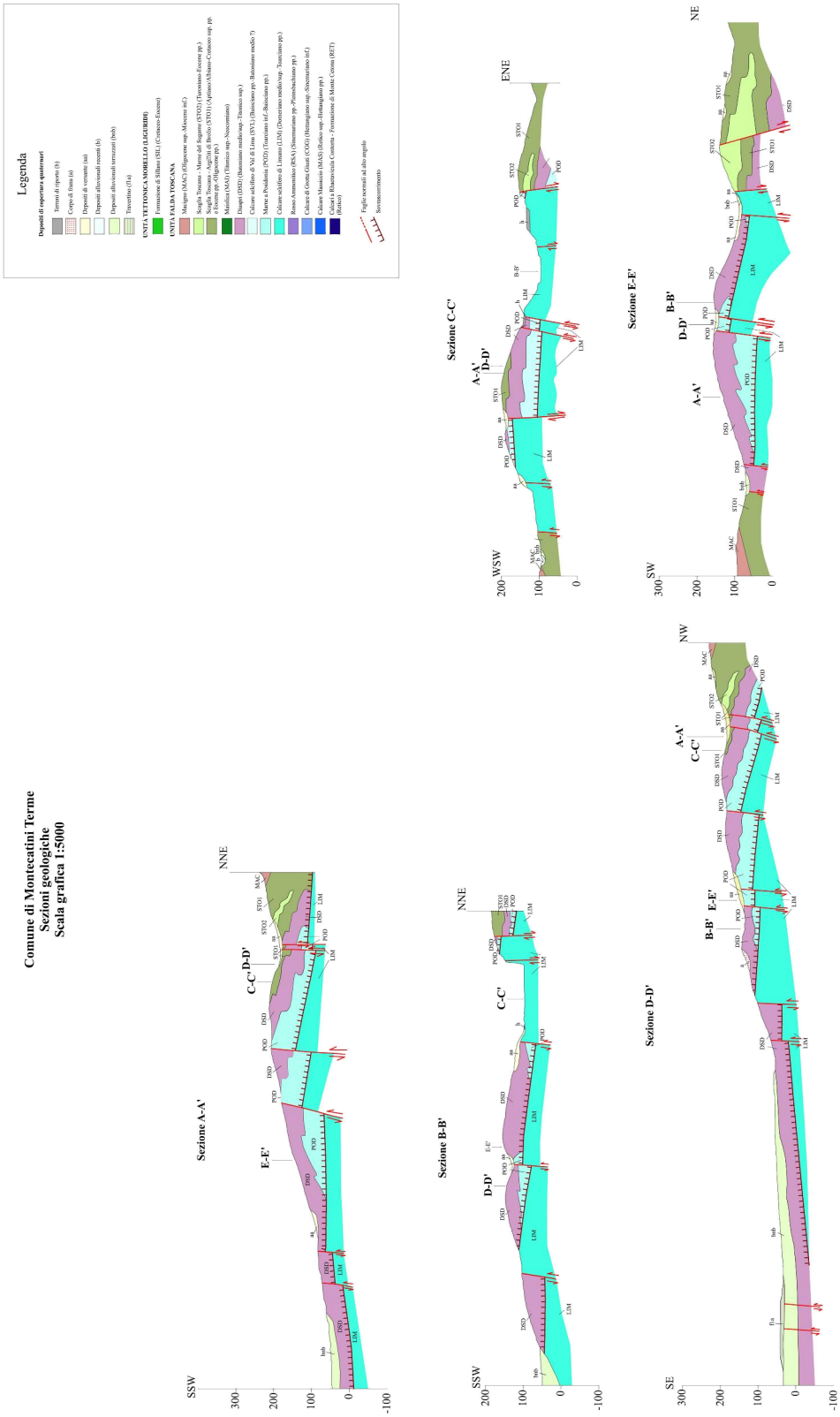


Fig. 16 b - Sezioni geologiche dell'area di Colle delle Panteraie-Grotta Maona-Montecatini Terme

Pertanto, i contatti tra Marne a Posidonia e Calcare selcifero di Limano, eesposti nella parte settentrionale del nucleo, sono stati tutti interpretati come tettonici. Questa strutturazione può essere spiegata come avvenuto durante le fasi compressive che hanno prodotto locali o estesi scollamenti, scagliature ed avanscorrimenti a vari livelli nella Falda Toscana (Dallan Nardi & Nardi, 1974; vedi anche nel nucleo della Val di Lima in Pertusati *et al.*, 1979; Fazzuoli *et al.*, 1998b; Baldacci *et al.*, 1981) o come fenomeni legate ai primi eventi distensivi post-orogenici che hanno prodotto la cosiddetta "Serie toscana ridotta" (Bertini *et al.*, 1991; Decandia *et al.*, 1993) precedentemente all'impostazione dei sistemi faglie ad alto angolo tipo horst-graben. Non si sono rilevati invece indizi di una possibile superficie di scollamento all'interno della Scaglia toscana che ha permesso, come è evidente in altri nuclei mesozoici lungo il Fronte della Falda Toscana (Val di Lima, Chianti, M.Cetona), l'avanscorrimento del Macigno verso est. Comunque questo fenomeno sarebbe molto verosimile anche per l'area in esame in quanto il Fronte del Macigno risulta molto avanzato (area di Bardalone-Pontepetri lungo la strada Pistoia-Abetone) rispetto al fronte delle formazioni mesozoiche corrispondente ai nuclei di Marliana e Montecatini.

Il nucleo di Colle delle Panteraie-Grotta Maona mostra una complessa fagliatura ad alto angolo che disloca variamente le diverse parti del motivo plicativo e che poi sembra verosimilmente proseguire, particolarmente verso sud, al di sotto dei depositi quaternari dell'area cittadina. Lungo questi lineamenti strutturali risultano ubicate le principali emergenze termali e la placca di travertino, un tempo molto più estesa in affioramento (vedi carta geologica in Fig. 16a). In particolare possono essere riconosciute quattro sistemi principali di faglie dirette ad alto angolo con rigetti da qualche decina di metri fino a oltre 80m (Fig. 16a): 1)ENE-OSO; 2)NNO-SSE; 3)NO-SE; 4) NNE-SSO.

Tra questi, i sistemi NNO-SSE/NO-SE e NNE-SSO delimitano il nucleo mesozoico ad occidente e ad oriente, ponendo lateralmente a contatto le formazioni giurassiche

con quelle terziarie (es. il Calcare selcifero di Limano con la Scaglia toscana con un rigetto stimato di circa 90 m ad est di Grotta Maona);.

In particolare, i due principali lineamenti di faglia orientati NNO-SSE (area del Fosso Grande) e NNE-SSO (area del Fosso della Mota) interrompono le altre faglie a diverso orientamento e, pertanto, le prime rappresentano le dislocazioni tettoniche più recenti. Infine, il loro proseguimento a sud al di sotto dei depositi quaternari della piana è sottolineato verosimilmente dagli allineamenti delle principali manifestazioni termali di Montecatini Terme.

I sistemi NO-SE, ONO-ESE e OSO-ENE scompongono, invece, internamente il nucleo in diversi blocchi con un generale ribassamento a gradinata verso sud rispetto al blocco geometricamente più elevato di Cava Maona-Grotta Maona.

5. I TRAVERTINI DELLA VALDINIEVOLE

Le successioni carbonatiche mesozoiche dell'area di Montecatini e Monsummano rappresentano anche i principali serbatoi per le locali acque (termali e non) presenti. La loro circolazione all'interno di questi nuclei ne determina un arricchimento nello ione calcio ed una conseguente deposizione, principalmente per degassazione, di depositi carbonatici continentali, ovvero di "travertini" s.l., al momento della loro venuta a giorno. Eppure, le caratteristiche dei depositi carbonatici continentali sono strettamente legate al loro ambiente deposizionale (Ford e Pedley, 1996) ed una loro differenziazione nella nomenclatura ne permette di distinguere anche le origini. In tal senso, i depositi carbonatici continentali, sia quelli precipitati da acque calde che da acque a temperatura ambiente, sono genericamente conosciuti con il termine di "travertini". In realtà, questo termine, che deriva dal latino "*lapis Tiburtinus*" e si riferisce alla pietra estratta nell'area di Tivoli e depositata da acque termali, dovrebbe indicare un ben precisa tipologia di roccia sulla base delle caratteristiche deposizionali, petrologiche, geochimiche ed isotopiche, che riflettono le condizioni chimico-fisiche delle acque da cui precipitano. Pertanto, oggi i depositi carbonatici continentali da sorgenti termominerali, ovvero i Travertini, sono di regola separati

da quelli precipitati da acque a temperatura ambiente in corrispondenza di sorgenti carsiche e/o di sistemi fluvio-palustri, ovvero i Calcareous Tufa (Ford & Pedley, 1996; Riding, 2002; Capezzuoli *et al.,* 2014).

Da un punto di vista litologico-sedimentologico, i "Travertini" sono calcari compatti, ben stratificati e fittamente laminati che, nella zona prossimale del sistema termale, sono dominati da croste cristalline, mentre nella parte distale da microbialiti (formati su mucillaggini di origine microbica) spesso associati a bolle calcificate. I depositi di travertino si depositano in vicinanza di sistemi di fratture o faglie normali, le quali agiscono da vie preferenziali per la risalita rapida di acque calde profonde, e sono pertanto utili nell'individuazione delle strutture tettoniche attive o sismogenetiche (Hancock *et al.*, 1999; Brogi & Capezzuoli, 2009).

Invece, i "Calcareous tufa" presentano una struttura principalmente microcristallina formatisi da acque incrostanti di bassa temperatura e di solito di origine carsica. In genere, formano corpi calcarei massicci e molto porosi, con abbondanti resti di microfite (colonie microbiali, muschi) e di macrofite (piante e arbusti, sia in posizione di vita sia come frammenti o foglie). Le caratteristiche geochimiche dei calcareous tufa sono determinate prevalentemente dalle condizioni climatiche, in quanto capaci di influenzare le caratteristiche chimico-fisiche delle acque carsiche e dei loro derivati.

L'area della Valdinievole costituisce la più importante emergenza di depositi carbonatici continentali nella Toscana a Nord del Fiume Arno (Capezzuoli, 2013 con bibliografia), anche nella generica definizione di "travertini s.l." (es. Lotti, 1910).

Nell'area termale di Valdinievole-Montecatini-Monsummano (Grassi *et al.*, 2011), i depositi di travertino affioranti sono caratterizzati da un'estensione areale relativamente limitata (inferiore a 0,15 kmq) ed in parte risultano rimaneggiati. Questi affioramenti erano tutti stati connessi con le sorgenti termominerali presenti nell'area (Canevari, 1923; Carobbi e Cipriani, 1954; Trevisan *et al.*, 1971; Grassi *et al.*, 2011) e sono stati attribuiti genericamente al Quaternario (Azzaroli, 1948; Bertini & Del Papa, 1961).

In particolare, gli affioramenti (ai quali Grassi et al., 2011 attribuiscono la nomenclatura "Travertino" A, B e C) si trovano: A) in corrispondenza del centro abitato di Montecatini Terme (loc. la Fortuna-Stabilimento Tettuccio), B) lungo il versante in sinistra idrografica del Fiume Nievole (loc. Pieve a Nievole-Grotta Parlanti) e C) a sud di Serravalle Pistoiese (loc. Ponte di Serravalle) (Fig. 17).

In accordo con Grassi et al. (2011), analizzando la distribuzione spaziale di questi depositi in relazione alla localizzazione delle principali faglie individuate è possibile osservare come i "travertini s.l." siano associati a zone verosimilmente caratterizzate da un'intensa fratturazione. Questo è particolarmente evidente per i depositi di travertino di Montecatini Terme (Travertino A) che si estendono al di sopra di un'area caratterizzata dall'intersezione di sistemi di faglie diretti NNO-SSE e NNE-SSO (Fig. 16a).

Analogamente, i Travertini B e C sono localizzati in corrispondenza di zone di terminazione laterale e/o di incrocio tra differenti sistemi di faglie, rispettivamente, NO-SE e N-S/NNE-SSO. Segue la descrizione e dei dati analitici degli affioramenti:

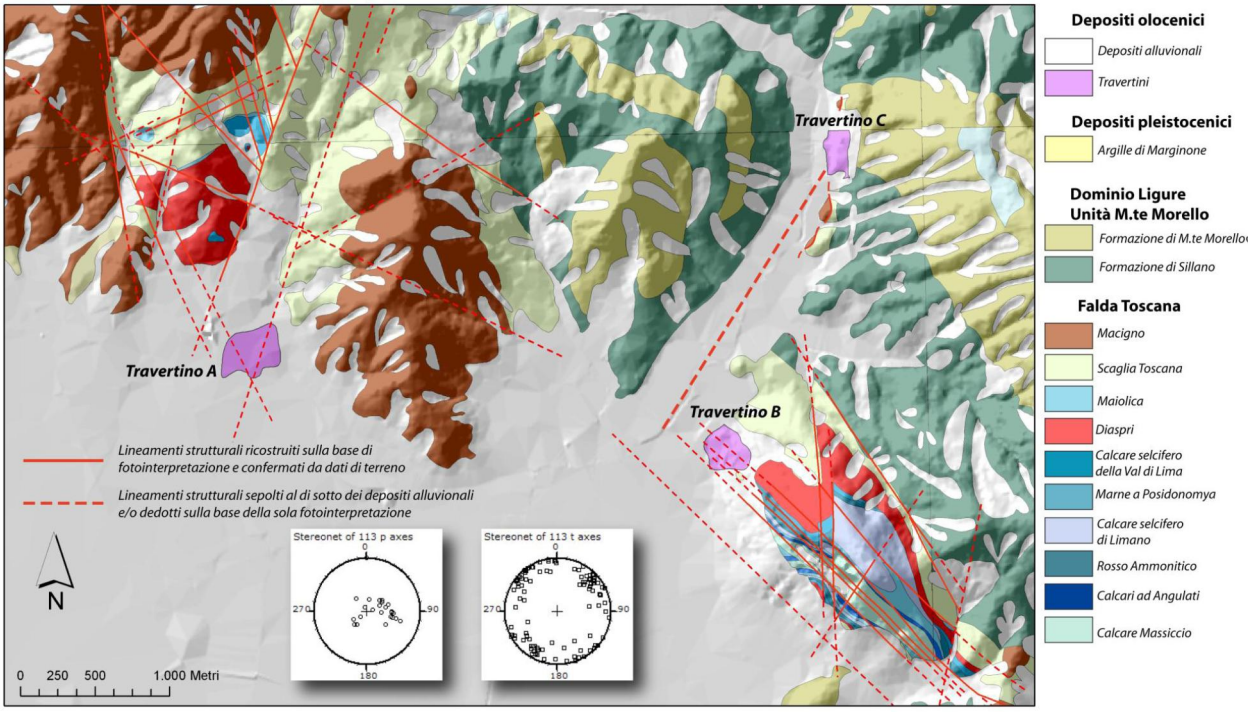


Fig. 17 – Ubicazione degli affioramenti di travertino in Valdinievole (da Grassi *et al.*, 2011).

A – Montecatini Terme

In questo ambito è stato studiato l'affioramento di travertino prossimo allo stabilimento Tettuccio, invece che quello dello stabilimento la Fortuna (già descritto e campionato da Grassi *et al.*, 2011). In ogni caso entrambe le zone appartengono, come si nota sulla carta geologica di Fig. 16a, alla stessa placca di travertino.

In particolare, si tratta di 2 piccoli affioramenti presenti all'interno del parco dell'area termale del Tettuccio. Rappresentano gli unici residui visibili dei depositi presenti nell'area e che sono stati intensamente antropizzati (escavazione e adattamento ad arredo urbano) durante i secoli. Proprio per la loro limitatezza, gli affioramenti si presentano molto alterati e di colore nocciola - grigio scuro (Fig. 18).



Fig. 18 – Affioramenti di travertino presso lo Stabilimento Tettuccio

Da un punto di vista sedimentologico, gli affioramenti mostrano una stratificazione regolare e piano-parallela, caratterizzata da dominanti livelli micritici e microbiali (Microbial mats – Guo & Riding, 1999) da centimetrici a decimetrici (Fig. 18). La stratificazione risulta qui immergente verso sud-est di circa 15-20° con un'apparente forma semicircolare. Localmente, i livelli microbiali sono alternati a croste cristalline ed a porzioni lenticolari con incrostazioni tubuliformi in posizione verticale e rappresentanti precedenti vegetazioni, presenti nel sistema deposizionale e incrostate dalle acque. In maniera molto subordinata, sono presenti piccole porzioni lentiformi di depositi granulari, come sabbie intraclastiche o granuli rivestiti.

Le facies, le geometrie e la morfologia osservata permettono di ipotizzare che l'ambiente deposizionale fosse rappresentato da una morfologia coniforme (mound), con modesta elevazione e bassa inclinazione dei fianchi, in cui la parte apicale era rappresentata dalla zona di risorgenza puntuale delle acque termali (da nord-ovest e verosimilmente in corrispondenza dell'attuale Stabilimento Regina, dove poi è stata effettuata una attività di scavo). Il Mound è una morfologia deposizionale che si forma di preferenza su substrati sciolti (Curewitz and Carson, 1997; Capezzuoli *et al.*, 2014; Mohammadi *et al.*, 2019) lungo i sistemi delle principali fratture. La presenza di vegetazione suggerisce che nell'area osservata circolasse acqua termale con temperatura relativamente basse (capaci di permettere la colonizzazione delle piante).

B – Grotta Parlanti



Fig. 19 – Affioramento di travertino presso Grotta Parlanti

Si tratta di una esteso corpo sedimentario collocato sul versante NO del Colle di Monsummano, con una apparente forma a ventaglio (anche se una estesa antropizzazione ne previene una maggiore definizione) che si apre verso la valle del Fiume Nievole. Tale antropizzazione, insieme ad un limitato accesso, non consente una osservazione dettagliata del corpo. Localmente sono, comunque, riconoscibili le evidenze di un precedente attività estrattiva con pareti verticali tagliate a filo diamantato, dove è stato possibile effettuare una parziale descrizione geometrica e sedimentologica.

In tal senso, si osserva che il corpo risulta regolarmente stratificato, pianoparallelo e con una giacitura immergente verso Nord-Ovest di circa 20-30°. La stratificazione è costituita da livelli da centimetrici a decimetrici, prevalentemente formate da croste abiotiche cristalline, e in maniera subordinata da livelli micritici e microbiali (Fig. 19). Localmente, è presente un'abbondante porosità primaria interstratale, distribuita principalmente lungo la stratificazione che è stata sfruttata ed ingrandita da fenomeni di carsismo secondario a sviluppo sia verticale che orizzontale. Depositi speleogenetici (stalagmiti e croste) sono localmente presenti.

Queste limitate caratteristiche non permettono di definire in dettaglio l'ambiente deposizionale. Si tratta sicuramente di un pendio (slope) con media inclinazione e

lungo il quale acque incrostanti, provenienti da sorgenti termali localizzate lungo il versante del Colle di Monsummano, scorrevano verso il fondovalle a NO, sfruttando il gradiente morfologico e creando l'incrostazione. La morfologia deposizionale sembra ricordare una dorsale (Ridge - Brogi e Capezzuoli, 2009; Brogi *et al.*, 2021) orientata con direzione NE-SO e asimmetrico nel settore NO, ma non si può completamente escludere la presenza di un mound. L'assenza di vegetazione incrostata indica che le acque scorrenti avevano una temperatura relativamente elevata (acque termali), capaci di inibire la presenza di piante.

c) Ponte di Serravalle.

Si tratta di depositi collocati in riva sinistra del Fiume Nievole, per una lunghezza di 150-180 metri ed uno spessore fino ad un massimo di 25 metri. Il corpo risulta sospeso rispetto all'attuale fondovalle alluvionale (terrazzo fluviale), con la superficie superiore tipicamente sub-orizzontale e la parte laterale esposta per la successiva erosione fluviale. Qui è possibile osservare la geometria interna del corpo, che risulta formata da una stratificazione generalmente caotica e solo localmente organizzata in strati con giaciture da sub-orizzontali a localmente verticali. Le litofacies riconoscibili sono formate prevalentemente da lamine e croste micritiche centimetriche a cui si alternano depositi granulari in geometria lenticolare, come fanghi micritici, sabbie intraclastiche e granuli rivestiti (Fig. 20). Molto abbondante è la componente vegetazionale incrostata, sia in posizione di vita verticale (fitoermale), sia come clasto trasportato e accumulato (fitoclasti). Nelle porzioni più porose, sono diffuse forme di carsismo e depositi speleogenetici secondari (stalagmiti e croste).



Fig. 20 – Calcareous tufa del Ponte di Serravalle

Le caratteristiche sedimentologiche e le geometrie permettono di attribuire a queste rocce la denominazione di calcareous tufa, ovvero formate in un ambiente deposizionale di tipo fluviale con locali morfologie a cascata e a barriera. Le acque erano sicuramente a bassa temperatura e permettevano un'intensa colonizzazione vegetazionale. Il sistema è interpretabile come un antico terrazzo fluviale del Fiume Nievole che, in quel periodo, era capace di depositare sedimenti carbonatici almeno per quel tratto di asta fluviale.

L'età di questi depositi potrebbe rappresentare un'utile indicazione sull'attività delle sorgenti (e della tettonica associata) in epoche passate. In tal senso, i carbonati sono ottimi materiali dove poter applicare metodi di datazione radiometrica (U/Th). Purtroppo, nel nostro caso, il materiale si è rilevato troppo alterato a causa di fenomeni secondari (legati a circolazione speleogenetica e pedogenizzazione). In ogni caso si possono fare alcune considerazioni.

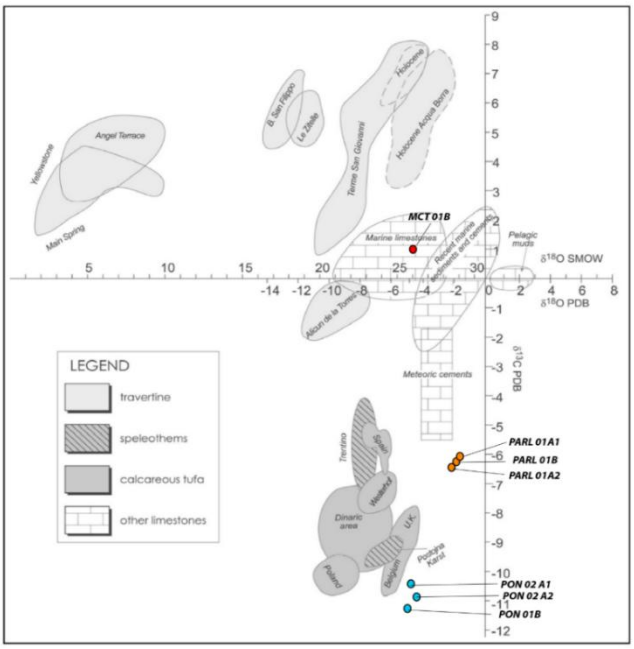
Infatti, per i depositi del Tettuccio (depositi A), questi risultano sviluppati in corrispondenza (o addirittura soprastante) dell'attuale fondovalle alluvionale. Quest'ultimo si è formato sicuramente durante l'Olocene e conseguentemente è possibile una simile età anche a questi depositi e minore a 10.000 anni.

Più complicato è l'attribuzione dei depositi B (Grotta Parlanti) e C (Ponte di Serravalle). Questi, infatti si trovano sospesi sull'attuale fondovalle alluvionale e, conseguentemente, ne sono più antichi. In assenza di dati diretti, diventa difficile conoscere se la precedente fase deposizionale sia Pre-Olocene, oppure Intra-Olocene.

In altri contesti deposizionali toscani (si veda Capezzuoli *et al.*, 2010) sono testimoniate fasi deposizionali dei carbonati continentali in idonee fasi climatiche (Optimum Climatico: circa 8000 anni fa) durante l'Olocene e precedenti all'attuale deposizione, ma non si può escludere che possano essere più antiche ed appartenenti alle fasi finali del Pleistocene Superiore.

I tre affioramenti sono stati campionati per effettuare le analisi dei rapporti isotopici (espressi con la classica notazione δ) degli isotopi stabili di ossigeno e carbonio che sono legati ai diversi contesti deposizionali delle rocce carbonatiche. In particolare, sono stati analizzati 7 campioni provenienti dai 3 corpi studiati presso il laboratorio di Geochimica degli Isotopi Stabili del Dipartimento di Scienze della Terra "A. Desio" (Prof.ssa G. Della Porta) mediante lo spettrometro di massa. Le composizioni isotopiche del carbonio e ossigeno sono espresse nella notazione convenzionale di delta δ e calibrate rispetto alla scala Vienna Pee Dee Belemnite (V-PDB) utilizzando gli standard internazionali IAEA 603 e NBS-18.

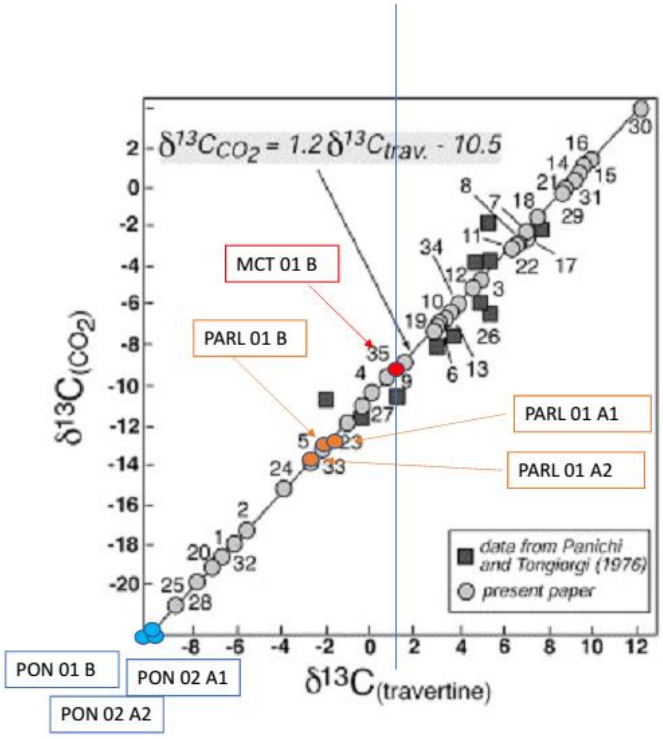
I dati ottenuti sono stati inseriti nei grafici di Gandin & Capezzuoli (2008) (Fig.21), che evidenzia la diversa distribuzione dei valori isotopici di C e O, e di Panichi & Tongiorgi (1975) e di Minissale (2004) (Fig. 22), dove vengono messi in relazione il valore isotopico del $C_{Travertino}$ con quello del C_{CO2}.



sample	weight micrograms	d13C	SD d13C	d18O	SD d18O
PARL 01 B	189	-2.07	0.02	-6.24	0.05
PARL 01 A1	375	-1.96	0.08	-6.11	0.06
PARL 01 A2	200	-2.50	0.03	-6.49	0.04
PON 01 B	295	-11.32	0.13	-4.92	0.09
PON 02 A2	196	-10.73	0.02	-4.58	0.03
PON 02 A1	214	-10.31	0.01	-4.77	0.03
MCT 01 B	355	1.31	0.11	-5.52	0.06

Fig. 21 - Grafico di Gandin & Capezzuoli (2008). Campioni analizzati:

- cerchio rosso-MCT, Terme Tettuccio;
- cerchi arancioni-PARL, Grotta Parlanti;
- cerchi celesti-PON, Ponte di Serravalle.



sample	weight micrograms	d13C	SD d13C	d18O	SD d18O
PARL 01 B	189	-2.07	0.02	-6.24	0.05
PARL 01 A1	375	-1.96	0.08	-6.11	0.06
PARL 01 A2	200	-2.50	0.03	-6.49	0.04
PON 01 B	295	-11.32	0.13	-4.92	0.09
PON 02 A2	196	-10.73	0.02	-4.58	0.03
PON 02 A1	214	-10.31	0.01	-4.77	0.03
MCT 01 B	355	1.31	0.11	-5.52	0.06

Fig. 22 – Grafico di Panichi & Tongiorgi (1975) e Minissale (2004). Campioni analizzati: cerchio rosso-MCT, Terme Tettuccio; cerchi arancioni-PARL, Grotta Parlanti; cerchi celesti-PON, Ponte di Serravalle.

Dalla loro osservazione si evince che:

i) il campione prelevato a Montecatini presso lo stabilimento Tettuccio (MCT – Travertino A) ha le maggiori caratteristiche di "termalità" in entrambi i grafici;

ii) I campioni (PON – campione C) prelevati a Ponte di Serravalle mostrano una chiara evidenza di origine da acque fredde, e sono riferibili a Calcareous Tufa.

iii) I campioni prelevati a Monsummano (PARL – Travertino B) presso Grotta Parlanti, presentano un dato del $\delta^{13}C$ leggermente negativo (Grafico di Panichi e Tongiorgi, 1975; Minissale, 2004) ed una distribuzione transizionale verso i calcareous tufa (grafico di Capezzuoli & Gandin, 2008). Considerando le evidenze sedimentologico di campagna (dove era evidente l'assenza di vegetazione), è possibile ipotizzare un sistema termale dove le acque potevano essere mescolate con acque di origine superficiale e capace di fornire caratteristiche isotopiche "miste". Viste le caratteristiche generali, il deposito B è comunque descrivibile come un travertino.

6. IL CARSISMO NELL'AREA TERMALE DI MONTECATINI

Per quanto riguarda questo aspetto, è molto nota l'unica cavità carsica ubicata nella parte settentrionale del nucleo carbonatico di Montecatini, ovvero la Grotta Maona. Questa è una cavità carsica posta poco ad est dell'ampia area di cava di Cava Maona nel Calcare selcifero di Limano, posta a nord della località Casina Rossa (Fig. 23).

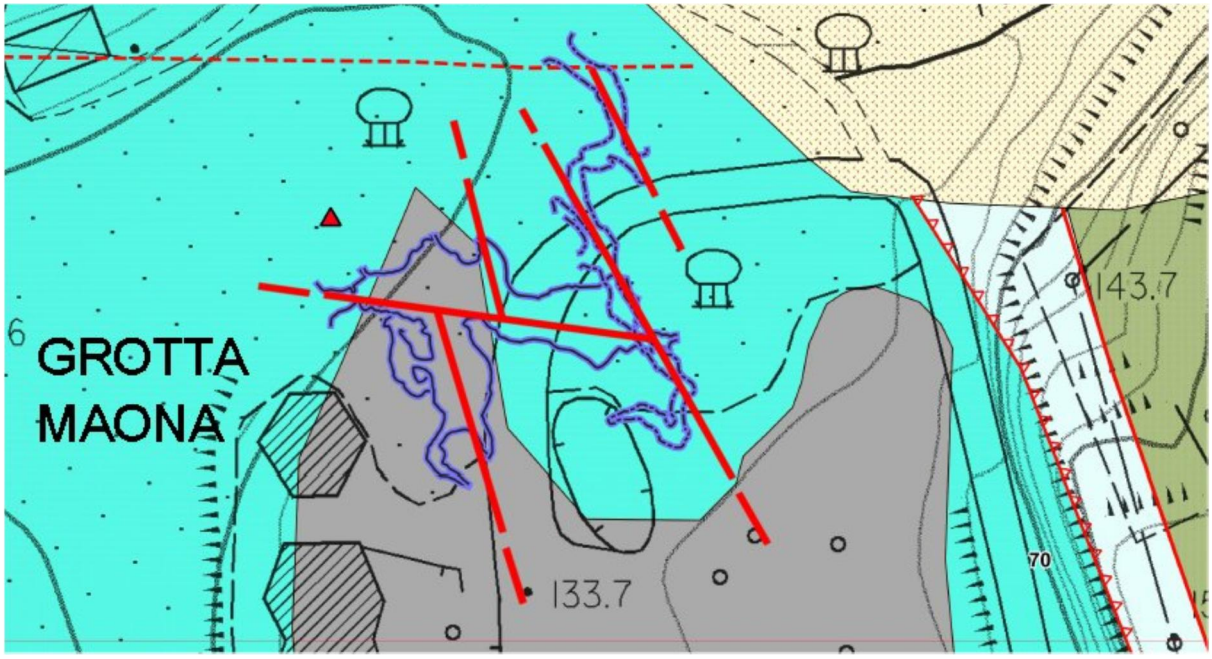


Fig. 23 – Geologia e planimetria della Grotta Maona (Ingrandimento della carta geologica di Fig. 16a). Le linee rosse si riferiscono alle principali faglie e fasci di fratturazione.

La grotta naturale venne scoperta nel 1860 proprio a seguito di una frana causata dal brillamento di una mina durante i lavori di Cava Maona.

La cavità si sviluppa, con una conformazione piuttosto complicata, in direzione EO e NNO-SSE rispecchiando gli allineamenti strutturali principali riscontrati nell'area. In particolare, dall'accesso, posto a circa 140 metri s.l.m. (Fig. 24), poco a nord del fabbricato esistente, si diparte un ramo superiore in direzione E-O che rimane sempre ad una quota superiore ai 130 ed un ramo NNO-SSE posto a quota inferiore.

Sia il ramo inferiore a direzione NNO-SSE che quello E-O si sviluppano nel Calcare selcifero di Limano. Si allega anche la ricostruzione in 3D elaborata dal Prof. Leonardo Piccini sulla base del rilievo eseguito da Piccini et al. nel maggio del 2016 (Fig. 25).

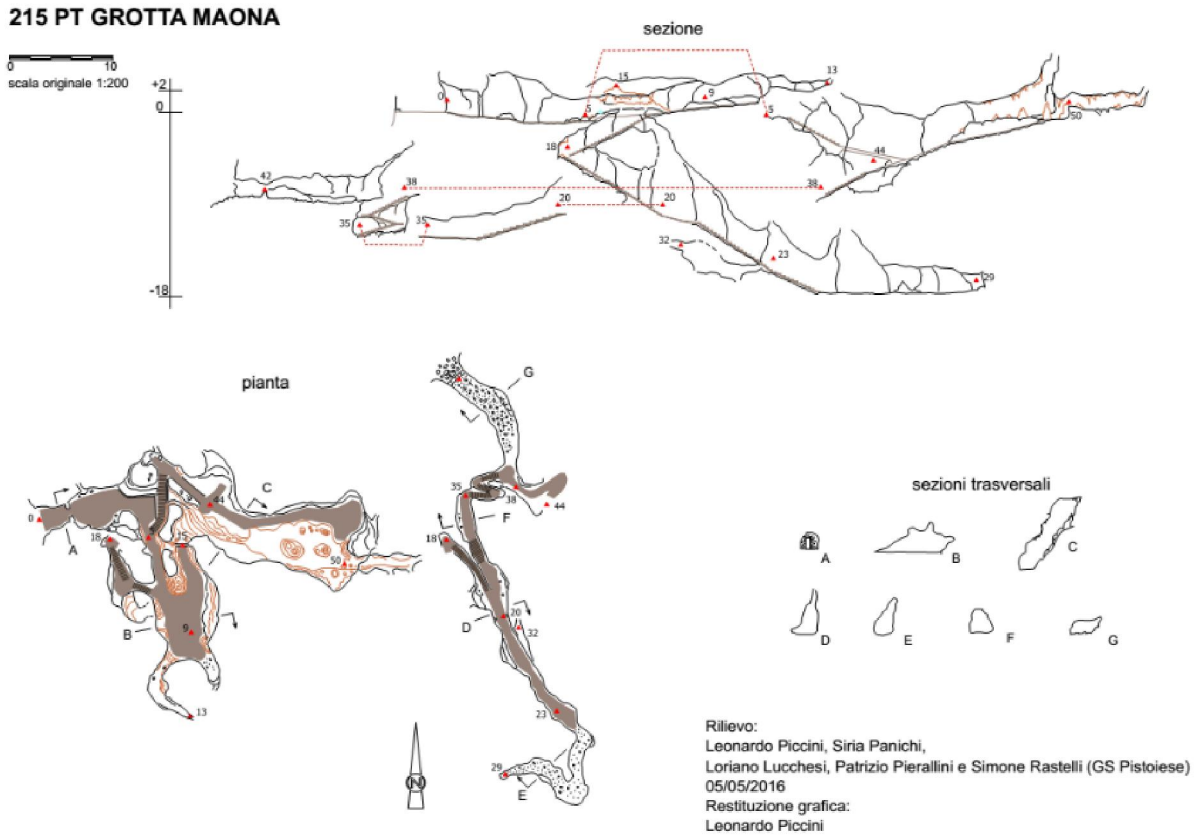


Fig. 24 – Planimetria e sezioni della Grotta Maona (da Piccini e al., 2016)

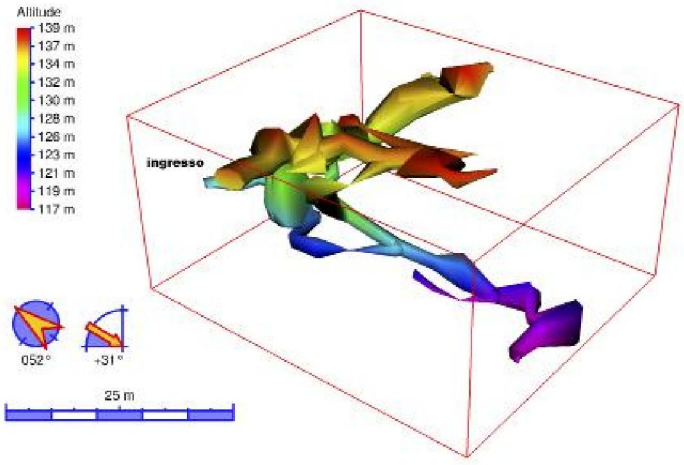


Fig. 25 – Ricostruzione 3D di Grotta Maona di elaborata da Piccini *et al.* (2016)

Nel complesso si tratta di una cavità carsica di modeste dimensioni, è profonda 20 metri ed ha una lunghezza di appena 200 m, ma di notevole interesse geologico sia per i confronti con gli speleotemi di Grotta Giusti impostata nel nucleo carbonatico di Monsummano che per la conferma della ricostruzione strutturale dell'area.

Da un punto di vista ambientale la grotta ha una temperatura costante di circa 15 °C, comprende numerose formazioni di "cascate" di stalattiti e stalagmiti (Fig. 26) ed è accessibile tramite due pozzi, uno all'entrata ed uno all'uscita (Fig. 24).



Fig. 26 – Foto della Grotta Maona – A) entrata – B) sala principale – C) ramo secondario

Le concrezioni sono costituite da depositi macrocristallini, compatti e finemente laminati, con cristalli di calcite colonnare a palizzata. E' da sottolineare che la Grotta non presenta concrezioni legate alla circolazione idrotermale come nel caso di Grotta Giusti a Monsummano. Anche altre strutture strutture carsiche minori sarebbero presenti nell' area, già utilizzate come rifugio/ricovero durante l'ultima guerra, ma che sono state sigillate per motivi di sicurezza nella seconda metà degli anni '70.

7. ATTIVITA' ESTRATTIVE

Nell'area di Montecatini non sono più presenti attività di tipo estrattivo. In passato l'unica cava degna di nota era la Cava Maona dove si coltivava il Calcare selcifero di Limano per pietrame per scopi edilizi e per pietrischi ad uso di massicciate stradali e ferroviarie. L'attività di Cava è stata impostata su un pendio debolmente acclive verso SSE in un'area delimitata dal fosso Maone ad est e dal fosso Castagno Regolo ad ovest. L'area di cava non presenta a tutt'oggi alcun ripristino, infatti il suo grande fronte ad anfiteatro limita in gran parte l'area pianeggiante di lavoro sottostante (Fig. 27). In particolare il fronte di cava scoperto risulta praticamente verticale di circa 90 metri di altezza e il sottostante piazzale mostra che la parte vicina al fronte risulta ribassata di 7-8 metri tale da formare una sorta di bacino chiuso verso sud da un diaframma in roccia. L'area depressa, oltre ad ospitare una grande quantità di materiale lapideo è stata limitatamente colmata da un accumulo di frana proveniente dal ciglio occidentale



Fig. 27 – Fronte della Cava Maona e piazzale antistante



Fig. 28 - Parte sommitale della cava con evidenti fenomeni di scompaginamento della stratificazione e fenomeni di alterazione (indicati dalla freccia).

La parete di cava si presenta per larga parte compatta e con una giacitura favorevole alla stabilità, al contrario, la parte sommitale della parete di cava si presenta con un elevato grado di alterazione (con cambio di colorazione dei Calcari selciferi dal grigio al rossastro) e di scompaginamento (tettonico) (Fig. 28) della stratificazione e, pertanto, predisposto a processi gravitativi significativi.

8. INQUADRAMENTO DEL SISTEMA IDROTERMALE

8.1 Pozzi e sorgenti termali di Montecatini Terme

A Montecatini le sorgenti termali sono state utilizzate fin dai tempi dei Romani come evidenziato dagli scavi archeologici effettuati intorno al 1775 e sono state analizzate per la prima volta nel 1417 da Ugolino da Montecatini nel trattato "De balneorum Italiae proprietatibus ". Nel XVIII secolo, Gran Duca Pietro Leopoldo di Lorena avviò la costruzione dei bagni termali del Bagno Regio (1773), di Terme Leopoldine (1779) e di Tettuccio (1779). Nei successivi decenni, il complesso termale di Montecatini è andato progressivamente aumentando la sua attività con nuovi bagni, ovvero quelli di Gabrielli-La Salute (1830), Torretta (1832), Tamerici (1834), Olivo (1851), Lazzerini (1852), Fortuna (1852), Regina (1855), Scannavini (1870), Grocco (1902) e Giulia (1905).

Agli inizi del 1900 le attività termali non erano regolamentate da Leggi nazionali, sia dal punto di vista estrattivo che nel campo igienico sanitario. In conseguenza della grande espansione turistica della fine del 1800 e dell'inizio 1900, molti alberghi si dotarono di punti di captazione all'interno delle strutture determinando una gestione insostenibile.

Per risolvere questa situazione così impattante, venne istituita la Legge n.702 del 22 Giugno 1913 e furono chiusi 93 pozzi con acqua termale esistenti negli alberghi. Per l'attività di ricerca di dottorato si è ritenuto necessario individuare e localizzare tutti i pozzi non più utilizzati e chiusi in epoca storica. Per realizzare questa cartografia è stato necessario ricostruire la loro posizione dalla documentazione catastale storica ed effettuare un sopralluogo per verificare se per tutti i punti individuati vi è ancora la presenza di manufatti ancora esistenti e la loro accessibilità (Fig. 29).

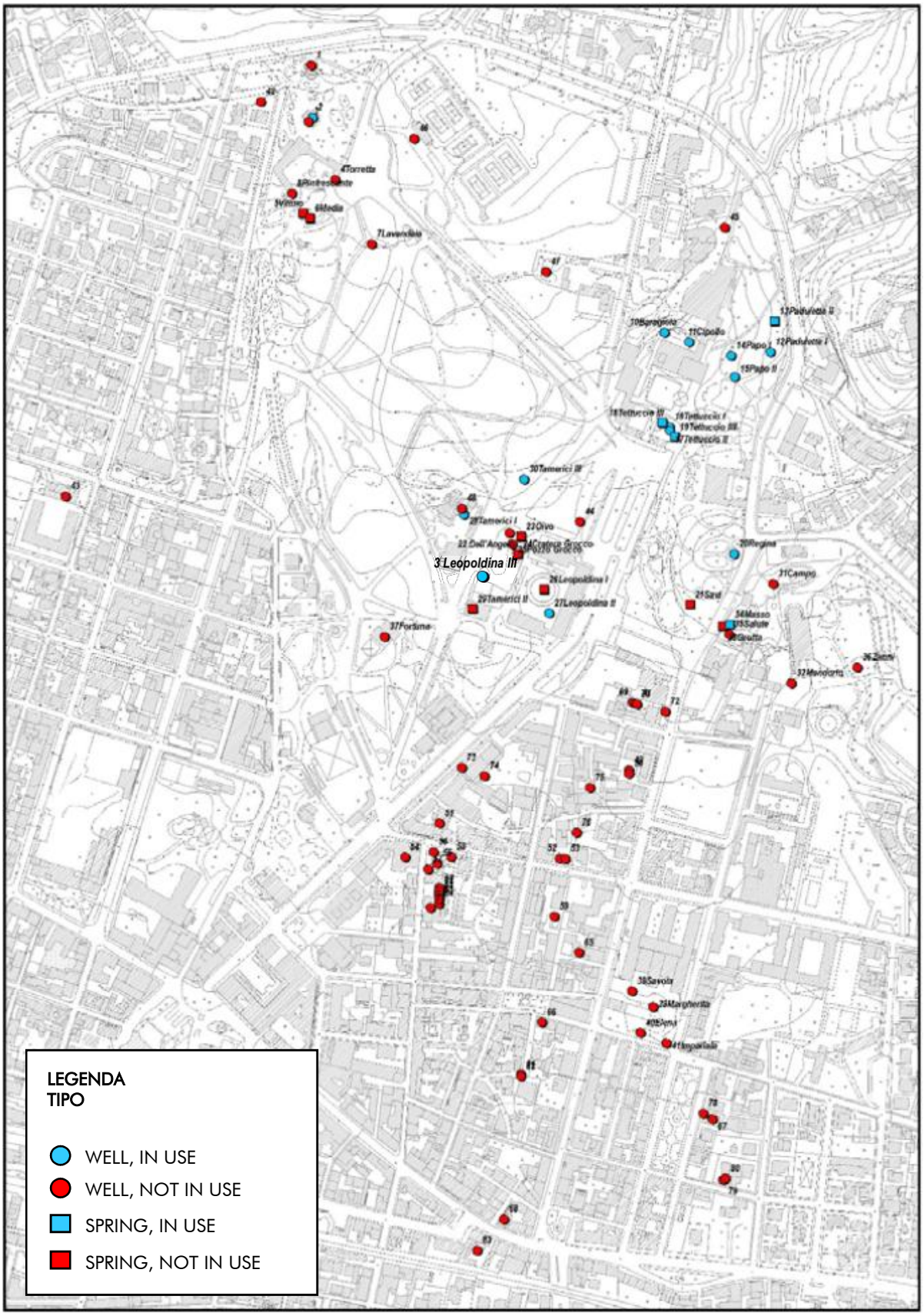


Fig. 29 - Ubicazione dei pozzi e delle sorgenti acquisiti dalla Società Terme (in celeste le sorgenti/pozzi in uso termale o monitoraggio)

I pozzi individuati dalla documentazione catastale, sono distribuiti sull'area di pianura del territorio di Montecatini Terme, sono molto più numerosi rispetto ai pozzi e sorgenti termali utilizzate (Leopoldine, Regina, Tettuccio e Rinfresco), e sono localizzati tutti dentro l'area di concessione. L'individuazione di altri pozzi accessibili è da ritenersi utile ai fini del monitoraggio della falda termale ed a futuri studi di ricostruzione del deflusso sotterraneo delle acque termali e dell'interazione tra acqua termale e acqua superficiale.

8.2 Gli studi idrogeologici precedenti

La comprensione del sistema idrogeologico dell'area e della possibile interferenza che l'utilizzo delle varie sorgenti può generare sulle vicine captazioni, è stato da sempre oggetto di interesse, allo scopo di salvaguardare tutte le manifestazioni idrotermali presenti nell'area.

Citiamo qui di seguito i contributi più significativi, concentrandosi sugli aspetti legati alle portate estratte dalle sorgenti, le temperature delle acque e le possibili interferenze verificatesi nel corso degli ultimi decenni.

In primo luogo Canavari che, nel 1924, stabilì una portata generale di tutte le sorgenti termali di Montecatini pari ad almeno 38 l/s. L'erogazione del campo idrotermale di Montecatini era, secondo lo stesso autore, garantito dai due nuclei calcarei permeabili de Le Panteraie e Monsummano.

La risalita delle acque termali avveniva, secondo quanto sostenuto da Lotti (1927), attraverso una faglia principale localizzata ad E del Monte delle Panteraie (Rio Castagnaregola) in direzione del Tettuccio.

Canavari inoltre anticipò ciò che nel 1954 sarà confermato dagli studi di L.Trevisan (1954), nell'imputare la maggiore concentrazione di cloruro di sodio nelle acque di Montecatini al fatto che esse attraversino i depositi del Trias e che le acque dovessero "scendere intorno ai 1000 metri per poter affiorare con temperature dell'ordine dei 33-34°C".

Tra le prime ricerche geochimiche sulle acque di Montecatini citiamo quelle pubblicate da Carobbi e Cipriani (1954) che, analizzando i componenti minori (Pb, Ni, Co, Cr), conclusero che acque di Montecatini fossero il prodotto della diluizione di acque marine fossili con acque circolanti oltre che nei calcari, anche nei sedimenti clastici, affioranti per vaste aree intorno ai nuclei calcarei di Montecatini e Monsummano.

Di fondamentale importanza, risulta allora la comprensione dell'assetto tettonico dell'area, con particolare attenzione ai due nuclei calcarei di Montecatini e Monsummano, appartenenti alla Falda Toscana che, secondo quanto riportato da Brandi et al. (1967), erano associabili al dorso di una piega rovesciata come il nucleo della Val di Lima, con uno scollamento a livello della formazione evaporitica e un sovrascorrimento su un flysch oligocenico.

Nel 2005 Malesani & Nolledi (2005), riportano una sintesi dei dati di portata, estratti dalla consultazione dell'archivio delle Terme di Montecatini, tra l'11.03.1932 ed il 31.12.2003. Tali dati sono risultati essere un valido strumento per formulare considerazioni in merito alle possibili interferenze tra gli emungimenti delle diverse sorgenti. Malesani e Nolledi (2005) sottolinearono per primi l'importanza di intensificare le indagini idrogeologiche ed idrauliche, sintetizzate nel controllo della portata e delle variazioni di pressione al pozzo Leopoldina e nel contempo di verificare gli

Bacino Idrotermale di Montecatini Terme (fonte: Malesani & Nolledi, 2005)							
Sorgenti/Pozzi	Anno	Prof. (m da p.c.)	Quota di riferimento (m slm)	Bocca pozzo (m slm)	Prevalenza (m)	Qmax (l/s)	Note
LEOPOLDINA	1953	-53,15		33,625	25	60	durante le fasi finali dell'esecuzione del foro
						tra 11 e 21	1952-1953
						tra 5 e 7	regolata artificialmente
TETTUCCIO		-28,3	39,295		4-6	3-3,5	
REGINA	1951	-22,12		45,215	1,5	0,75 - 0,9	
SAVI			41,613			0,8 - 0,9	
TORRETTA			45,853			0,1 - 0,3	
RINFRESCO				53,22		6 - 15	
GIULIA		-13		55,45		17-18	
TAMERICI		-3,65				0,02	

Tab. 1 - Dati tecnici delle principali sorgenti termali (da Malesani & Nolledi, 2005)

effetti di tale operazione sulla piezometrica delle altre sorgenti. La Tabella 1 sintetizza i principali dati di riferimento delle sorgenti del bacino idrotermale analizzate da Malesani e Nolledi (2005).

Nel 2010 un altro importante approfondimento è stato realizzato da G. Chiocciora, che, incaricato dello studio per la realizzazione del Pozzo Leopoldina III, ha effettuato una ricognizione sulle principali sorgenti, realizzando su ognuna di esse le analisi chimiche (componenti principali, T, conducibilità elettrica, residuo fisso e pH).

G.Chiocciora nel 2010 ha censito 41 fonti con acqua termale nel comprensorio termale di Montecatini (vedi Tabella 2).

La tabella mostra che la composizione chimica delle acque è molto varia, oscillando da un minimo di salinizzazione alla Sorgente Padulette, 2.975 mg/l, al massimo alla Sorgente Campo con 18.025 mg/l.

N° Inventario	DENOMINAZIONE del PUNTO d'ACQUA	DATA PRELIEVO	TEMPERATURA (°C)	CONDUCIBILITA' ELETTRICA (µS/cm)	RESIDUO FISSO (mg/lit)	PH	CLORURI (mg/lit)	SOLFATI (mg/lit)	CALCIO (mg/lit)	AMMONIACA (mg/lit)	NITRITI (mg/lit)	NITRATI (mg/lit)	FERRO (µg/lit)	MAGNESIO (mg/lit)
2	RINFRESCO 1	31-01-08	26,1	6070	n.d.	7,0	1.910	327	205	< 0,05	< 0,002	5,0	n.d.	33,6
26	LEOPOLDINE II	18-12-09	33,4	21.300	16.430	6,9	9.017	1.418	603	1,5	< 0,01	0,2	< 2	125
7	POZZO LAVANDAIA	22-09-08	20,1	9.340	5.900	6,96	2.950	572	270	ASSENTE	< 0,02	5,0	< 0,03	68,9
1	GIULIA	22-09-08	27,9	7.170	4.395	7,02	2.180	398	210	ASSENTE	< 0,02	1,98	< 0,03	61,5
4	TORRETTA	22-09-08	26,5	13.120	8.820	7,06	4.680	788	280	ASSENTE	0,55	1,38	< 0,03	93,3
22	POZZO DELL'ANGELO	22-09-08	n.d.	16.730	11.775	6,94	6.480	1.020	390	0,78	< 0,02	2,7	0,05	177,4
11	CIPOLLO	24-09-08	26,1	7.500	4.855	7,11	2.040	437	203	0,05	< 0,02	2,9	< 0,03	52,5
10	BARAGIOLA	24-09-08	24,2	6.890	4.420	7,12	2.740	406	178	0,06	0,03	1,7	< 0,03	39,1
12	PADULETTE I	01-10-08	22,8	4.600	3.030	6,84	1.360	225	172	n.d.	< 0,02	3,8	< 0,03	n.d.
13	PADULETTE II	01-10-08	20,6	4.590	2.975	6,92	1.270	243	162	n.d.	< 0,02	4,1	< 0,03	n.d.
14	PAPO I	01-10-08	n.d.	8.930	6.170	6,93	3.060	486	269	n.d.	< 0,02	2,8	< 0,03	n.d.
15	PAPO II	01-10-08	n.d.	7.800	5.220	6,97	2.590	423	235	n.d.	< 0,02	2,8	< 0,03	n.d.
15bis	PAPO III (nuova manifestazion	01-10-08	19,9	11.970	8.670	7	4.290	702	348	n.d.	< 0,02	1,9	< 0,03	n.d.
21	SAVI	01-10-08	27,8	23.700	18.025	6,75	9.340	1.480	624	n.d.	< 0,02	1,8	< 0,03	n.d.
34	SALUTE	01-10-08	20,0	22.800	17.080	7	8.820	1.530	625	n.d.	< 0,02	3,5	< 0,03	n.d.
37	SAVOIA	01-10-08	19,8	6.460	4.460	7,21	2.060	711	388	n.d.	< 0,02	1,7	< 0,03	n.d.
40	IMPERIALE	01-10-08	18,7	4.180	3.175	7,2	970	261	351	n.d.	< 0,02	2,6	< 0,03	n.d.
30	CAMPO	01-10-08	27,9	23.700	18.075	6,9	9.510	1.470	660	n.d.	< 0,02	1,7	< 0,03	n.d.
31	MANDORLO	01-10-08	22,1	16.470	12.240	7	6.240	954	507	n.d.	< 0,02	1,6	< 0,03	n.d.
20	REGINA	04-02-08	26,7	24.700	17.480	6,5	8.930	1.410	674	4,0	< 0,002	< 1,0	0,219	131
20	REGINA	01-10-08	26,9	24.600	18.110	6,6	8.880	1.485	689	n.d.	< 0,02	1,7	< 0,3	n.d.
14	PAPO I	16-12-08	20,3	8.860	5.820	6,7	2.600	496	247	n.d.	0	3,6	0	n.d.
15	PAPO II	16-12-08	24,1	7.760	4.955	6,8	2.400	440	295	n.d.	0	3,8	0	n.d.
16-17	TETTUCCIO I + II	06-02-08	25,5	15.900	10.990	6,8	5.210	880	495	0,73	< 0,002	< 1,0	0,017	70.7
18	TETTUCCIO III	16-12-08	24,5	11.270	8.040	7,1	3.550	748	570	n.d.	0	3,2	0,01	n.d.
19	TETTUCCIO IV	16-12-08	22,0	11.443	8.100	7,1	4.100	721	490	n.d.	0	3,7	0	n.d.
27	TAMERICI I	16-12-08	n.d.	19.320	14.820	6,9	7.900	980	390	n.d.	0	10,6	0,03	n.d.
41	LEOPOLDINE III°	18-12-09	33,4	21.500	17.180	7,1	8.950	1.460	640	1,4	< 0,01	0,3	< 2	96

Tab. 2 – Analisi fisico-chimiche di 41 fonti con acqua termale nel comprensorio termale di Montecatini (da Chiocciora, 2010)

Chiocciora (2010) asserisce che:

a) le acque del bacino termale di Montecatini sono tutte miscele fra un'acqua madre di origine profonda a salinità superiore a 23 g/lit e temperatura superiore a 34°C ed acque di circolazione più superficiale;

b) le acque di miscela della circolazione superficiale debbono essere acque a bassa salinità, oligominerali, perché altrimenti si modificherebbero i rapporti di concentrazione dei vari costituenti chimici variando la salinità in valore assoluto;

c) sicuramente le acque di miscela della circolazione superficiale sono originate nella formazione arenacea del "Macigno" che rappresenta più dell'80% degli affioramenti dei rilievi sovrastanti il bacino termale. Le acque circolanti in questa roccia sono di tipo bicarbonato-calciche con salinità totale da 100 a 200 mg/lit;

d) la salinità totale ed il contenuto in cloruro delle sorgenti Tettuccio e Regina indicano un andamento crescente dall'inizio degli anni sessanta, effetto, secondo Chiocciora, da imputare probabilmente al gran proliferare di pozzi per acqua realizzati a monte di Montecatini, in aree non servite dal pubblico acquedotto e in quelle con erogazione molto limitata e discontinua.

Uno studio più recente e molto completo è stato effettuato dal CNR Istituto di Geoscienze e Georisorse-IGG di Pisa (Grassi et al., 2011) a seguito di un protocollo d'intesa con la Regione Toscana (DGRn°1007/2207). L'importanza di questo studio risiede nel fatto che ha avuto il pregio di analizzare l'area termale Valdinievole-Montecatini-Monsummano nel suo complesso attraverso una serie di approfondimenti: l'attualizzazione delle conoscenze geologiche, la caratterizzazione chimico-fisica delle varie emergenze, la valutazione delle quote delle aree di ricarica dei sistemi termali, la definizione dei modelli concettuali di circolazione, la verifica di possibili interferenze fra sistemi termali e falde di pianura, il confronto fra trend storici della pioggia e della portata delle sorgenti e pozzi.

Le finalità di queste attività, opportunamente integrate, erano quelle di:

i) evidenziare possibili criticità ambientali;

ii) individuare altre possibili aree di interesse per eventuali future utilizzazioni delle acque calde;

iii) mettere a punto un programma di monitoraggio della risorsa, oltre che al miglioramento delle conoscenze sul termalismo di queste aree.

Per motivi logistici, soprattutto per la difficoltà di accessibilità sulle sorgenti (in alcuni casi non direttamente accessibili dal personale delle terme), non fu possibile per il CNR effettuare alcune attività previste, come ad esempio le prove di portata atte a definire i parametri idraulici dell'acquifero e ad evidenziare possibili interferenze fra i diversi punti d'acqua. Queste prove sono state effettuate nel 2016 e interpretate nel presente lavoro di dottorato di ricerca. Era prevista una seconda prova di monitoraggio nel 2020 a conferma dei risultati ottenuti nella prima ma, per le stesse difficoltà logistiche incontrate dal CNR di accesso allo Stabilimento Leopoldina, non è stato possibile realizzarla, pertanto sono stati interpretati solo i dati raccolti nel 2016.

In Grassi et al. (2011), viene riportato anche un approfondimento conoscitivo delle strutture geologiche locali, attraverso due campagne di indagini geofisiche nella pianura. Questi studi hanno approfondito le conoscenze relative all'assetto geologico-strutturale delle unità carbonatiche affioranti nell'area oggetto di studio ed hanno individuato le principali discontinuità strutturali presenti, al fine di fornire le informazioni necessarie anche ai fini dello studio idrogeologico.

Secondo lo studio del CNR lo schema di circolazione è determinato dalla presenza degli affioramenti mesozoici ai piedi di rilievi montuosi che si spingono a quote significative e questo determina un carico idraulico capace di innescare una circolazione molto profonda e produrre l'anomalia termica nella zona di Montecatini. Inoltre, lo spessore verosimilmente di circa 80 m per la Scaglia, gioca un ruolo importante nell'isolamento del serbatoio carbonatico dal soprastante Macigno.

Sempre secondo Grassi et al. (2011), dai dati istopici dell'O si può escludere un'origine delle acque termali dall'area della Val di Lima e, pertanto, l'alimentazione del sistema idrotermale di Montecatini va ricercata nelle formazioni affioranti poste tra

l'area termale e una quota media massima che dovrebbe aggirarsi intorno ai 500 m s.l.m. Secondo gli autori questo modello di circolazione implica il coinvolgimento della formazione del Macigno della Falda Toscana, anche se con apporti di infiltrazione non paragonabili a quelle delle formazioni calcaree, tenendo anche in considerazione della presenza della sottostante Scaglia poco permeabile.

In ogni caso, un contributo importante può provenire anche dagli affioramenti calcarei della zona di Marliana, date le loro caratteristiche di fratturazione ed altitudine. Secondo questa ricostruzione, è stata stimata dal CNR un'infiltrazione delle acque meteoriche sino ad almeno 600-700 m con una lunga circolazione che determina in primis un importante arricchimento in $CaCO_3$ per l'interazione con i carbonati e, successivamente, un arricchimento in $CaSO_4$ e Cl per interazione con le formazioni evaporitiche triassiche, che, secondo lo studio, devono necessariamente contenere, nel caso di Montecatini, livelli di salgemma (Grassi et al.,2011).

Lo schema di interpretazione vede uno sviluppo della circolazione secondo circuiti sub-circolari, nel quale, più alte sono le quote d'infiltrazione, più lunghi e profondi sono i circuiti seguiti dalle acque e maggiore è il loro grado di salinità. Per lo stesso motivo le sorgenti prossime ai margini degli affioramenti sono in genere caratterizzate da minori salinità, (minore TDS) rispetto a quelli delle emergenze più esterne.

Il quadro della circolazione idrogeologica è ovviamente complicato dalla presenza di faglie e fratture, le quali possono agevolare più o meno la risalita dei fluidi verso la superficie, e dalla presenza di coperture impermeabili che favorisce il miscelamento delle acque nelle parti più superficiali del serbatoio, questo perché l'acqua di origine profonda trovando una copertura impermeabile non può emergere in superficie e circola nei depositi alluvionali orizzontalmente. Questo schema di circolazione delle acque termali di Montecatini quindi non si discosta molto da quello proposto da Brandi (1967) (Fig. 30).

Indipendentemente da questo aspetto, la filtrazione attraverso i materiali alluvionali è accompagnata da perdita di prevalenza che caratterizza quasi tutte le sorgenti principali.

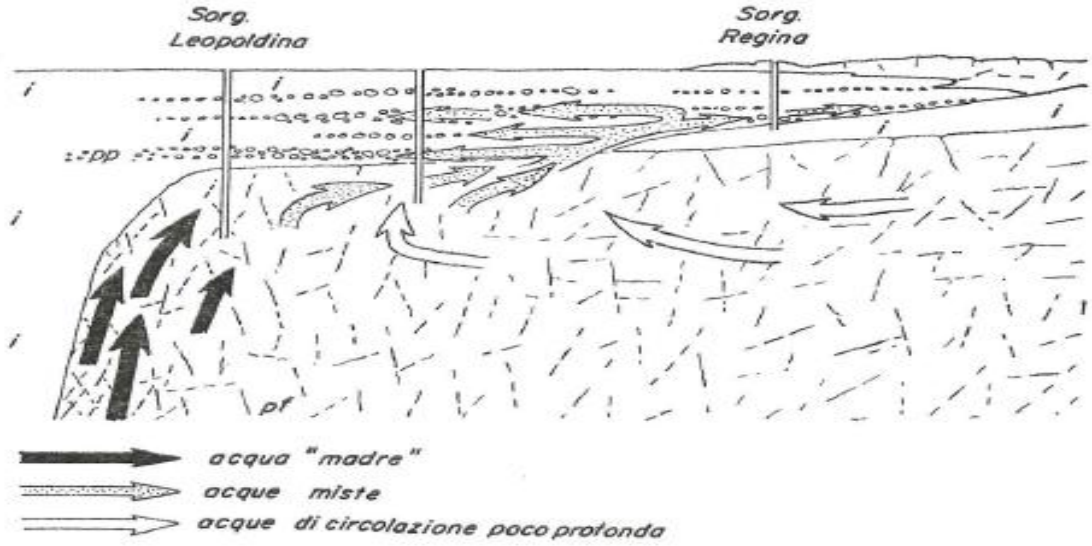


Fig. 30 - Schema di circolazione dell'acqua secondo Brandi et al. (1967). Pf – rocce permeabili per fratturazione: Diaspri e Calcari selciferi; pp – suoli permeabili per porosità: ciottoli e sabbie grossolane del deposito lacustre quaternario; i – suoli impermiabili: Scaglia e argilla del deposito lacustre.

Infine, nel 2015 è stato effettuato un importante studio geochimico e isotopico di dettaglio dei fluidi dal sistema termale di Montecatini (Capecchiacci et al., 2015). Questa indagine ha evidenziato che le caratteristiche delle acque termali di Montecatini Terme dipendono da una lunga interazione acqua-roccia di un'acqua meteorica, che interagice prima con le rocce silico-clastiche (Macigno) e poi penetra nella successione calcarea fino a circa 2700 m di profondità entro le evaporiti tiassiche (Formazione Burano) appartenenti alla Falda toscana (Fig. 31).

I valori dell'^{3}H indicano che la acque termali sono probabilmente legate ad un sistema di circolazione relativamente lungo nel tempo (~ 50 anni).

Le stime geotermometriche suggeriscono, inoltre, la presenza di un serbatoio di fluido principale a T ≥80-95 °C e pressione CO_2~ 0,5 bar, una pressione che è

coerente con i valori stimati per altre sorgenti termali della Toscana centro meridionale. Inoltre, nello studio di Capecchiacci et al. (2015) sono state riconosciute tre

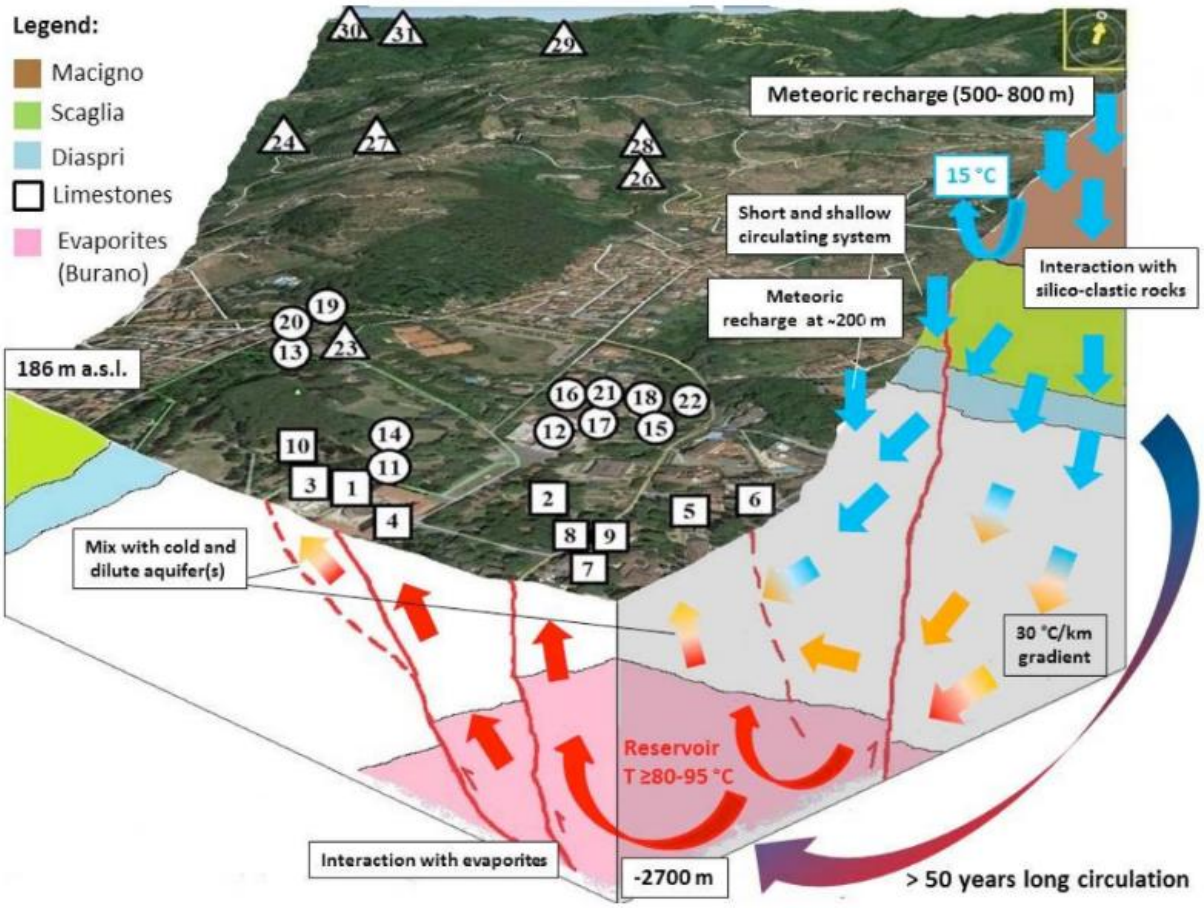


Fig. 31 - Ricostruzione del sistema di circolazione idrotermale (Capecchiacci et al. ,2015)

tipologie di acque, ad alta, media e bassa salinità.

Questa differenza è riconducibile, secondo gli Autori, ad una diversa altitudine dell'area di ricarica, stimata fino a 800 m s.l.m., quindi ad una quota nettamente più alta rispetto a quella ipotizzata pochi anni prima nello studio realizzato dal CNR nel 2011. Questo nuovo modello concettuale individua quindi un bacino di alimentazione più ampio, che, con un assetto tettonico-stratigrafico dell'area favorevole, determina una maggiore ricarica dalle precipitazioni meteoriche rispetto a quanto ipotizzato in precedenza, un aspetto che gioca un ruolo fondamentale per la longevità del sistema idrotermale di Montecatini Terme.

9. GLI STUDI IDROGEOLOGICI EFFETTUATI

9.1 Le Prove di portata sulle Sorgenti Leopoldine

Allo scopo di stabilire le portate effettivamente emungibili dai pozzi Leopoldine II e Leopoldine III, e monitorare gli effetti che tali emungimenti possono generare sulle sorgenti vicine, nell'aprile 2016 è iniziata una campagna di raccolta dati di prove di portata, terminata poi nel giugno 2016. Dati che sono stati analizzati solo successivamente (2019-2020) con l'inizio dello studio di Dottorato.

La necessità di conoscere l'entità di tali portate è relazionata, oltre alla comprensione dei fenomeni di possibile interferenza tra le captazioni all'interno dello stesso bacino idrotermale, alla necessità di dover disporre di un quantitativo di acqua notevole per soddisfare quanto richiesto in relazione anche in previsione della realizzazione di una piscina termale e, in conseguenza, del fabbisogno d'acqua richiesto dalle normative in materia di "piscine termali" sotto il profilo igienico-sanitario.

Ad oggi, la suddetta normativa ha subito un aggiornamento sostanziale che riduce sensibilmente il quantitativo di acque di ricambio giornaliero dalle piscine termali, riducendolo al *"2% del volume della piscina ogni ora, considerando nelle ventiquattro ore solo l'orario di apertura dello stabilimento termale"* (art.47 ter L.R. 38/2004 così come modificata dalla L.R. 74 del 2/11/2016).

Tale aggiornamento risponde ad esigenze di salvaguardia dello sfruttamento della risorsa idrotermale nell'ottica della sua sostenibilità ambientale consentendone il parziale ricircolo nelle stesse piscine termali delle acque emunte o disponibili dal serbatoio termale.

Come riportato nei capitoli precedenti, sono stati acquisiti le seguenti informazioni:

- a) dati di precipitazione annua registrati alla stazione pluviometrica di Montecatini Terme, nell'intervallo temporale 1935 – 2017, disponibili sul portale SIR della Regione Toscana;
- b) dati bibliografici di portata al pozzo Leopoldine II (e Leopoldina III dopo la sua costruzione) e alle sorgenti (Rinfresco, Tettuccio e Regina) per gli anni dal 1932 al

2003, riportati nel documento delle Terme di Montecatini SPA "Portate sorgenti dal 1932-al 2003";

- c) risultati di una prova di portata realizzata dal 12.04.2016 al 14.06.2016 ai pozzi Leopoldina II e Leopoldina III e relativi dati di monitoraggio alle sorgenti Rinfresco, Regina e Tettuccio.

La disponibilità di una mole piuttosto consistente di dati ha reso possibile definire una serie di considerazioni qui di seguito riportate.

L'andamento delle precipitazioni annue registrate alla stazione pluviometrica di Montecatini Terme, per i decenni analizzati, non ha evidenziato particolari andamenti.

Nella Fig. 32 vengono sovrapposti ai dati di precipitazione, quelli di portata registrati alle sorgenti Rinfresco, Regina e Tettuccio e al pozzo Leopoldina II, per i decenni 1932 – 2003, allo scopo di verificare una correlazione diretta tra i dati delle portate e gli aspetti climatici dell'area.

Importanti dati per la gestione del complesso termale sono stati ricavati dai risultati di una prova di portata svolta nell'intervallo temporale 12.04.2016 – 14.06.2016 sui pozzi Leopoldine II e Leopoldine III ed il contemporaneo monitoraggio che ha interessato le sorgenti, più volte citate, Rinfresco, Regina e Tettuccio.

Dalle prove di portata è emerso che, per aumenti progressivi di emungimento dai pozzi Leopoldine II e III, si manifesta una diminuzione progressiva nelle sorgenti vicine, con decrementi più o meno marcati (i maggiori abbassamenti si verificano per le Sorgenti Rinfresco e Regina con valori rispettivamente di 26% e 48% e di 60% e 11%, nei due gradini della prova) determinando l'interruzione precauzionale della prova di portata in data 14.06.2016 (Fig. 32).

Tale diminuzione di portata assume un andamento più lineare per la sorgente Tettuccio, mentre le sorgenti Rinfresco e Regina mostrano dei salti bruschi nelle variazioni dei quantitativi d'acqua idrotermale erogate.

L'ordine di grandezza dei 20-25 l/s corrisponde a quanto era già stato segnalato da Canavari (1924), che stabiliva una portata estraibile di 24 l/s per le sorgenti Leopoldine e spiegherebbe anche la necessità, manifestatasi nel tempo, di dover regolare artificialmente la portata delle Leopoldine a valori ulteriormente inferiori, dell'ordine dei 5-7 l/s (vedi anche Malesani & Nolledi, 2005).

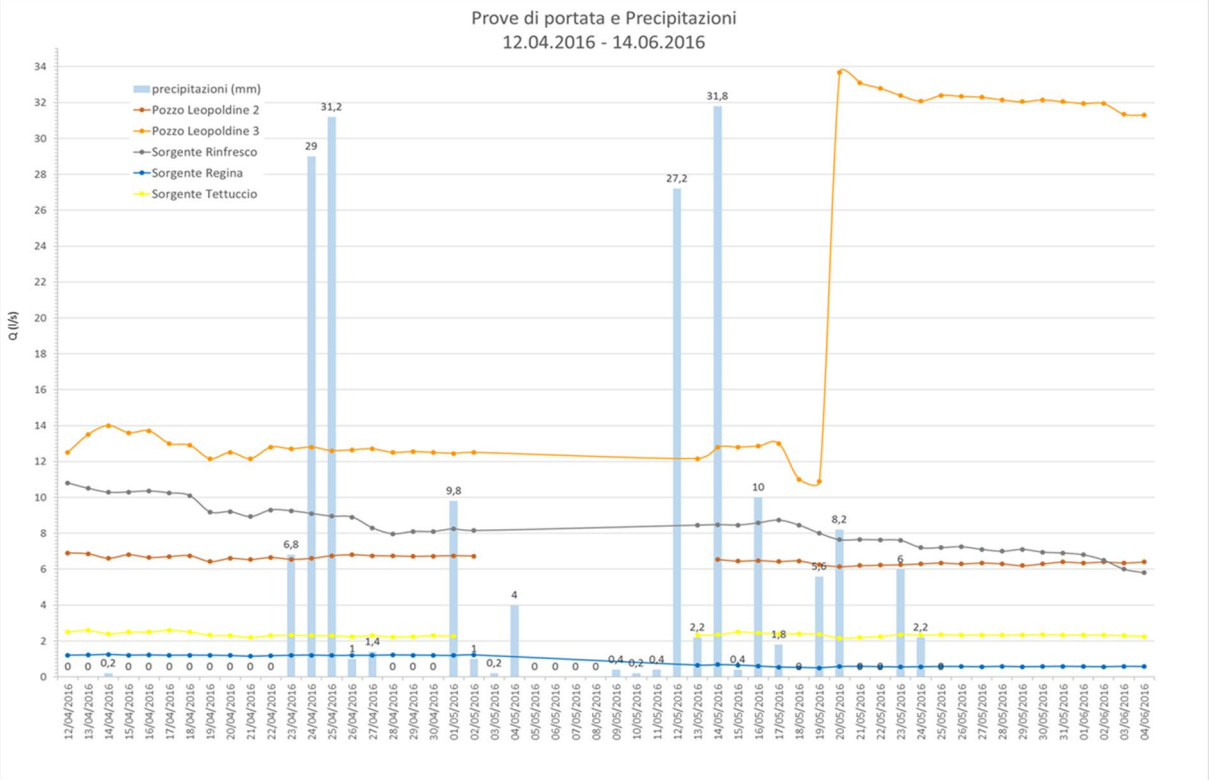


Fig. 32 – Risultati delle prove di portata correlate con l'andamento delle precipitazioni (mm) (barre azzurre)

Un'ulteriore correlazione tra i dati di precipitazione e di portata è stata ricercata sulla base di quanto enunciato da Brandi et al. (1967) secondo cui "*in base principalmente ai dati della sorgente Rinfresco, si può osservare che i minimi di portata seguono con uno sfasamento di 3-4 mesi la stagione secca estiva. Per ciò che si riferisce ai massimi di portata è probabile che essi risentano solo in scarsa misura delle piogge autunnali, che hanno principalmente la funzione di saturare la parte superficiale della zona di percolazione. Quando ciò è stato realizzato, le piogge dell'inverno avanzato e della primavera possono avere un effetto estremamente ra-*

pido sulla portata, che risente dell'aumento di carico idrostatico nelle zone di alimentazione."

La diminuzione della portata alla Sorgente Rinfresco non risulta quindi imputabile a mancati apporti pluviometrici nei 3-4 mesi precedenti, dove viene individuato un picco di precipitazioni, che avrebbe eventualmente dovuto contribuire ad un incremento delle portate alla sorgente. Si conferma pertanto l'influenza solo degli emungimenti effettuati durante l'esecuzione delle prove.

Stesse considerazioni possono essere enunciate in merito alla Sorgente Regina con l'unica differenza che il decremento della portata, dopo un salto piuttosto brusco, tende quasi a stabilizzarsi.

I comportamenti delle due sorgenti sono presumibilmente da imputarsi alla loro diversa quota di affioramento, rispettivamente di circa 53.22 m per Rinfresco, e di circa 45.21 m per Regina. La Sorgente Rinfresco, trovandosi infatti a quote maggiori, risente in modo più consistente delle diminuzioni delle pressioni, disponendo di minor carico idraulico. Viceversa la Sorgente Regina, trovandosi a quote meno elevate, ha un risentimento inferiore.

9.2 Il Monitoraggio delle sorgenti termali

Nel bacino idrotermale di Montecatini, la circolazione idrotermale non è semplicemente il miscelamento conservativo delle acque (ovvero derivanti dalla diluizione della stessa "acqua madre"), si rileva piuttosto un sistema articolato della circolazione nel serbatoio delle rocce del substrato e negli acquiferi termali della copertura alluvionale. Infatti le caratteristiche delle acque rimangono in correlazione, ma con un sensibile raffreddamento passando dalle Sorgenti Leopoldine alla sorgente Regina, aspetto che, secondo lo studio del CNR, esistendo correlazione perfetta fra Cl e SO4 per tutte le acque di Montecatini, deve essere attribuito a fenomeni di perdita di calore nella risalita dei fluidi attraverso i materiali fini della copertura.

Inoltre, secondo lo stesso studio, le variazioni di S04, della Sorgente Tettuccio a

parità di temperatura mostrano un possibile miscelamento con acque della sorgente Regina o simili e quindi, anche in questo caso, evidenziano un complesso sistema di circolazione dentro la copertura.

In base a queste premesse si è ritenuto fondamentale per questo lavoro di Tesi di Dottorato monitorare i parametri fondamentali (Temperatura, pH, TDS, ORP= potenziale Redox), a cadenza mensile, delle 4 sorgenti più importanti, ad oggi utilizzate nella cura idropinica a Montecatini Terme, le sorgenti Leopoldina II e III, la sorgente Rinfresco, la sorgente Tettuccio e la sorgente Regina (Figure 33, 34, 35, 36 e 37). Dall'osservazione e dal confronto dei grafici dai dati ottenuti in questi tre anni di monitoraggio si possono riscontrare variazioni piuttosto importanti.

Di seguito è possibile osservare in sequenza i grafici di Temperatura, pH, TDS, ORP, delle 4 suddette sorgenti autorizzate.

Dalla osservazione dei diagrammi di questi tre anni di monitoraggio si rilevano variazioni in generale abbastanza contenute che però evidenziano, a livello di salinità attraverso i valori di TDS, degli andamenti similari tra gruppi di sorgenti. In particolare per Rinfresco e Leopoldina, dove coincidono i valori di minima del residuo fisso, nel medesimo intervallo temporale (settembre 2020), nello stesso modo coincidono per Regina e Tettuccio 4 mesi dopo (gennaio 2021).

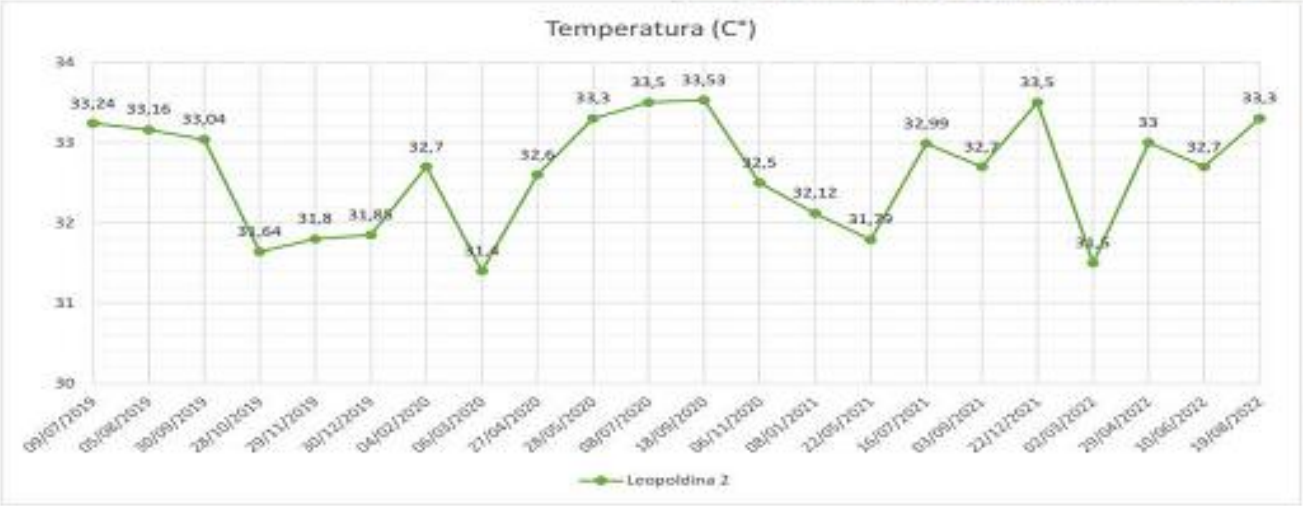
I dati del Pozzo Leopoldina III sono recenti. Infatti, quest'ultimo è stato perforato nel 2007 per sostituire il pozzo Leopoldina II che doveva essere chiuso per la realizzazione della piscine termale. Oggi sono in funzione entrambi e la portata è regimata. Nelle pagine seguenti sono riportati i dati relativi ai parametri di Temperatura, TDS, conducibilità, ORP (potenziale redox), Ph nei due pozzi dello Stabilimento Leopoldina e per le sorgenti Regina, Rinfresco e Tettuccio (Figure 33, 34, 35, 36 e 37).

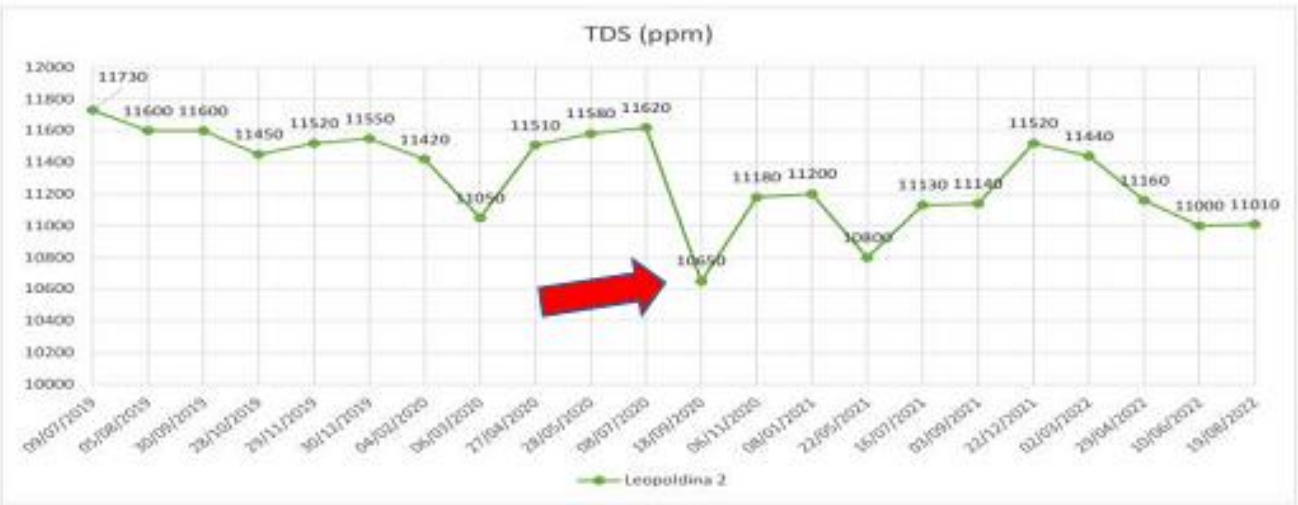
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI FIRENZE

Monitoring

Sorgente Leopoldina 2







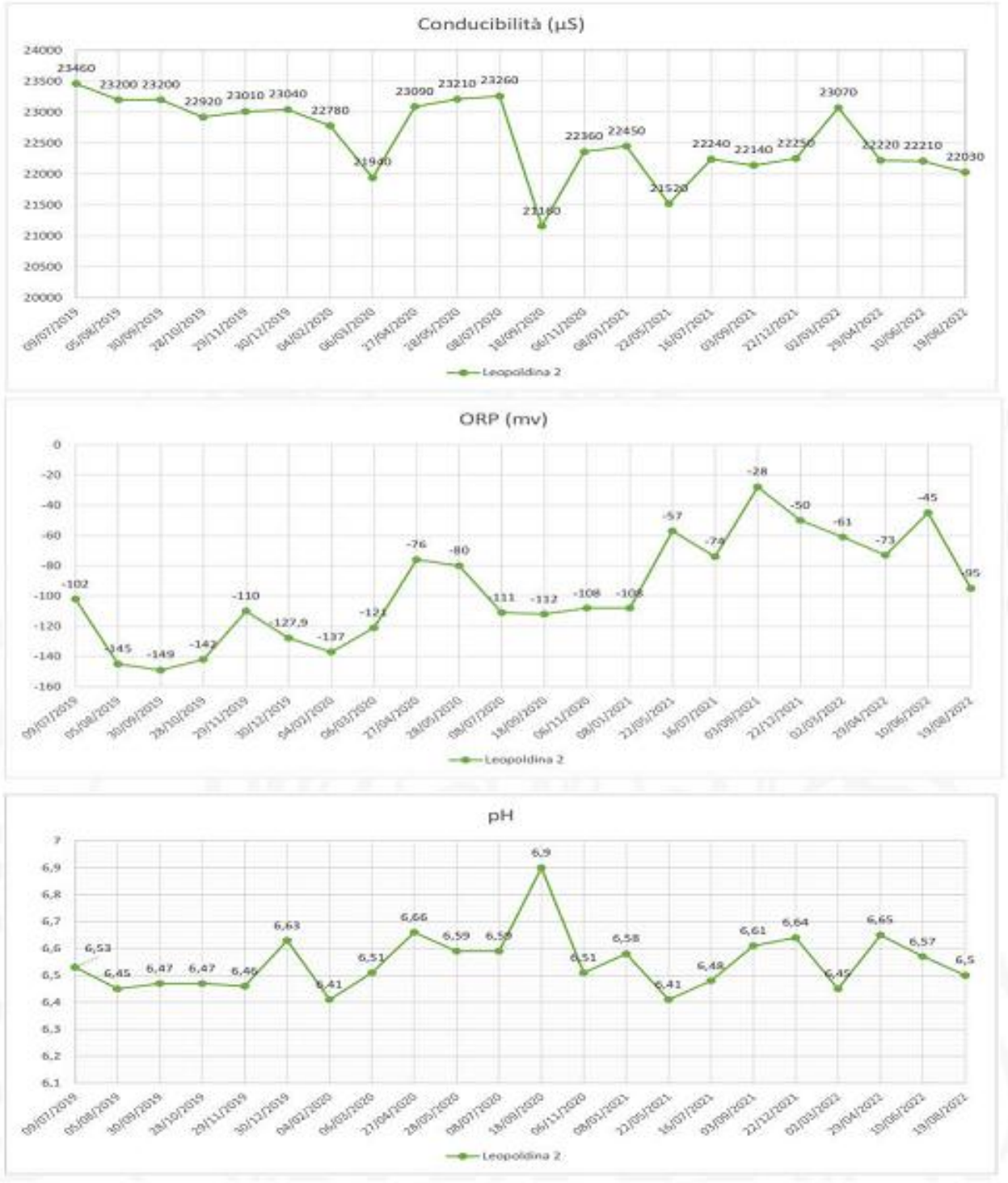


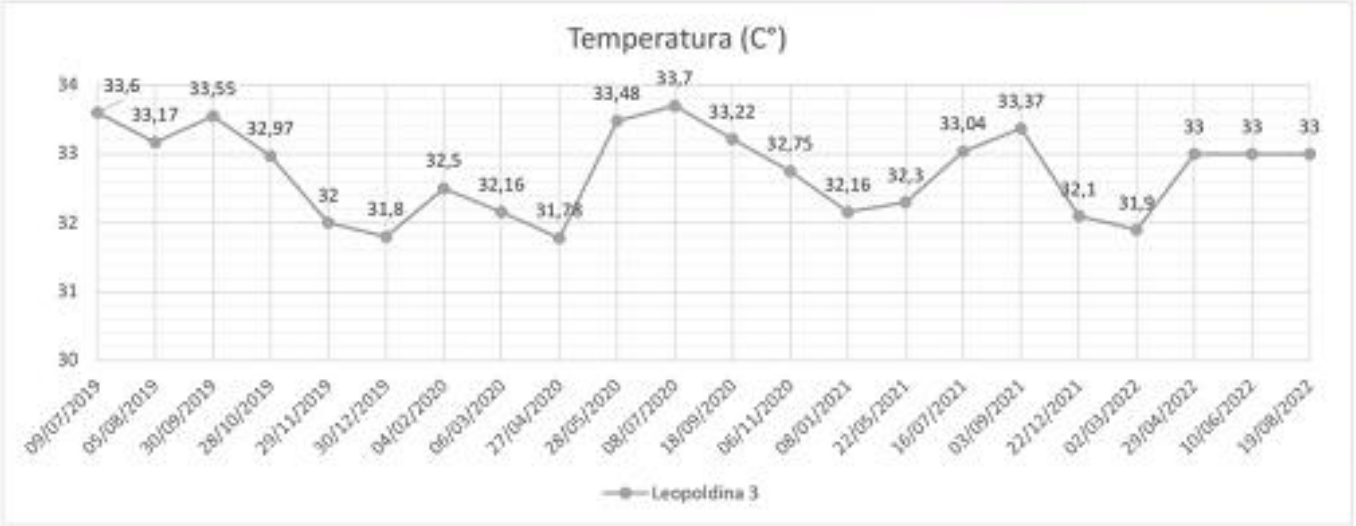
Fig. 33 - Monitoraggio Sorgente Leopoldina II - (2019-2022): T°, TDS, conducibilità, potenziale redox, pH, - la freccia rossa evidenzia un picco minimo di salinità simile alla Sorgente Rinfresco che precede di circa 2-4 mesi il picco minimo di Tettuccio e Regina

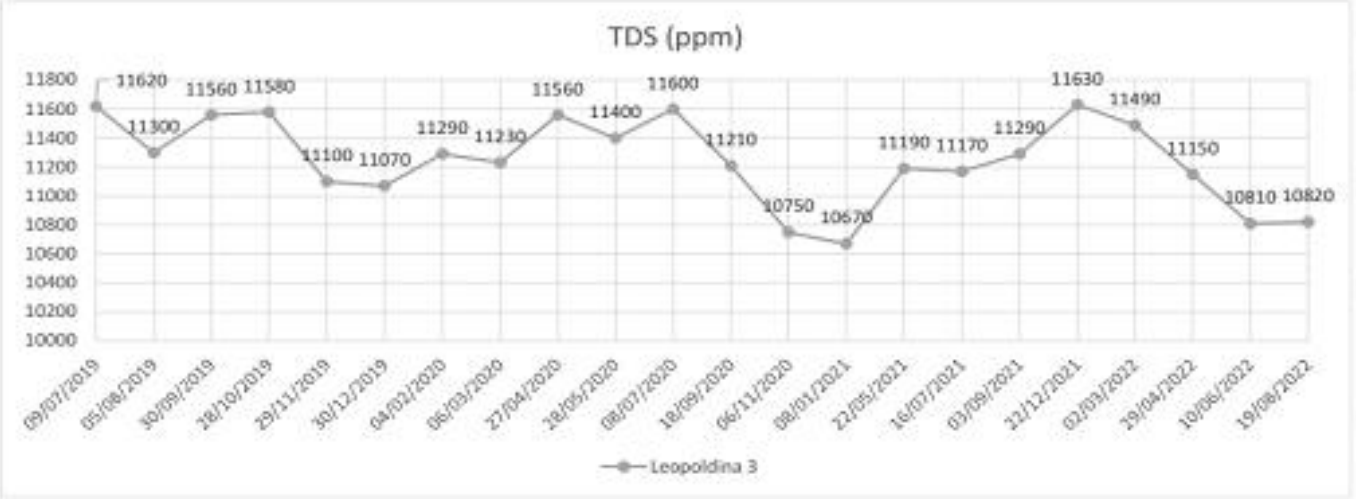
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI FIRENZE

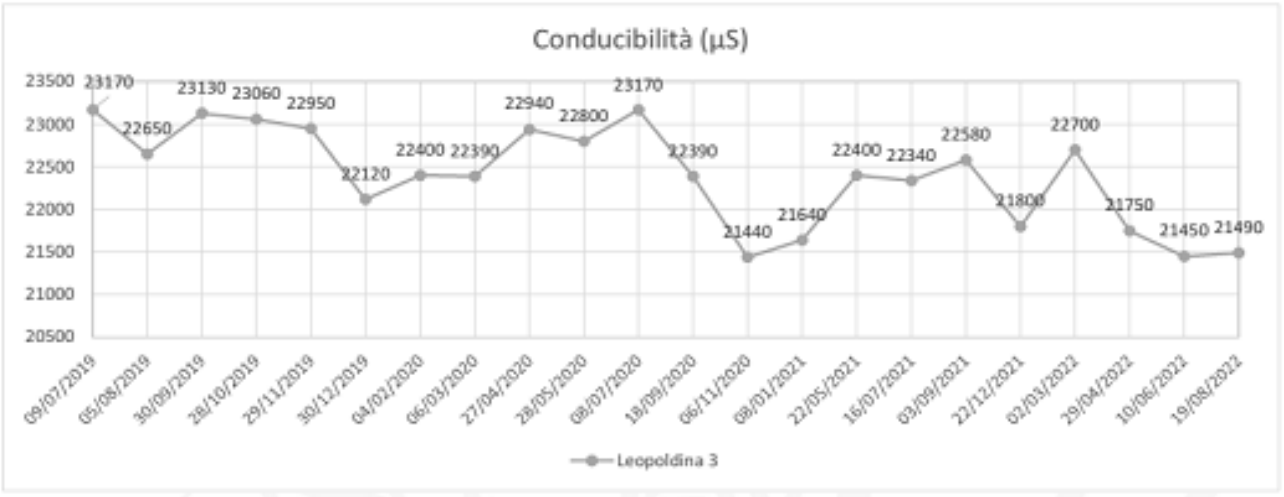
Monitoring

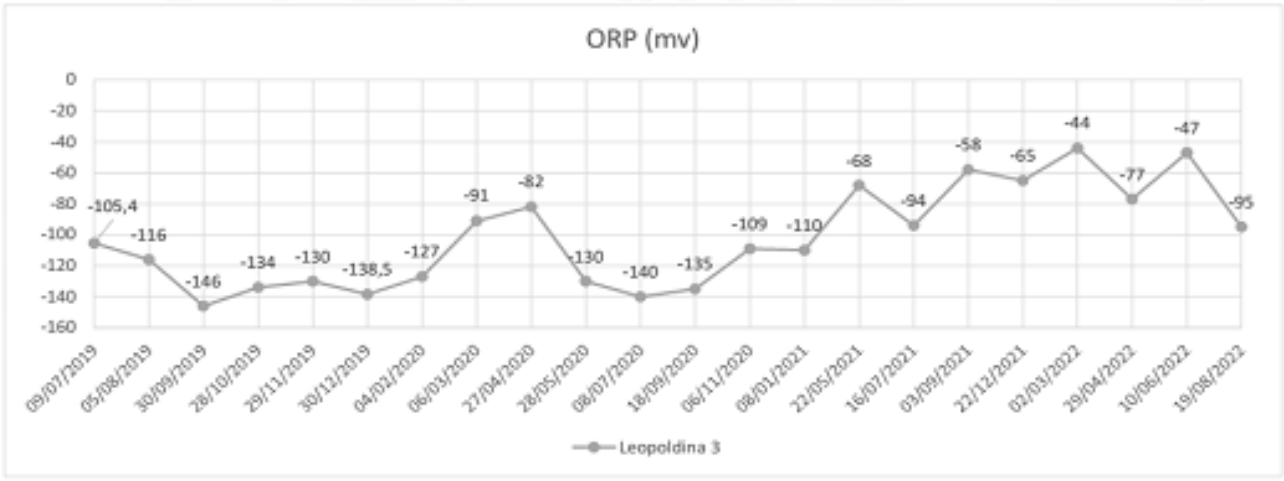
Sorgente Leopoldina 3











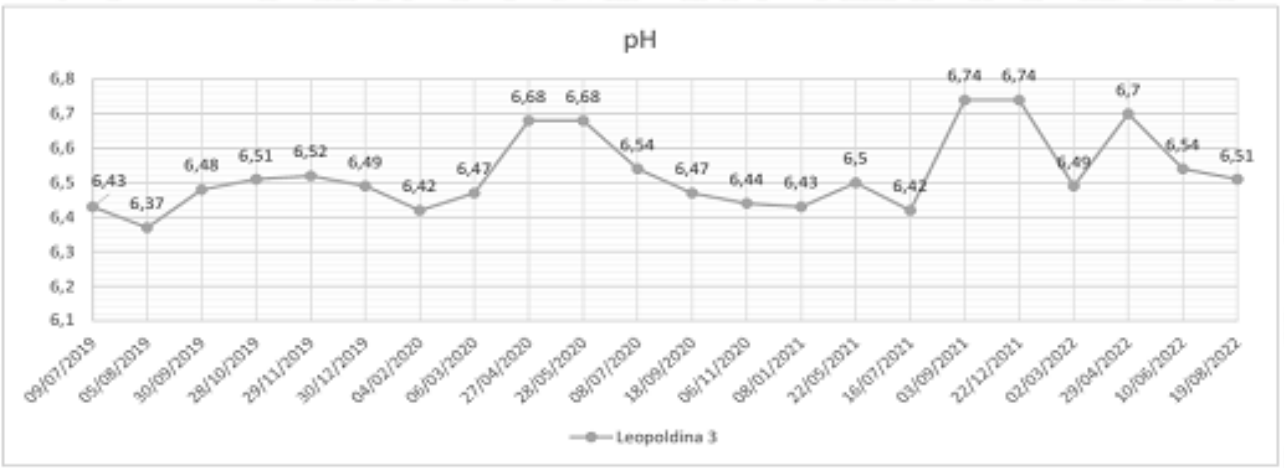


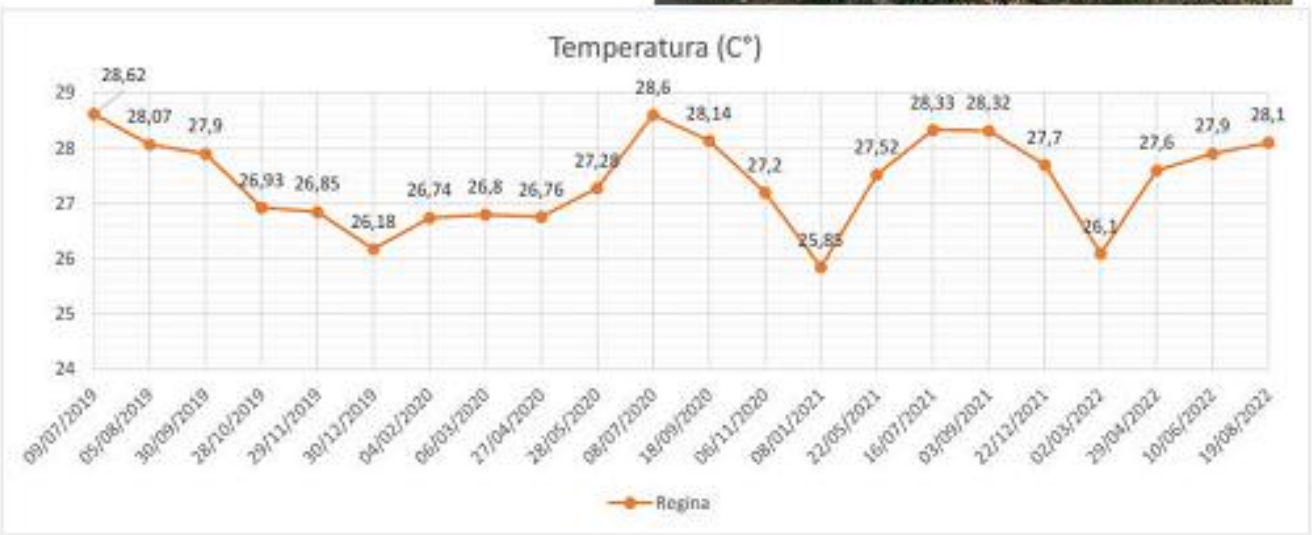
Fig. 34 - Monitoraggio Sorgente Leopoldina III - (2019-2022): T°, TDS, potenziale redox, conducibilità, pH

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI FIRENZE

Monitoring

Sorgente Regina







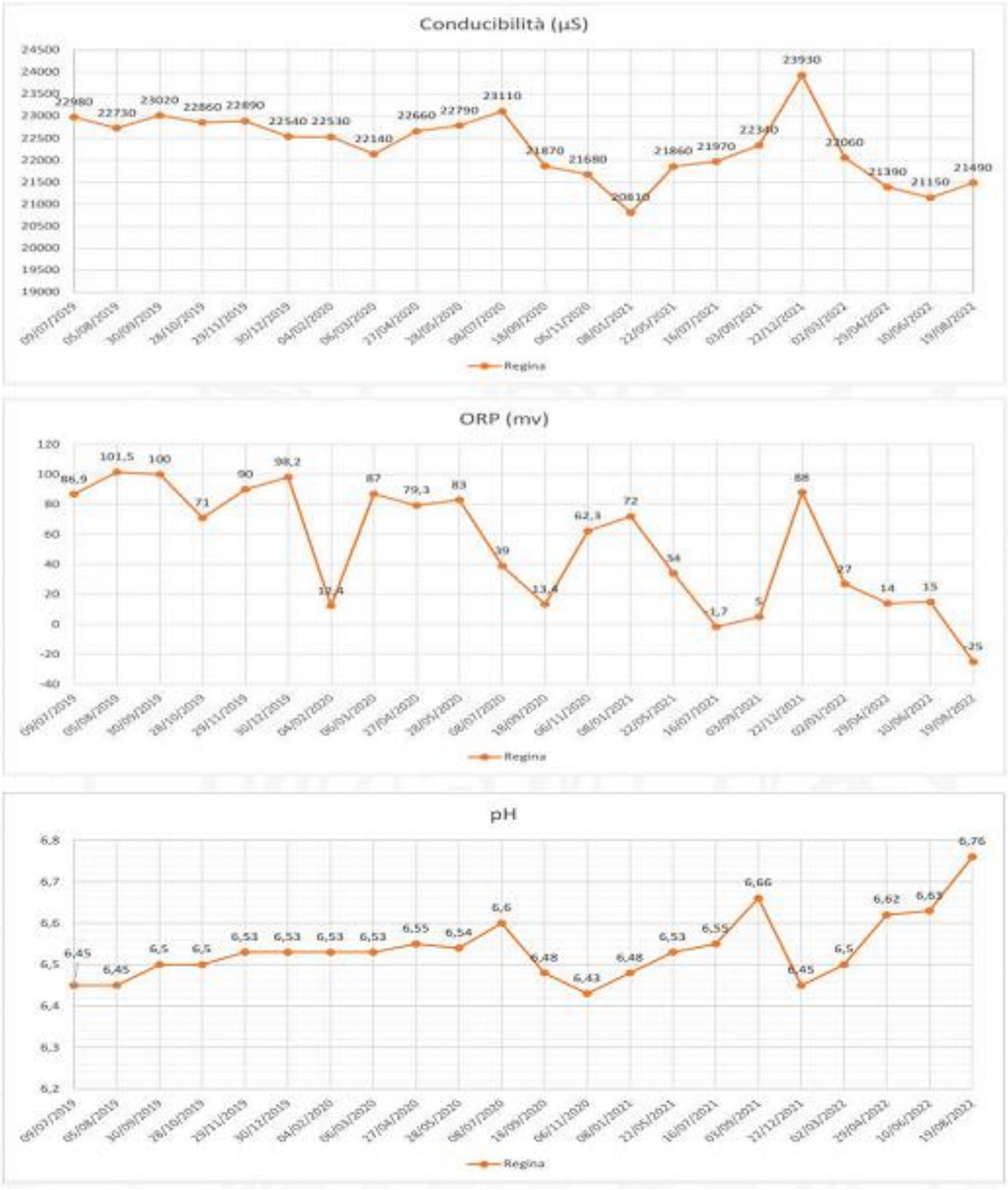


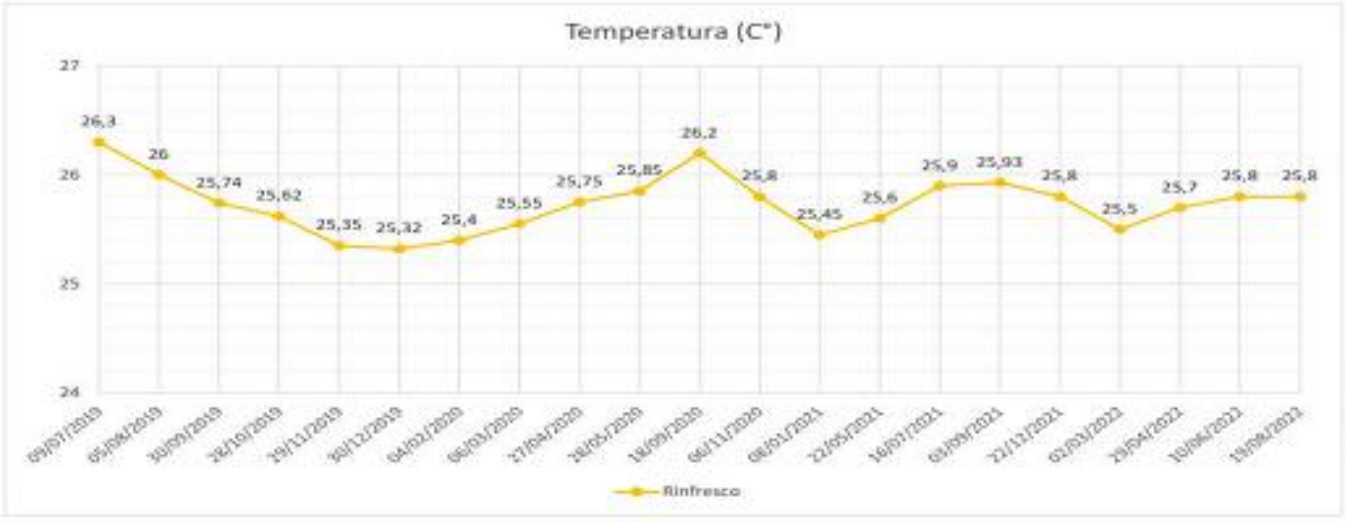
Fig. 35 - Monitoraggio Sorgente Regina - (2019-2022): T°, TDS, conducibilità, potenziale redox, pH - la freccia blu evidenzia il picco minimo di salinità sincrono con la Sorgente Tettuccio

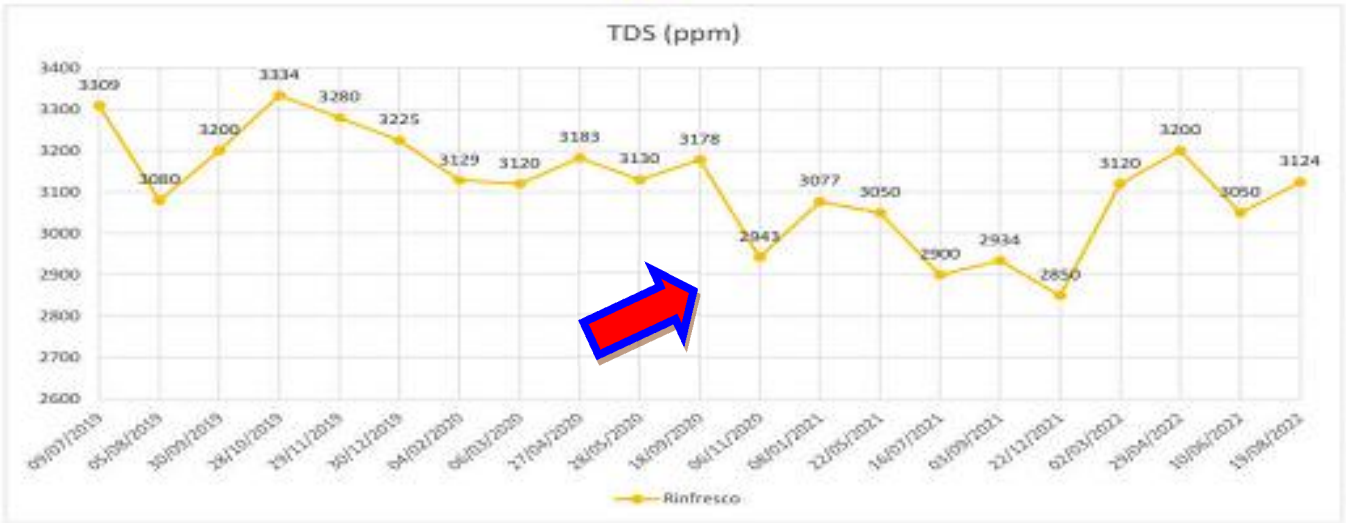
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI FIRENZE

Monitoring

Sorgente Rinfresco







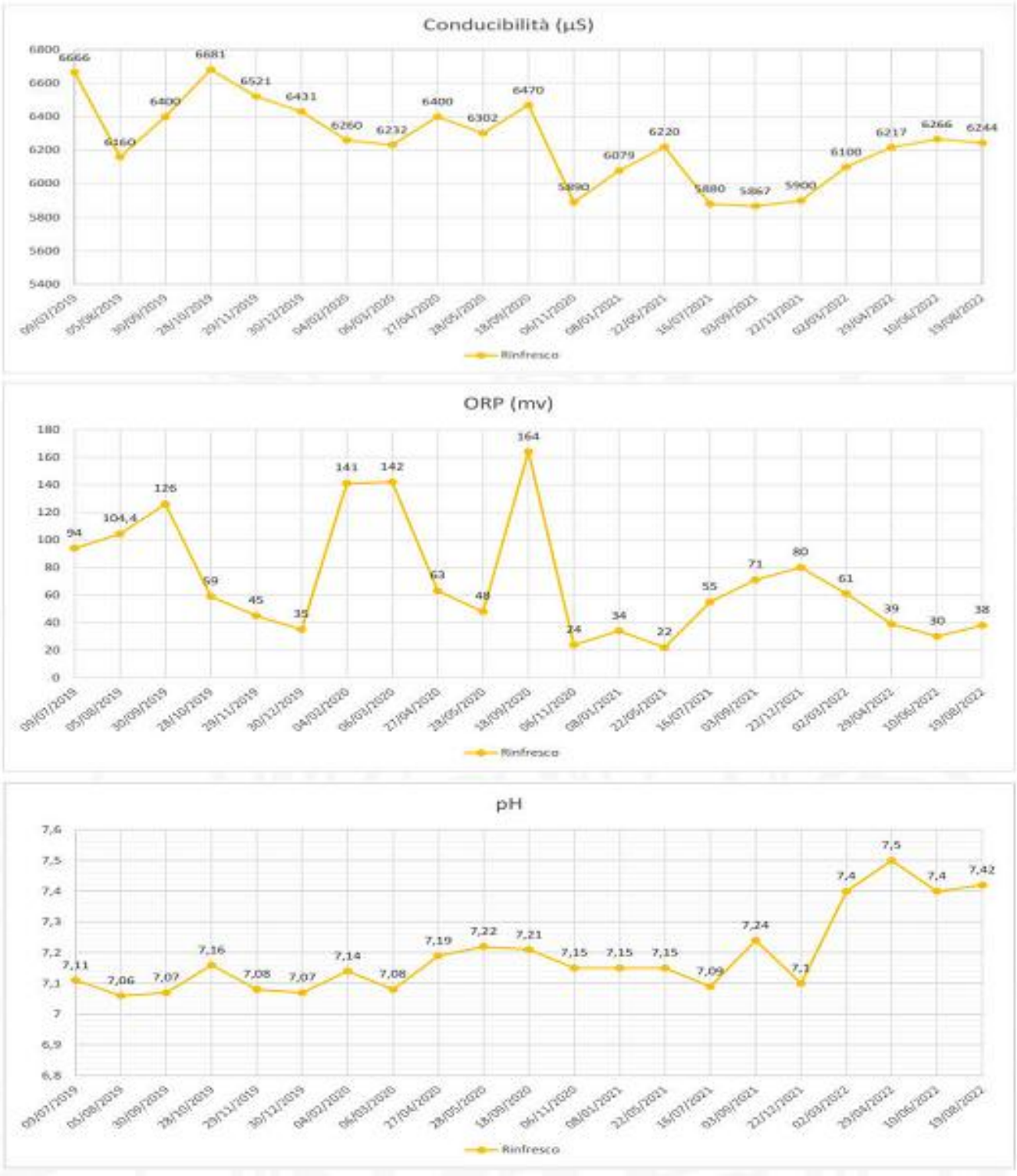


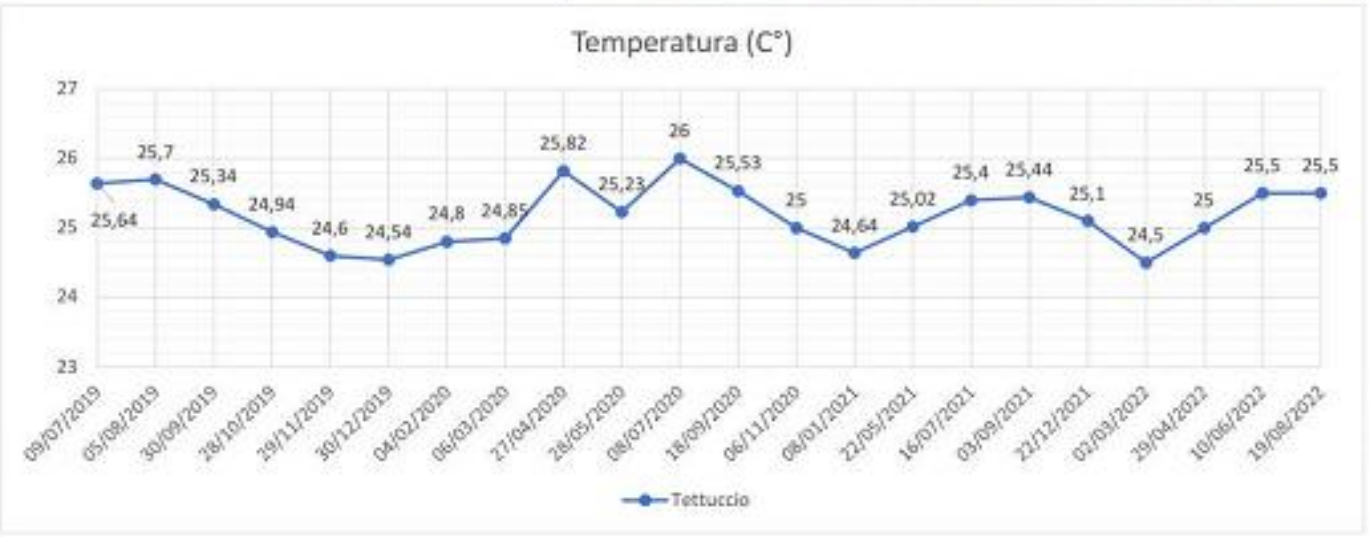
Fig. 36 - Monitoraggio Sorgente Rinfresco - (2019-2022) T°, TDS, conducibilità, potenziale redox, pH – la freccia rossa indica un picco minimo di salinità simile alla Sorgente Leopoldina

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI FIRENZE

Monitoring

Sorgente Tettuccio







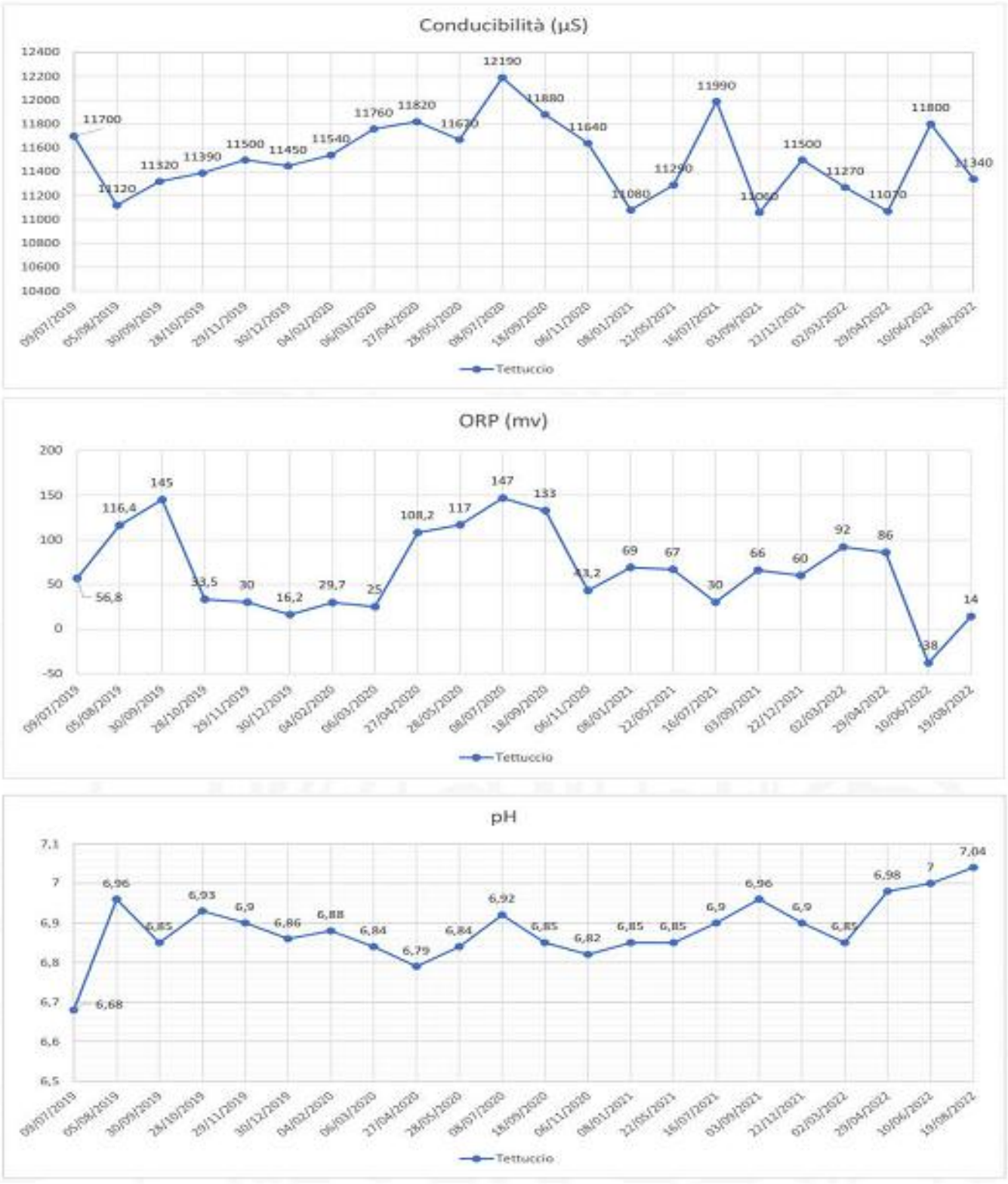


Fig. 37 - Monitoraggio Sorgente Tettuccio - (2019-2022) T°, TDS, conducibilità, potenziale redox, pH - la freccia blu evidenzia il picco minimo di salinità sincrono con la Sorgente Regina

Nei grafici successivi (Figure 38 e 39) si possono vedere a confronto gli andamenti nel tempo del contenuto in salinità.

Dai grafici si evince che negli anni ’60 la salinità dell’acqua Regina era circa la metà dell’acqua Leopoldina. Dalla metà degli anni ’60 agli inizi degli anni ‘90 la salinità dell’acqua Regina è incrementata fino ad avere valori simili all’acqua Leopoldina

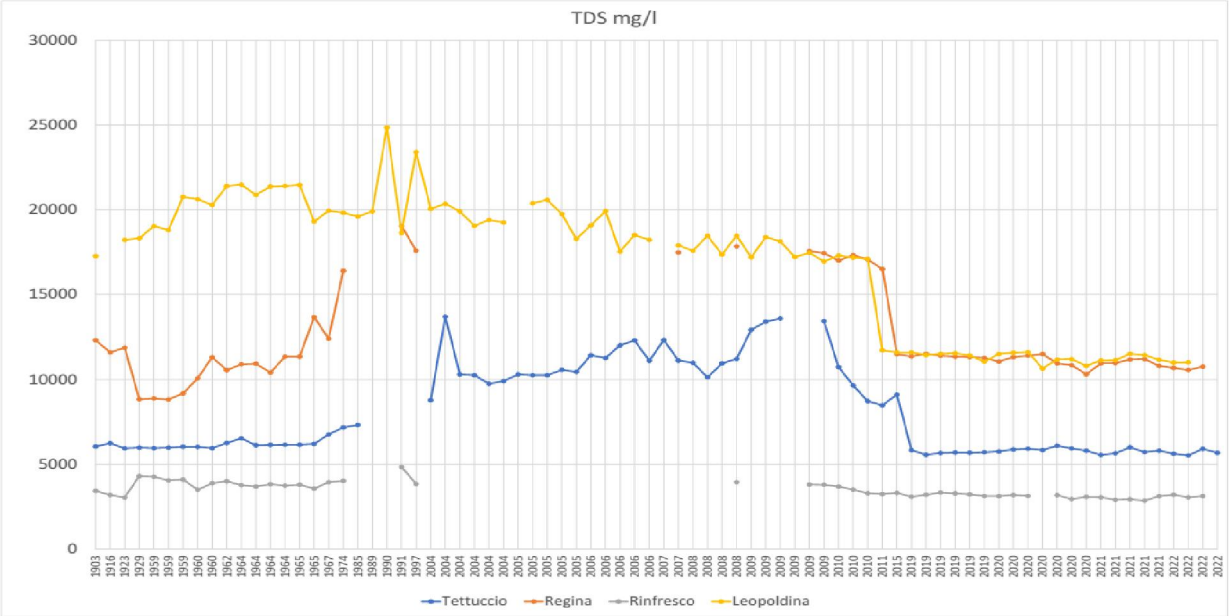


Fig. 38 - Andamento della salinità delle sorgenti (TDS-Total dissolved Solids) 1903-2022

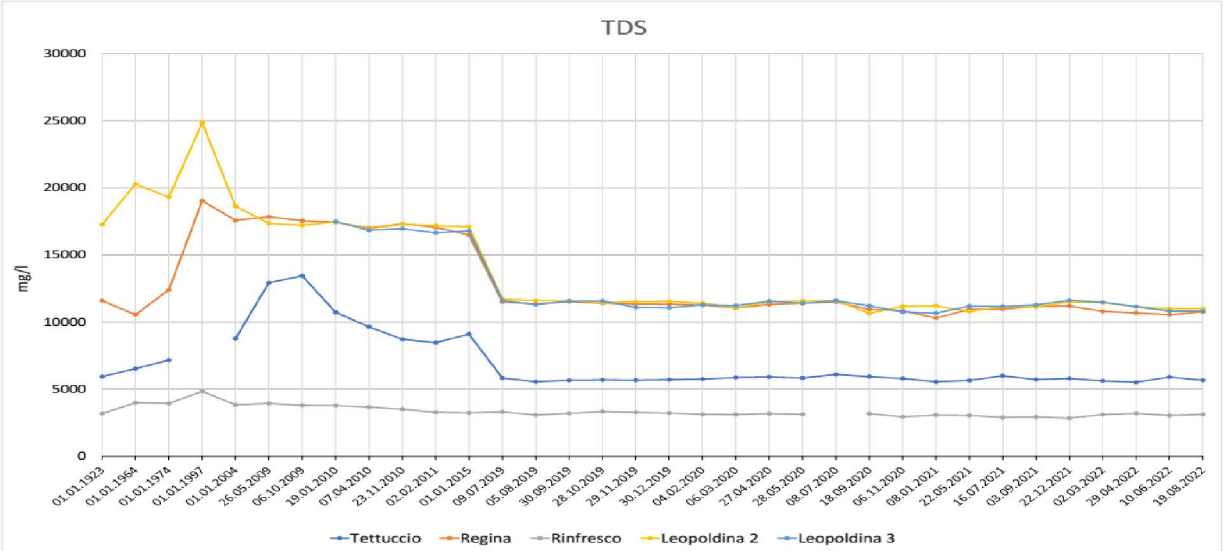


Fig. 39 - Andamento della salinità delle sorgenti (TDS-Total dissolved Solids) 1923-2022

L'osservazione dei dati, in particolare dei dati di salinità TDS, permette un aggiornamento delle ipotesi formulate sullo schema di circolazione idrotermale di Montecatini Terme. I diagrammi relativi a questi tre anni di monitoraggio rilevano variazioni in generale abbastanza contenute che però evidenziano, a livello di salinità, nei valori di TDS, degli andamenti similari tra gruppi di sorgenti, come già rilevato per Rinfresco e Leopoldina coincidono i tempi dei valori di minima del residuo fisso (settembre 2020), come nello stesso modo coincidono per Regina e Tettuccio 4 mesi dopo (gennaio 2021). I dati del Pozzo Leopoldina III sono recenti, è stato realizzato, come già scritto, nel 2007 per sostituire il pozzo Leopoldina II ma ora sono in funzione entrambi.

Le caratteristiche di salinità delle acque erogate dipende dal tempo di interazione roccia/acqua e dalla profondità di circolazione raggiunta.

Questo lo vedremo meglio in seguito sulla base del confronto dei dati di monitoraggio sulle sorgenti termali effettuati per questo lavoro con i dati storici dei monitoraggi, con i dati chimici ed isotopici esistenti ed i risultati delle analisi chimiche ed isotopiche di campioni prelevati di acqua termale e di precipitazioni sul territorio montecatinese nei tre siti a quota differente.

9.3 Le analisi idrogeochimiche e isotopiche

Queste analisi sono di particolare importanza per la comprensione dei meccanismi idrochimici in atto e per l'affinamento delle ipotesi di circolazione idrotermale. Di rilievo sono quindi la modalità di campionamento per preservare le caratteristiche fisico-chimiche originali. Mentre temperatura, pH, conducibilità, sono stati misurati in campagna.

Tali indagini sono state svolte nell'ambito di questo dottorato grazie ad un accordo di cooperazione scientifica tra l'Amministrazione di Montecatini Terme ed il Dipartimento di Scienze della Terra (Università di Firenze) per la realizzazione delle campagne di campionamento sul territorio di Montecatini e della Valdinievole.

Le attività di campionamento ed analisi sono state effettuate nel 2021 e nel 2022, campionando le sorgenti termali più importanti (Leopoldine, Tettuccio, Regina, Rinfresco e Giulia) utilizzando un ampio spettro analitico ed isotopico per le acque e i gas disciolti.

Associate alle analisi classiche di geochimica ed ai parametri chimico–fisici misurati in situ sulle acque, sono stati anche prelevati i gas disciolti evidenziando come, ad esclusione della sorgente Giulia, il componente principale sia CO_2. Su tale composto gassoso, sono stati anche misurati gli isotopi del carbonio ($\delta^{13}C$-CO_2) per poterne definire l'origine e gli eventuali processi che tale gas potrebbe avere subito durante la risalita dal sistema di alimentazione principale. Sulla fase acquosa sono stati anche determinati gli isotopi di ossigeno ($\delta^{18}O$-H_2O) e idrogeno ($\delta^{2}H$-H_2O), gli isotopi dello zolfo nel solfato ($\delta^{34}S$-SO_4), $\delta^{13}C$-TDIC (Total Dissolved Inorganic Carbon) e, per la prima volta, secondo quanto riportato in letteratura, gli isotopi dello stronzio ($^{87}Sr/^{87}Sr$). Quest'ultimi sono ottimi indicatori dei processi di interazione acqua-roccia in quanto le acque tendono ad acquisire, senza fenomeni di frazionamento isotopico, le caratteristiche isotopiche delle rocce con le quali vengono a contatto. Infine, tutte le emissioni termo-minerali sono state analizzate per le unità trizio al fine di implementare il modello idrogeologico di circolazione dei fluidi.

Gli isotopi di ossigeno e idrogeno sono isotopi stabili (ovvero non decadono nel tempo), il trizio è invece instabile e la sua attività varia in funzione della legge di decadimento radioattivo. L'abbondanza relativa degli isotopi stabili viene espressa dal rapporto (R) fra l'isotopo più pesante e quello più leggero: es. per il ^{18}O $R=^{18}O/^{16}O$.

Il rapporto isotopico è pari a δ = (R campione- R standard)/R standard x 1000, dove lo standard utilizzato per l'^{18}O come per il ^{2}H è l'acqua di mare, ovvero (SMOW = standard mean ocean water). Questo dato permette di misurare i fenomeni di frazionamento subiti dal campione dal momento della sua evaporazione dal mare.

Gli isotopi stabili di ossigeno ed idrogeno sono validi strumenti in idrogeologia per la definizione delle quote delle aree di alimentazione dei circuiti, per lo studio di

fenomeni di miscelamento e per la definizione dell'area origine (ovvero infiltrazione) dell'acqua. Il trizio si misura in UT (unità trizio= T/H = $1/10^{18}$). Esso, è instabile e decade in ^{3}H e, con tempi di dimezzamento di circa 12.4 anni. In condizioni naturali nell'atmosfera il contenuto in trizio, dovrebbe essere intorno alle 4 -5 UT. Valori molto elevati sono stati raggiunti nei primi anni '50, in relazione agli esperimenti nucleari condotti dalle varie potenze, raggiungendo concentrazioni di circa 1000 UT nell'emisfero occidentale nel 1963. Con la moratoria nucleare e la sospensione dei test il contenuto in questo radioisotopo è andato progressivamente diminuendo sino ad arrivare e pressoché normalizzarsi intorno alle attuali 4-5 UT nelle piogge.

L'analisi del Trizio fornisce indicazioni sul tempo di ricarica del sistema, ovvero il tempo necessario affinché l'acqua meteorica raggiunga per infiltrazione il serbatoio nel sottosuolo.

L'aspetto del modello di circolazione è stato ulteriormente raffinato tramite il posizionamento di 3 pluviometri per la determinazione sia degli isotopi dell'ossigeno ($\delta^{18}O$-H_2O) e dell'idrogeno ($\delta^{2}H$-H_2O) sia per le unità trizio. Per un corretto approfondimento, ai fini delle analisi isotopiche, è importante conoscere alcuni parametri locali come il gradiente isotopico verticale che permette di stimare la quota media di alimentazione dei circuiti sotterranei. A tal fine sono stati esaminati i risultati delle analisi delle acque di precipitazione raccolte trimestralmente nei pluviometri posizionati presso (Fig. 40):

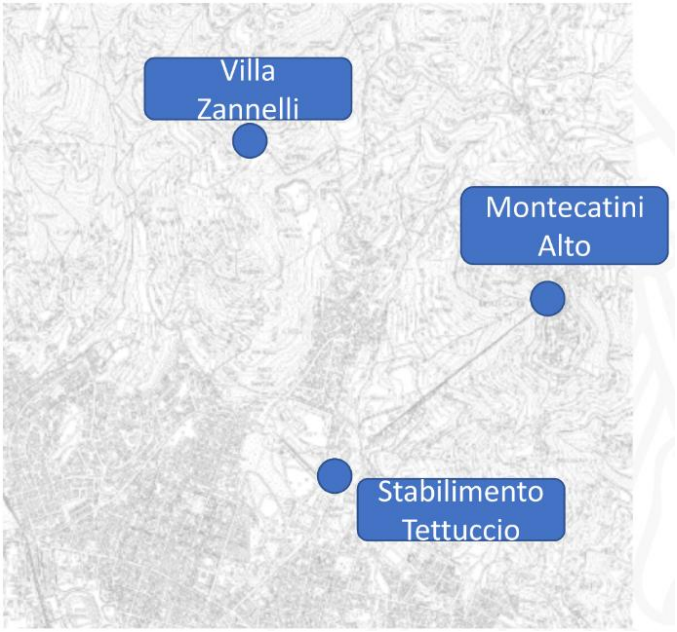


Fig. 40 - Ubicazione dei pluviometri per le analisi isotopiche

i) Stabilimento Tettuccio;

ii) Villa Zannelli in località Panteraie;

iii) Montecatini Alto.

Posti a tre quote diverse nel territorio di Montecatini, all'interno delle Terme Tettuccio, alla quota di 38 m s.l.m. , a Villa Zannelli nella parte più alta dell'affioramento mesozoico delle Panteraie a circa 220 m s.l.m., nell'abitato di Montecatini Alto a circa 260 m s.l.m. .

In questo modo, i rapporti isotopici di ossigeno ed idrogeno possono permettere di verificare se siano rappresentativi delle quote d'infiltrazione che vanno ad alimentare i serbatoi idrici superficiali e profondi. I contenuti in isotopi stabili sono rappresentativi di quote d'infiltrazione non molto diverse da quelle di emergenza e definibili attraverso l'esame del bacino di alimentazione delle sorgenti stesse.

Per lo studio sono state infine campionate ed analizzate anche 3 delle 20 sorgenti di acqua non termale che erano state analizzate nel precedente studio di Capecchiacci et al. (2015). Sorgenti che Sono ubicati nella zona collinare-montana a nord dell'area termale che riportiamo di seguito con le rispettive coordinate UTM e quote altimetriche (fig.41):

- Tenente (640883E 4863049N, 110 m), - Orsi (641748E 4862760N, 160 m).

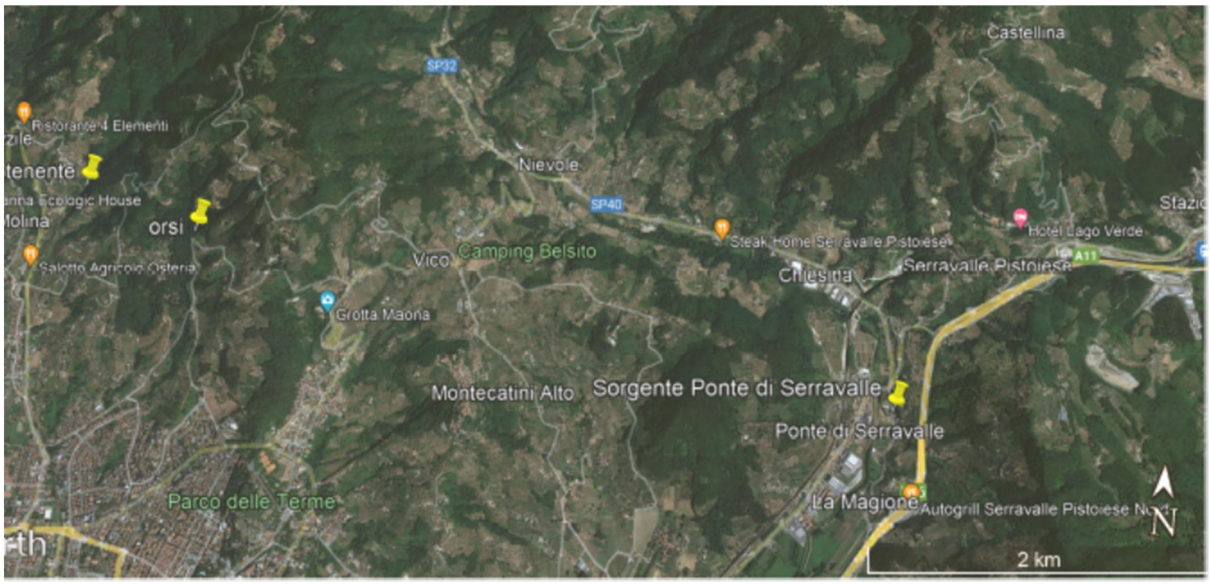


Fig. 41 - Ubicazione dei punti di prelievo delle acque fredde nei dintorni di Montecatini Terme (sorgenti Tenente, Orsi e Ponte di Serravalle)

L'intervallo di quota coperto è compreso tra 194 e 475 m s.l.m. Le sorgenti hanno mostrato un certo grado di variabilità isotopica nell'intervallo di osservazione. Ciò è

legato alla tipica variabilità isotopica, che si osserva nelle precipitazioni nell'arco dell'anno e ad una risposta in tempi relativamente brevi da parte delle sorgenti alle acque d'infiltrazione, in conseguenza del limitato bacino d'alimentazione.

E' stata inoltre campionata un'altra sorgente non termale in località Ponte di Serravalle (646539.00 m E; 4862015.00 m N) (fig.41).

In questo aggiornamento di studio si è utilizzata la relazione quota d'alimentazione/δ^{18}O riportata da Capecchiacci et al., (2015). Il gradiente isotopico, che è stato dedotto è di circa -0.2‰ ogni 100m, del tutto paragonabile a quanto osservato in altre aree della Toscana.

L'area termale di Montecatini ospita numerose sorgenti di acque fredde, caratterizzate da una circolazione relativamente veloce ed interagenti con le formazioni affioranti nell'area. Per queste acque, il contenuto dei carico salino disciolto è sistematicamente a circa 1 g/L con temperature <16 °C e pH nell'intorno della neutralità o leggermente basico. La facies geochimica di gran lunga dominante è quella bicarbonato-calcica (Capecchiacci *et al.*, 2015 con bibliografia). Differenti sono invece le caratteristiche geochimiche ed isotopiche delle acque termali. Nonostante che le acque termo-minerali di Montecatini siano conosciute sin di tempi dei Romani e siano uno dei complessi termali più importanti a livello europeo, la letteratura scientifica moderna è relativamente limitata e l'origine dei soluti. Un primo modello geochimico per l'origine delle acque termominerali di Montecatini (Canavari, 1924) suggeriva la presenza di un unico giacimento di fluidi profondi, le cui caratteristiche chimiche erano dettate dalla dissoluzione delle rocce evaporitiche del Triassico. Prove geochimiche che supportavano un processo di mescolamento tra acque termominerali di derivazione profonda e acque di falda superficiale, entrambe originate da infiltrazione di acque meteoriche, furono poi evidenziati nei decenni successivi (Trevisan, 1951, Trevisan, 1954, Carobbi & Cipriani, 1954, Coradossi & Martini, 1965, Brandi *et al.*, 1967, Martini, 1968). Successivamente, Grassi *et al.* (2011) hanno dato un notevole impulso alla ricostruzione della circolazione dei fluidi e alle caratteristiche chimico-fisiche delle acque termali di Montecatini. Essi stimarono che la infiltrazione

delle acque alimentanti il serbatoio termale fossero poste ad una quota di 600-700 m con una circolazione relativamente lunga (>50 anni) che determina dapprima un arricchimento in $CaCO_3$ grazie all'interazione con rocce calcaree della Falda toscana, e successivamente, in $CaSO_4$, Na e Cl per interazione con le sottostanti rocce evaporitiche triassiche (Anidriti di Burano) che, secondo tali Autori, dovevano necessariamente ospitare livelli di cloruro di sodio (halite). Inoltre, più lunga e profonda è la circolazione dei fluidi, più le acque acquisiscono salinità; da cui, le acque che scaturiscono in superficie in prossimità dei margini degli affioramenti hanno bassa salinità rispetto a quelle di circolazione profonda. Il quadro di circolazione generale dei fluidi, non significativamente diverso da quello proposto da Brandi *et al.* (1967), è complicato anche per la presenza di faglie e fratture che possono o meno facilitare la risalita dei fluidi profondi e di una copertura impermeabile che favorisce il mescolamento con acquiferi più superficiali. Ciò è dovuto al fatto che le acque profonde non potendo trovare sfogo attraverso i depositi impermeabili sono forzate a circolare orizzontalmente attraverso i livelli più permeabili dei depositi alluvionali. Più recentemente, Capecchiacci *et al.* (2015) hanno proposto un modello concettuale di circolazione dei fluidi per il quale è stato stimato che le temperature dei fluidi termali nel serbatoio geotermico profondo siano >85-90 °C. Inoltre lo studio di questi ultimi Autori, ha permesso di distinguere le acque in tre gruppi in base alla quantità dei sali disciolti e ha evidenziato come le acque termali del sistema di Montecatini Terme siano associate ad interazioni di acque meteoriche con le rocce silico-clastiche del Macigno per poi penetrare ed interagire con le successioni calcaree e le evaporiti triassiche. Capecchiacci *et al.* (2015), a differenza di Grassi *et al.* (2011), stimano in circa 800 m s.l.m. la possibile area di ricarica del sistema termale di Montecatini. Con lo scopo di meglio definire l'origine dei soluti delle acque termali di Montecatini, è stato condotto uno studio geochimico-isotopico di dettaglio sulle principali sorgenti/pozzi dell'area termale di Montecatini Terme e cioè: Leopoldina 2, Regina, Rinfresco, Giulia e Tettuccio (vedi Tab. 3 a,b,c,d). Le indagini geochimiche hanno riguardato la composizione classica delle specie principali ed in traccia durante un

campionamento effettuato direttamente dal punto di emissione (Tab. 3 a,b).

Associate alle analisi classiche di geochimica ed ai parametri chimico-fisici misurati in situ sulle acque, sono stati anche prelevati i gas disciolti (Tab. 3d) evidenziando come, ad esclusione di Giulia, il componente principale sia CO_2. Su tale composto gassoso, sono stati anche misurati gli isotopi del carbonio ($\delta^{13}C$-CO_2) per poterne definire l'origine e gli eventuali processi che tale gas possa avere subito durante la risalita dal sistema di alimentazione principale. È stato utilizzato anche un dato degli isotopi dell'elio misurato sul gas disciolto della Leopoldina. Sulla componente liquida sono stati anche determinati gli isotopi di ossigeno ($\delta^{18}O$-H_2O) e idrogeno ($\delta^{2}H$-H_2O), gli isotopi dello zolfo nel solfato ($\delta^{34}S$-SO_4) e, per la prima volta, sulla base di quanto riportato in letteratura, gli isotopi dello stronzio ($^{87}Sr/^{87}Sr$) (Tab. 1c). Quest'ultimi sono ottimi indicatori dei processi di interazione acqua-roccia in quanto le acque tendono ad acquisire, senza fenomeni di frazionamento isotopico, le caratteristiche isotopiche delle rocce con le quali vengono a contatto. Infine, tutte le emissioni termo-minerali sono state analizzate per la misura delle unità trizio al fine di implementare il modello idrogeologico di circolazione dei fluidi.

Si rimanda ai lavori di Grassi *et al.* (2011) e Capecchiacci *et al.* (2015) per la metodologia di campionamento e per caratteristiche generali delle acque, mentre qui si riportano le indagini svolte all'interno dell'accordo di collaborazione fra il Dipartimento di Scienze della Terra e il Comune di Montecatini Terme (vedi Tabelle 3, 4 e 5). Per quanto le analisi dei fluidi termali la loro temperatura di emergenza varia da 25.1 (Tettuccio) a 33.5 (Leopoldina) °C, mentre la conducibilità elettrica è risultata essere compresa fra 7628 mS/cm (Giulia) and 24020 mS/cm (Leopoldina) (Tab. 3 a).

Sodio e cloruro dominano le acque di Montecatini Terme con Na compreso fra 1097 (Rinfresco) e 4719 (Leopoldina) mg/l e Cl da 1515 (Rinfresco) to 6417 (Regina) mg/l. Le concentrazioni SO_4 si assestano fra 306 e 1593 mg/l mentre quelle di HCO_3 sono risultate essere comprese fra 349 e 586 mg/l, i cui valori minimi e massimi

sono di spettanza, rispettivamente, di Rinfresco e Regina. Da evidenziare il contenuto di K a Regina (145 mg/l) mentre è <94 mg/l nelle altre acque. Le concentrazioni di Mg sono quasi sempre di un ordine di grandezza inferiore a quelle di Ca. Infine, NH_4, F e Br sono sempre <2.7 mg/l con le acque Leopoldina e Regina che risultano avere le concentrazioni più elevate (rispettivamente, <1.6 and max 2.2 mg/l). La silice (SiO_2) ha tenori compresi fra 18 (Giulia) e 40 (Leopoldina) mg/l.

La maggior parte degli elementi in traccia (Tab. 3 b) sono prossimi o inferiori al limite di sensibilità strumentale per Al, Cd, Co, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Sb, Pb, Tl and Zn mentre Sr ha contenuti sino a 13000 mg/l, seguito da Li, B, Rb e Ba (rispettivamente sino a 3580, 2670, 442 e 28 μg/l, con i valori più elevati di pertinenza delle acque più salate. L'arsenico ha concentrazioni sino a 3.8 μg/l, con i contenuti più elevati misurati per le acque di Leopoldina e Regina.

a)

ID	T	pH	CND	Eh	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	F^-	NO_3^-	Br	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NH_4^+	Σcat	Σan	Err	SiO_2	TDS
	(°C)		µS/cm	mV	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(meq/L)	(meq/L)	%	(mg/L)	(mg/L)
Leopoldina 2	33,5	6,64	24020	32	627	6161	1557	1,2	2,2	0,8	4719	94	454	57	2,75	235,14	216,61	4,10	40	13676
Regina	27,7	6,45	23930	88	586	6417	1593	0,3	0,4	1,0	3846	245	644	86	2,37	212,90	223,85	-2,51	27	13421
Tettuccio	25,1	6,73	12620	14	453	3158	597	1,2	0,7	2,2	2365	52	220	43	0,06	118,69	109,06	4,23	19	6892
Rinfresco	25,8	7,03	6499	161	349	1515	306	0,9	0,4	1,3	1097	35	187	28	0,06	60,18	54,89	4,60	17	3518
Giulia	26,5	7,02	7628	-3	356	1977	1510	0,8	1,6	0,5	1506	85	320	70	0,06	89,38	93,11	-2,04	18	5826

b)

ID	Al	Sb	As	Ba	B	Cd	Co	Cr	Cs	Mn	Fe	Ni	Li	Rb	Sr	Cu	Pb	Tl	Zn
	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
Leopoldina 2	< 5	< 0.1	3,8	25	2600	< 0.1	< 0.1	< 0.1	305	4,1	< 5	< 0.5	3580	427	13000	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 5
Regina	< 5	< 0.1	3,7	22	2670	< 0.1	< 0.1	< 0.1	329	9,4	233	< 0.5	3490	442	12300	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 5
Tettuccio	< 5	< 0.1	1,1	14	1310	< 0.1	< 0.1	< 0.1	138	< 0.1	< 5	< 0.5	1790	204	4970	< 0.1	2,3	< 0.1	< 5
Rinfresco	< 5	< 0.1	0,9	22	650	< 0.1	< 0.1	< 0.1	69	< 0.1	< 5	< 0.5	860	102	3200	< 0.1	2,1	< 0.1	< 5
Giulia	< 5	< 0.1	1,0	20	810	< 0.1	< 0.1	0,6	85	< 0.1	< 5	< 0.5	1080	126	3790	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 5

c)

ID	$\delta^{18}O$	δ^2H	Trizio	$\delta^{13}C$	$^{87}Sr/^{86}Sr$	$\delta^{34}S$
	‰ V-SMOW	‰ V-SMOW	UT	‰ V-PDB		‰ V-CDT
Leopoldina 2	-6,62	-41,5	1.65±0.15	-9,8	0.708734±4	15.52±10
Regina	-6,99	-42,3	2.36±0.21	-13,5	0.708726±5	15.53±10
Tettuccio	-6,40	-38,8	2.34±0.21	-12,9	0.708738±5	15.30±4
Rinfresco	-6,47	-38,6	2.53±0.22	-15,0	0.708789±4	13.66±7
Giulia	-6,53	-38,9	2.53±0.22	-13,7	0.708733±6	13.98±11

d)

ID	CO_2	N_2	Ar	CH_4	O_2	He
	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L
Leopoldina 2	2,26	0,57	0,013	0,00037	0,071	0,000028
Regina	2,41	0,51	0,012	0,00031	0,085	0,000035
Tettuccio	1,11	0,71	0,017	0,00013	0,11	0,000061
Rinfresco	1,33	0,61	0,015	0,00045	0,13	0,000044
Giulia	1,21	0,66	0,016	0,00011	0,096	0,000035

Tab. 3 – Analisi delle acque termali di Montecatini.
a) parametri fisici ed elementi maggiori;
b) elementi minori e tracce;
c) isotopi O, H, C, Sr e S;
d) gas disciolti.

a)

ID	T	pH	CND	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	F^-	NO_3^-	Br	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NH_4^+	Scat	San	Err	SiO_2	TDS
	(°C)		µS/cm	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(meq/L)	(meq/L)	%	(mg/L)	(mg/L)
Tenente				240	20	38	0,18	12	<0.1	21	1,9	66	19	0,11	5,83	5,48	3,02	15	418
Orsi				222	23	46	0,12	8	<0.1	23	3,3	70	15	0,09	5,82	5,38	3,96	14	411
Serravalle			584	336	27,6	12	0,14	4,85		14,21	0,93	120	6,1	0,01	7,14	6,61			522

b)

ID	Al	Sb	As	Ba	B	Cd	Co	Cr	Cs	Mn	Fe	Ni	Li	Rb	Sr	Cu	Pb	Tl	Zn
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Tenente	6,1	< 0.1	0,52	32	17	0,1	<0.1	0,17	n.d.	0,26	<5	0,16	6	0,62	154,0	1,2	0,1	< 0.1	2,3
Orsi	13	0,1	0,19	20	25	0,1	<0.1	0,21	n.d.	0,30	<5	0,41	0,8	0,55	123,0	1,65	0,11	< 0.1	1,46
Serravalle	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tab. 4 – Analisi di sorgenti fredde dell'area di Montecatini (Tenente, Orsi e Ponte di Serravalle).
a) parametri fisici ed elementi maggiori;
b) elementi minori e tracce.

	H (pioggia)	$\delta^{18}O$	δ^2H	Trizio
	cm	‰ V-SMOW	‰ V-SMOW	UT
Montecatini Terme (29.12.22-2.2.2023)	16	-5,18	-29,8	5.74±0.57
Villa Zannelli	20,5	-5,30	-30,3	5.16±0.52
Circolo Arci	13,5	-5,51	-29,6	4.07±0.41
Montecatini Terme (29.12.2022-2.2.2023)	32,5	-7,17	-40,7	2.13±0.14
Villa Zannelli	16	-8,54	-48,8	3.43±0.20
Circolo Arci	20,5	-8,06	-45,1	4.29±0.26
Montecatini Terme (3.2.2023-1.06.2023)	13,5	-8,44	-46,0	4.42±0.26
Villa Zannelli	43	-7,67	-46,71	n.d.
Circolo Arci	27	-6,46	-37,56	n.d.
Montecatini Terme (2.5.2023-28.08.2023)	9,5	-5,9	-30,4	n.d.
Villa Zannelli	10	-5,97	-31,5	n.d.
Circolo Arci	9	-6,51	-34,9	n.d.

Tab. 5 – Piovosità (in cm) e analisi isotopiche delle acque meteoriche raccolte nei tre pluviometri durante le quattro fasi di campionamento

I dati chimici dei componenti maggiori sia per le acque termali e per le tre sorgenti di acqua fredda sono riportati nel diagramma di Langelier Ludwig (Fig. 42).

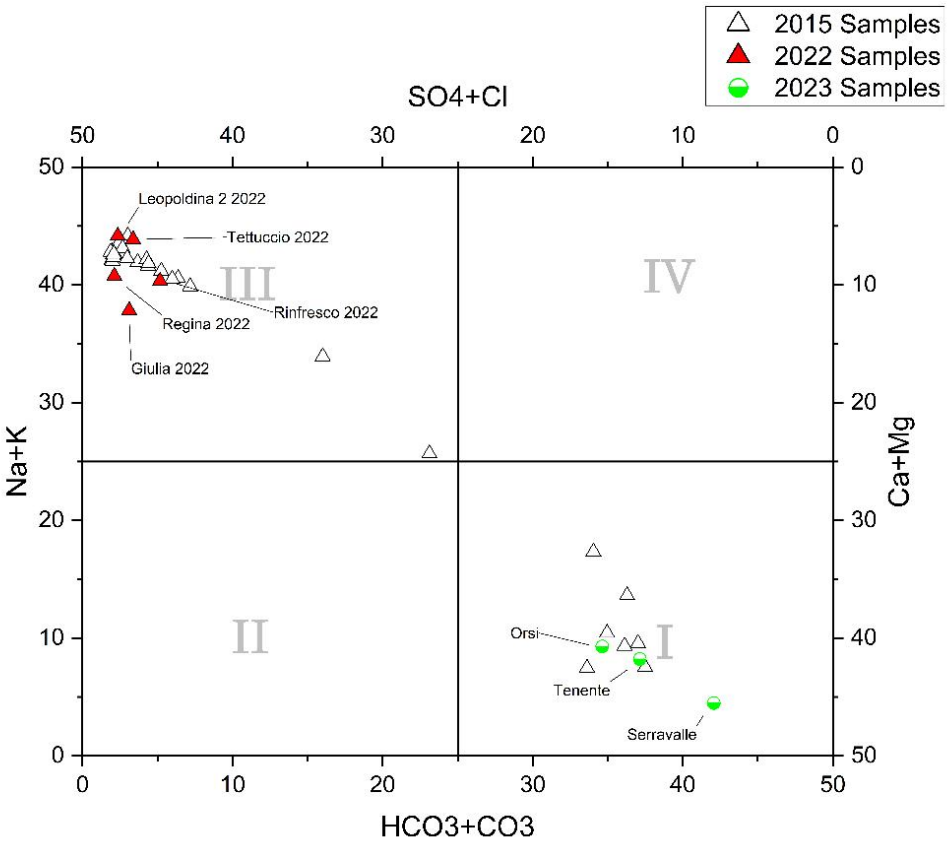


Fig. 42 - Diagramma di Langelier Ludwig - Analisi delle acque termali e fredde da Capecchiacci et al. (2015) e dalle presenti analisi del dottorato nel 2022-2023 (triangoli rossi e mezzi punti verdi)

Da questo si evince la natura clorurato-sodica delle acque termali e bicarbonato-calcica per quelle fredde.

In Fig. 43 viene riportato il diagramma binario TDS (Total Dissolved Solids) contro il pH, dal quale si evidenzia una correlazione inversa tra i due parametri per le acque Regina e Leopoldina, caratterizzate da bassi pH ed alta TDS ad indicare un processo di diluizione crescente con acque più superficiali, da queste due acque termali a quelle di Tettuccio, Rinfresco e Giulia.

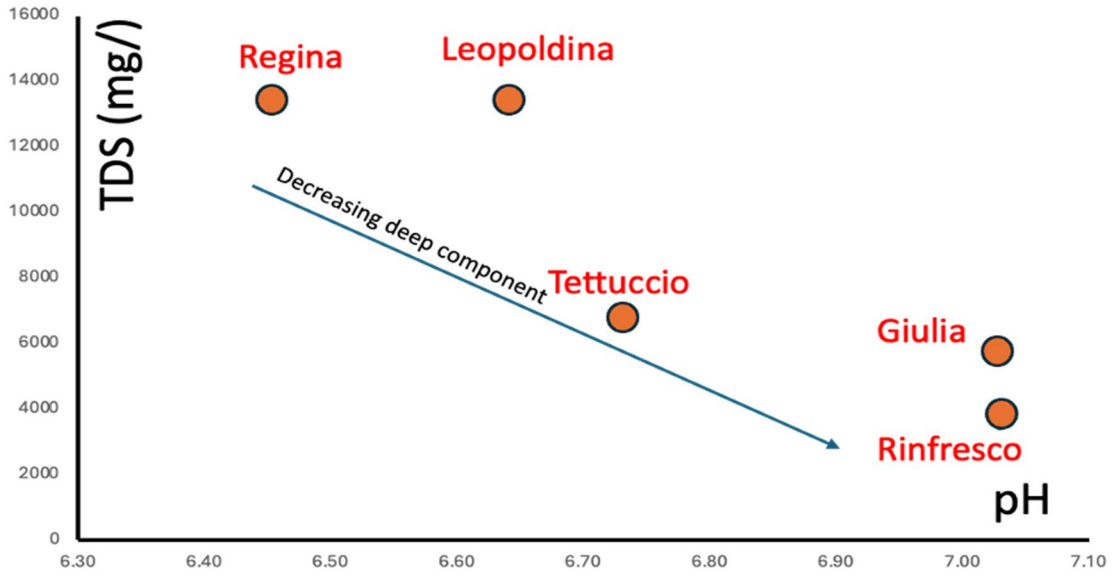


Fig. 43 – Diagramma TDS vs. pH per le acque termali di Montecatini Terme

Gli studi precedenti sulle acque di Montecatini Terme hanno associato l'origine dei vari soluti alla dissoluzione delle evaporiti triassiche della Formazione di Burano. Quando viene preso in considerazione il diagramma Na vs. Cl (in meq/L), riportato in Fig. 44, tutti i campioni si approssimano alla retta stechiometrica suggerendo un'origine comune per i due ioni ed associata a dissoluzione di halite (cloruro di sodio).

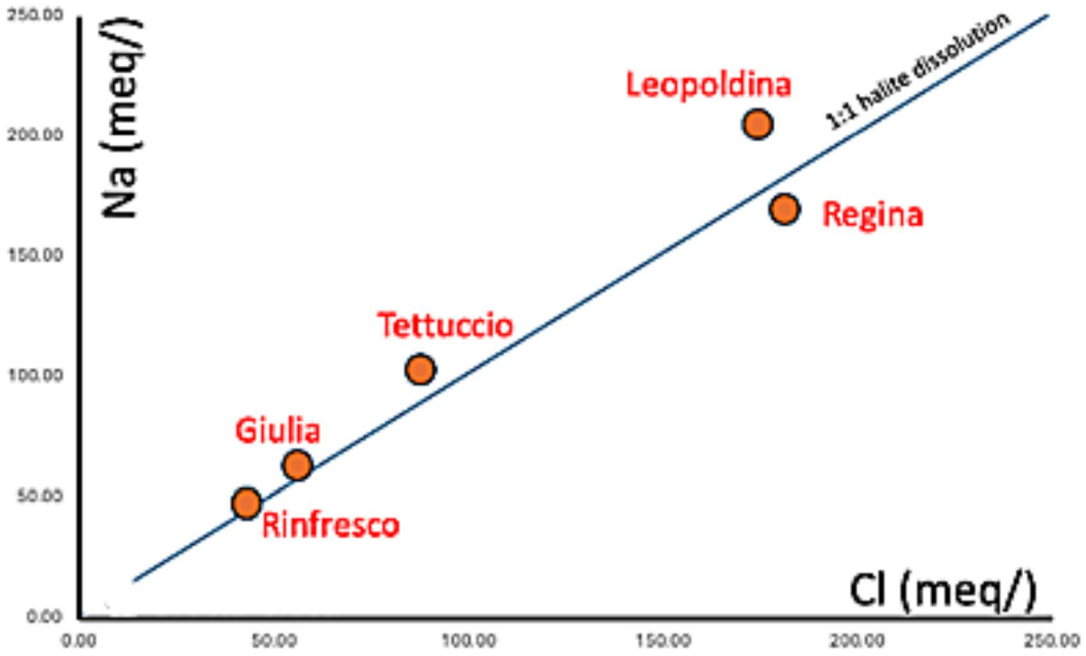


Fig. 44 – Diagramma Na vs. Cl (in meq/l) per le acque termali di Montecatini Terme

Indagini di natura litologica, petrografica e mineralogica condotte a scala regionale sulle formazioni triassiche hanno testimoniato l'assenza o quantità trascurabili di halite in tali formazioni evaporitiche (Trevisan; 1955; Martinis & Pieri, 1964; Vighi, 1966; Passeri, 1975; Ciarapica&Passeri, 1980; Colombetti & Fazzini, 1986). Pertanto, le elevate concentrazioni di Na e Cl possono difficilmente essere relazionate ad halite a meno che l'area di Montecatini non possa essere stata caratterizzata da un relativamente piccolo e particolare bacino triassico che avrebbe permesso la precipitazione di halite. L'origine di Na e Cl non può associarsi a processi di differente natura come acqua connata (o "fossili") anche perchè le unità trizio (<2.5) suggeriscono una circolazione delle acque poco compatibile con tale tipologia di acque. Contestualmente, i valori relativamente elevate di unità trizio parrebbero suggerire dei processi di diluizione e, pertanto, una concentrazione del reservoir termale profondo caratterizzato da valori di Na e Cl più elevati. L'assenza di acque fossili è anche supportata anche dai valori isotopici di δ^2H vs. $\delta^{18}O$ ‰ V-SMOW poiché tutte le acque analizzate ricadono all'interno delle rette meteoriche globali (Craig, 1961) e mediterranee (Gat & Carmi, 1970) come quelle degli acquiferi superficiali (Fig. 45). Infatti, non si rilevano spostamenti isotopici di $\delta^{18}O$ né di δ^2H come comunemente osservato per acque fossili. Ne consegue che non può essere definita una sorgente unica per Na e Cl. L'analisi degli isotopi del cloruro per le acque di Montecatini così come per quelle più salate della Toscana potrebbe fornire degli indizi sull'origine di queste due specie.

Dal momento che le rocce triassiche sono coinvolte con quelle carbonatiche nel definire la chimica delle acque di Montecatini Terme, nella Fig. 46 sono riportati i diagrammi di Ca vs. SO_4 e Ca vs. HCO_3.

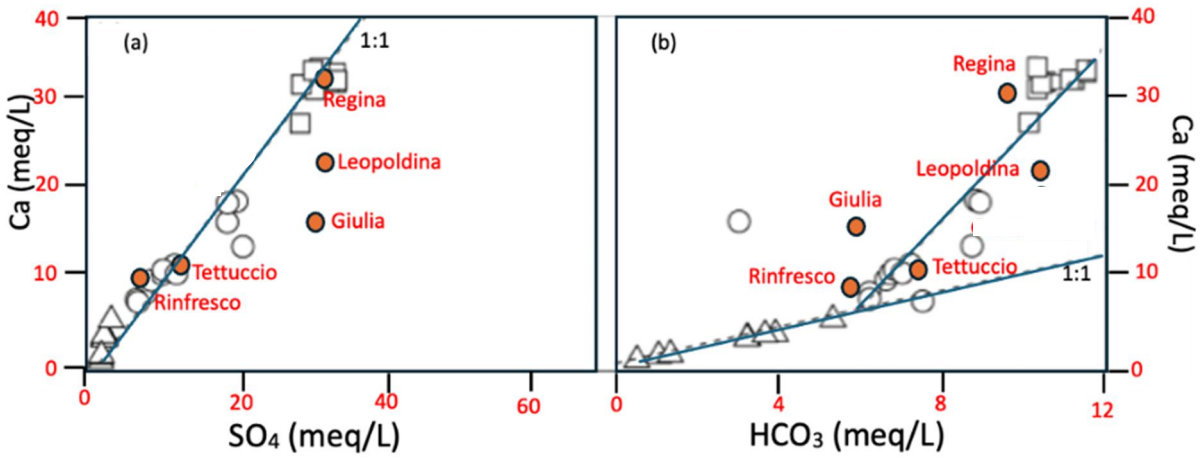


Fig. 45 – Diagramma δ^2H vs. $\delta^{18}O$ ‰ V-SMOW per le acque di Montecatini. I diamanti colorati si riferiscono ai dati della presente relazione, gli altri simboli sono relativi alle acque analizzate da Capecchiacci *et al.* (2015).

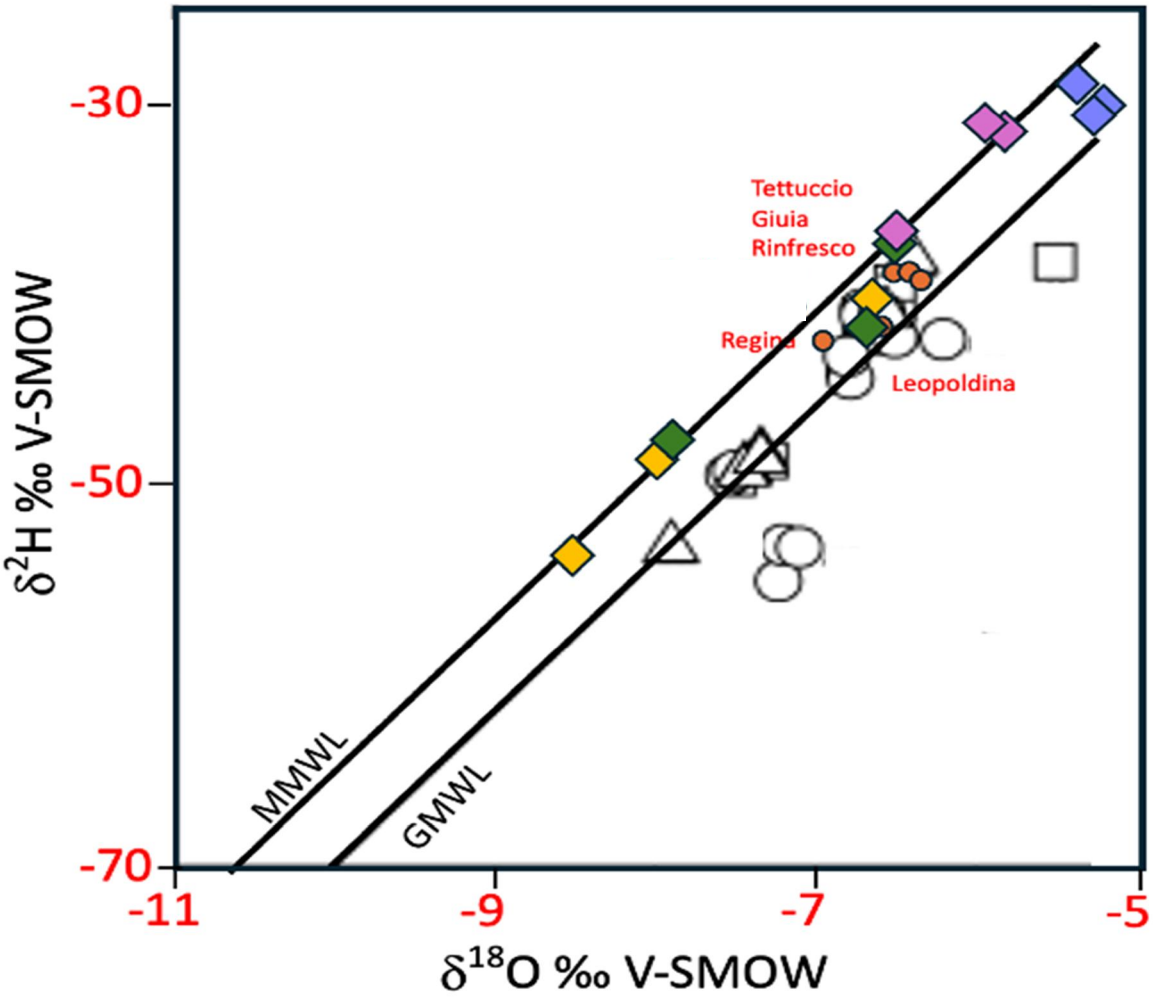


Fig. 46 - Diagrammi Ca vs. SO_4 (a) e Ca vs. HCO_3 (b) (in meq/l) per le acque termali di Montecatini Terme. I cerchi e triangoli vuoti sono relativi ai dati di Capecchiacci *et al.* (2015).

Mentre le acque di Rinfresco, Tettuccio e Regina si posizionano lungo la retta stechiometrica Ca-SO_4, quelle di Leopoldina e Giulia sono destra di tale retta (Fig. 46a). Leopoldina e Giulia hanno concentrazioni di SO_4 più elevate rispetto a quelle di Capecchiacci *et al.* (2015), indicando variazioni composizionali nella chimica delle acque emergenti in superficie come anche evidenziato dall'andamento temporale registrato per tali acque. Il contributo da parte delle rocce carbonatiche è parzialmente visualizzabile nel diagramma Ca vs. HCO_3 (Fig. 46b). Mentre le acque fredde si distribuiscono lungo la retta stechiometrica, le acque con salinità intermedia ed alta seguono un andamento differente con un incremento di entrambi i parametri. Poiché il Ca è, parzialmente, associato alla dissoluzione di gesso/anidrite, l'incremento dei bicarbonati è associato ad una componente ricca in CO_2 rinvenuta nei gas disciolti nelle acque Leopoldina e Regina e aventi le concentrazioni più elevate di diossido di carbonio fra le acque analizzate. A livello generale, è possibile asserire che i principali processi responsabili della composizione chimica delle acque termali di Montecatini Terme sono relativi a tre componenti principali: i) Na-Cl, ii) Ca (Mg)-SO_4 e Ca(Mg)-HCO_3, come evidenziato nei due diagrammi di Fig. XXX dove sono riportati i rapporti molari di Ca/Na verso HCO_3/Na e verso Mg/Na.

Le acque termali di Montecatini Terme nel diagramma HCO_3/Na vs. Ca/Na plot (Fig. 47a) ricadono esternamente al campo delle evaporiti. Una distribuzione simile si rileva anche nel diagramma Mg/Na vs. Ca/Na (Fig. 47b). Questo potrebbe implicare il fatto che la componente Na-Cl possa derivare da un'altra sorgente.

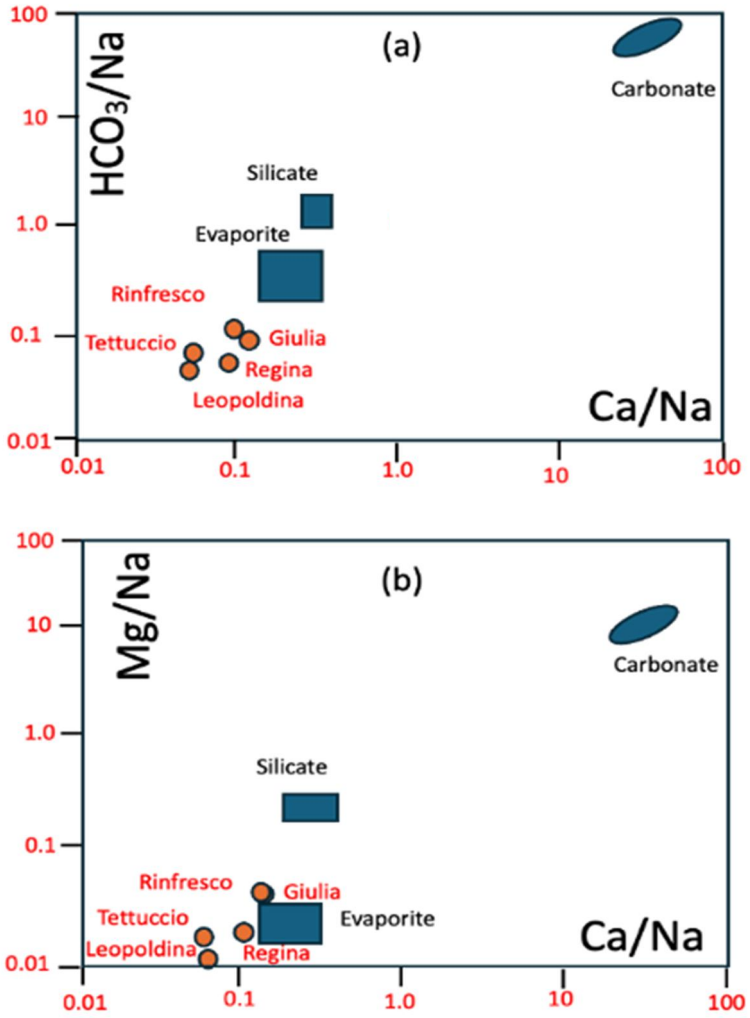


Fig. 47 – Diagrammi Ca/Na vs. HCO_3/Na (a) e Ca/Na vs. Mg/Na (b) per le acque termali di Montecatini. I campi di carbonati, silicati e evaporiti sono da Nisi *et al.*, 2008 con riferimenti bibliografici.

Le analisi degli isotopi dello zolfo sul solfato hanno evidenziato che tale ione sia intimamente associato ad interazioni con le formazioni triassiche anidritiche. Tuttavia, i valori del $\delta^{34}S\text{-}SO_4$ sono leggermente dispersi rispetto al valore tipico delle anidriti, suggerendo che la firma isotopica delle rocce evaporitiche è relativamente eterogenea come già puntualizzato da altri autori (e.g. Boschetti *et al.*, 2005, 2017; Cortecci *et al.*, 2008). Combinando le concentrazioni di Sr, i rapporti isotopici $^{87}Sr/^{86}Sr$ con gli isotopi dello zolfo nel solfato, le acque di Montecatini appaiono acquisire un valore isotopico dello stronzio più radiogenico rispetto ai solfati triassici, suggerendo quindi anche un possibile contributo derivante dal basamento paleozoico toscano.

Ulteriori informazioni sono state ottenute da traccianti geotermici in traccia, B, Cs, Li and Rb, in quanto sono specie conservative e possono essere affetti da processi di diluizione/evaporazione ma i rapporti reciproci vengono mantenuti. Le concentrazioni di questi quattro ioni sono relativamente elevate quando confrontate con altre acque termali della Toscana centro-settentrionale (e.g. Boschetti *et al.*, 2005) e paragonabili o leggermente superiori rispetto a quelle misurate in Lunigiana e Garfagnana (Boschetti *et al.*, 2017). La correlazione positiva fra Na (o Cl) con B, Cs, Li e Rb (Fig. 48) per le acque termali di Montecatini Terme analizzate per questo studio e confrontate con quelle di Capecchiacci *et al.* (2015), pare suggerire un'origine comune per queste specie.

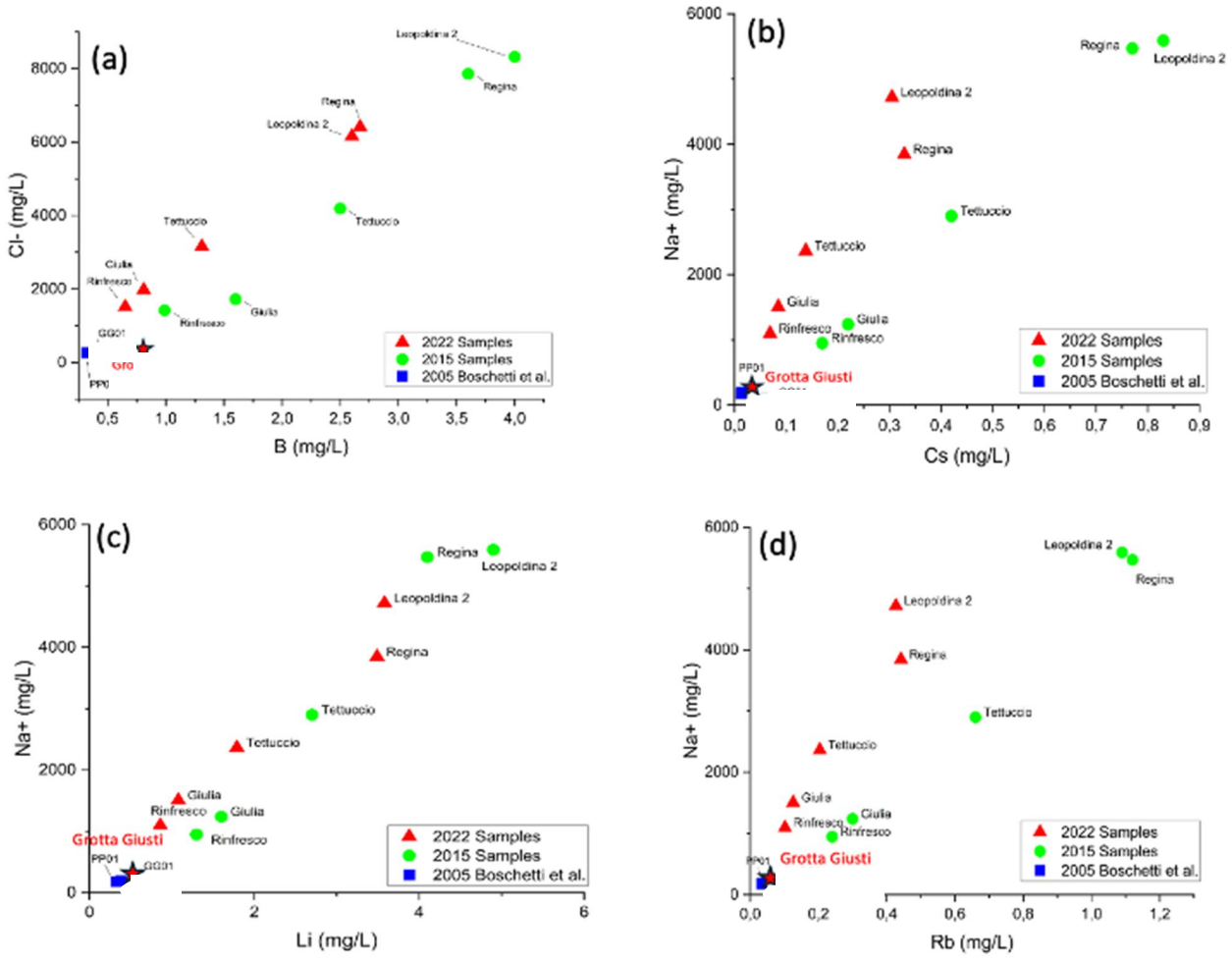


Fig. 48 – Diagramma di correlazione fra Na (o Cl) con B (a), con Cs (b), con Li (c) e con Rb (d) per le acque termali di Montecatini Terme.

Sulla base delle temperature di equilibrio del reservoir termale di Montecatini Terme (<90 °C) che definirebbe un circuito dei fluidi che si assesta in profondità nell'intorno di un paio di chilometri (vedi Capecchiacci *et al.*, 2015 con bibliografia), la sorgente principale di tali acque va principalmente ricercata all'interno della formazione triassica. Le acque termali risalgono attraverso le fratture principali e si mescolano, a vario grado, con acquiferi più superficiali. Come già ricordato, questo significa che la salinità originaria (Na+Cl) dovrebbe essere più elevata rispetto a quella misurata all'emergenza. Come evidenziato da Boschetti *et al.* (2005) e da Cortecci *et al.* (2008), la dissoluzione di halite difficilmente sarebbe associabile alla sua presenza nelle rocce triassiche anidritiche, anche se in affioramento, poiché tale minerale non si preserva, ovvero sarebbe facilmente disciolto dalle acque meteoriche. Pertanto, possiamo ipotizzare, in accordo con Boschetti *et al.* (2017 con bibliografia), che l'arrichimento in Na-Cl derivi da processi di interazioni con il basamento cristallino silicatico verosimilmente presente più in profondità. Un altro importante indizio della possibile presenza una componente profonda è associato agli isotopi dei composti gassosi: $^{d13}C\text{-}CO_2$ ‰ V-PDB e R/Ra (dove R è il rapporto isotopico $^3He/^4He$ misurato e Ra è il rapporto $^3He/^4He$ ratio nell'aria: $1.39x10^{-6}$). I valori isotopici del carbonio sono infatti pari a -7.66 ‰ V-PDB, che può essere associato alla presenza di una sorgente profonda (mantellica?). Allo stato attuale, è disponibile un solo rapporto isotopico dell'elio (Leopoldina) che ha fornito un valore 0.28 R/Ra. Tale valore è di un ordine di grandezza più elevato rispetto ad una tipica componente crustale superficiale (e.g. 0.02Ra).

Per quanto riguarda le analisi isotopiche ($\delta^{18}O$, δD e ^3H) delle acque meteoriche raccolte nei tre siti a diversa quota (Montecatini Terme, Villa Zannelli e Circolo Arci in Tab. 3), i dati relativi al $\delta^{18}O$ e δD sono riportati nel diagramma di Fig. 49, mentre quelli relativi $\delta^{18}O$ vs. quote delle stazioni pluviometriche sono in Fig. 50.

Dalla Fig. 49 si nota che i dati degli isotopi dell'acqua termale e piovana sono comparabili.

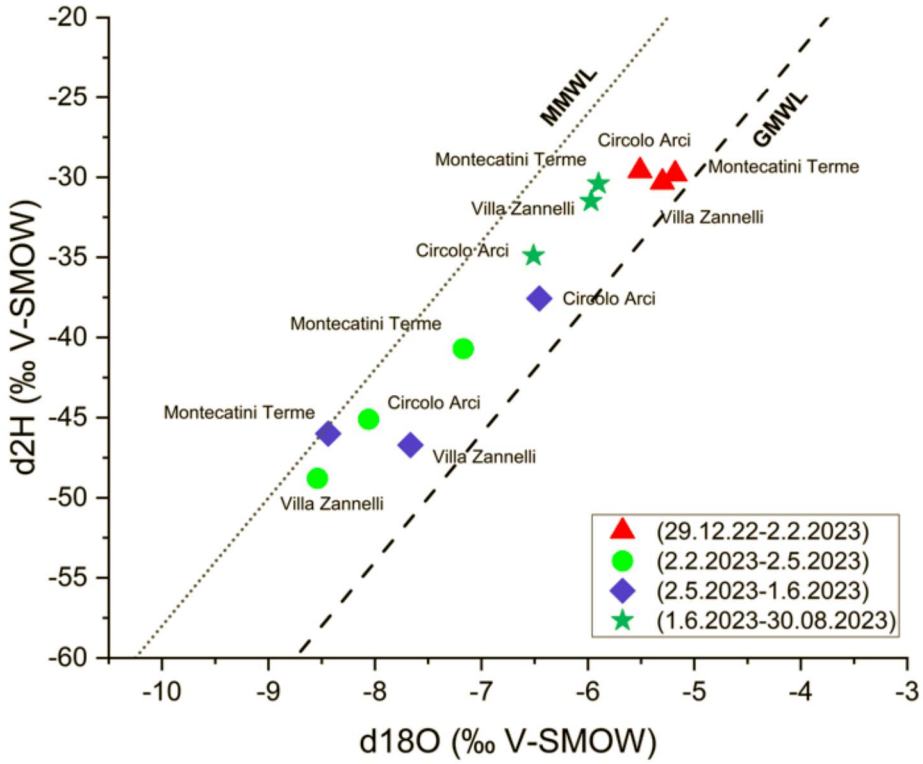


Fig. 49 - Diagramma δ18O e δD dei dati dei quattro prelievi d'acqua piovana nei tre siti

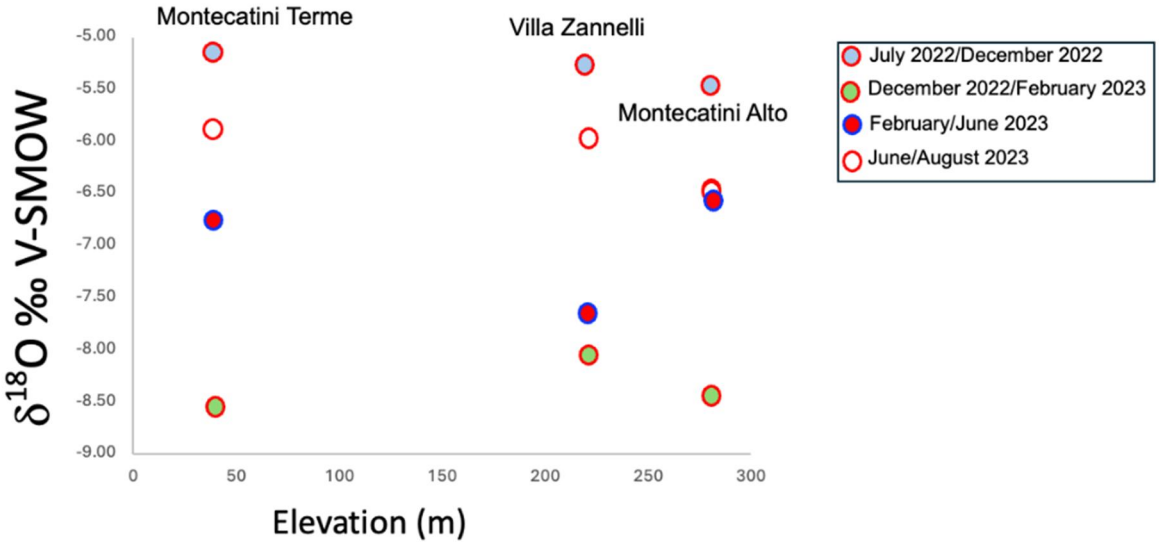


Fig.50 - δ18O (in ‰ V-SMOW) rispetto alle quote delle stazioni pluviometriche (in m).

Per quanto riguarda le TU, poiché nelle acque piovane raggiungono valori fino a 5,74 mentre quelle delle acque termali sono <2,53 (il valore più basso è quello misurato alla Leopoldina=1,65), risulterebbe che circuiti idrici delle acque termali di

Montecatini hanno verosimilmente una età >15 anni. Infine, supponendo che i valori degli isotopi dell'acqua rappresentino quelli dei serbatoi termali, è possibile fornire una stima dell'intervallo della loro quota di infiltrazione (o di ricarica) secondo la Fig. 51.

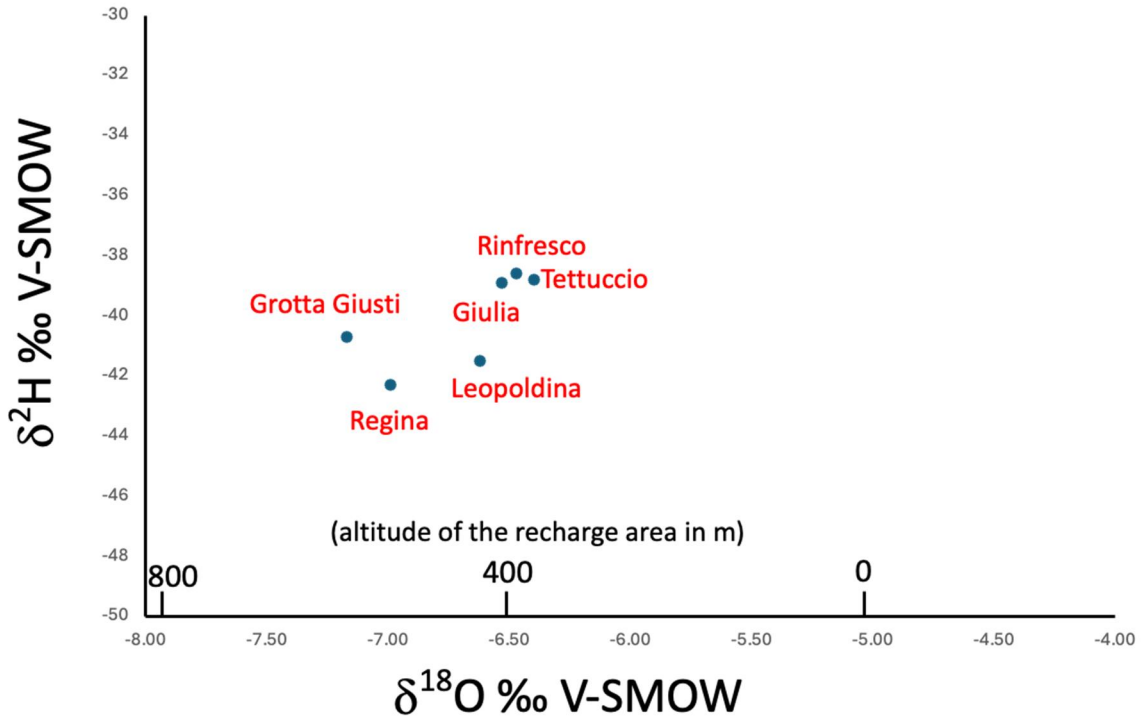


Fig. 51 - d18O ‰ V-SMOW vs. d2H ‰ V-SMOW e relazione con la quota dell' area di infiltrazione.

Secondo il gradiente isotopico verticale riportato da Minissale et al. (2004), le aree di ricarica possono essere stimate fino a 400 m per Rinfresco, Tettuccio e Giulia mentre quelle di Leopoldina, Regina e Grotta Giusti sono >400 me <600 m. Nel primo caso la stima dell'altezza dell'area di ricarica si attesta su un valore più basso di quello di Capecchiacci et al. (2015) ma similare a quanto stimato dal CNR (Grassi et al.2011). Nel secondo caso, un'area ricarica così elevata implica che il sistema idrotermale di Monsummano sia alimentato anche da aree esterne e poste più a monte del nucleo mesozoico del Colle di Monsummano. L'incertezza riscontrata nelle stime delle quote delle aree di ricarica impongono di eseguire nuove analisi per affinare la ricostruzione del gradiente isotopico verticale in entrambi i contesti termali.

10. IPOTESI PER UN NUOVO MODELLO GEOLOGICO-IDROTERMALE

10.1 Le ipotesi precedenti

Per quanto riguarda l'interpretazione del circuito idrogeologico delle acque di Montecatini Terme, le ipotesi più importanti sono state proposte negli anni 50'- 60' grazie alle informazioni ricavate dall'esecuzione di sondaggi e pozzi nell'area di interesse e all'importante contributo degli studi di vari Autori (Trevisan, 1951, 1954, Carobbi e Cipriani, 1954; Coradossi e Martini, 1965; Brandi et al., 1967; Martini, 1968).

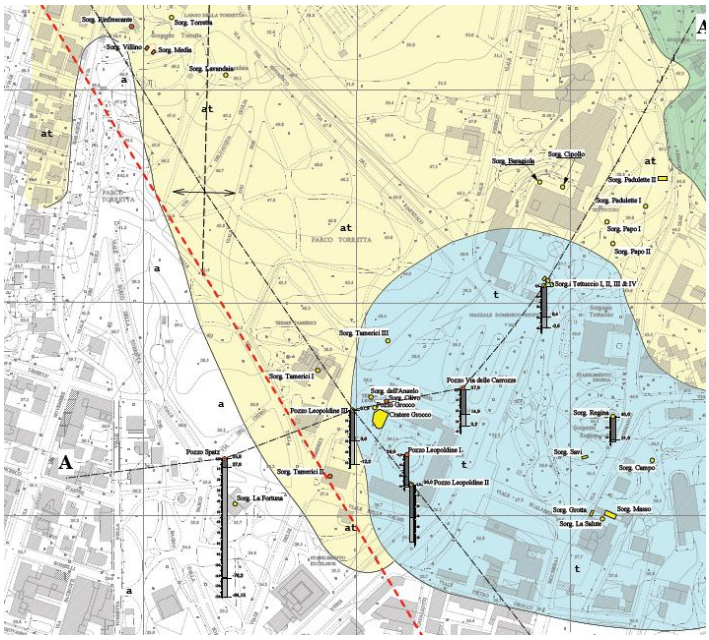


Fig. 52 - Ubicazione pozzi eseguiti prima del 1953 (da G.Chiocciora - 2010)

I sondaggi eseguiti fino al 1953 sono i seguenti (Fig. 52):

- Pozzo Spatz, perforato nel 1907 con profondità di 112 m;
- Pozzo Leopoldina, perforato nel 1948 con profondità 24 m;
- Sondaggio Regina, perforato nel 1951 con profondità di 22 m;
- Sondaggio Viale delle Carrozze, perforato nel 1952 con profondità di 42 m;
- Pozzo Piazzale Leopoldine, perforato nel '53 con profondità 53 m.

Su queste basi, Brandi et al. (1967) realizzò una efficace ricostruzione dell'assetto geologico dell'area termale. Nel 1953, il vecchio cratere delle Leopoldine venne sigillato ed il nuovo pozzo (Leopoldina II) venne regolato con una cerniera per limitarne l'erogazione a 6 l/s durante la stagione secca e 12 l/s durante la stagione balneare.

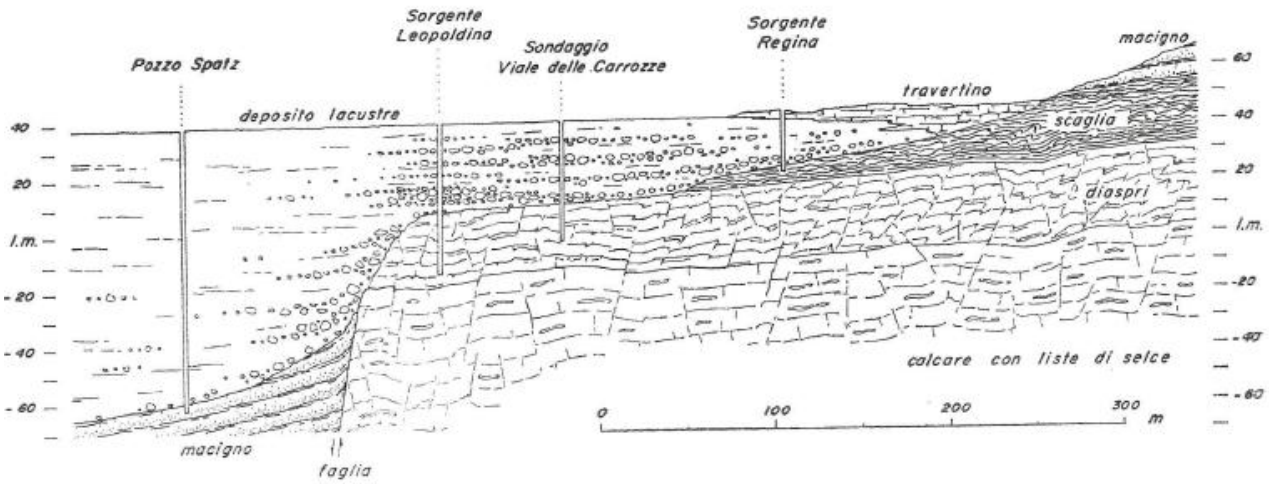


Fig. 53 - Sezione geologica includente dati stratigrafici del pozzo Spatz, Sorgente Leopoldina, Sondaggio Viale delle Carrozze e Sorgente Regina (da Brandi et al., 1967)

Lo schema di circolazione delle acque termali, che presentano un contenuto salino variabile fino a 20 g/l, venne spiegato da Brandi et al. (1967) come una diversa diluizione a partire da un'unica acqua madre (vedi Fig. 30). Il modello fu ricostruito dai suddetti Autori osservando le variazioni di portata alle sorgenti Regina, Rinfresco e Leopoldina nell'arco delle variazioni stagionali.

In particolare, Brandi et al. (1967) osservarono che, mentre sulla portata della Sorgente Rinfresco, le piogge dell'inverno e della primavera si manifestavano in un effetto rapido sulle portate, determinando, in caso di precipitazioni abbondanti, un aumento della circolazione locale meno profonda, con il risultato di acque termali meno salate. Diversa era la situazione per la Sorgente Leopoldina dove invece, in conseguenza di un aumento della piovosità, si registrava anche un aumento della salinità delle acque profonde. Questo schema spiegherebbe la variabilità della salinità misurata alle varie sorgenti dislocate nel bacino idrotermale, confermando l'origine meteorica delle acque, ma attribuendo diverse salinità e temperature relazionate al mescolamento delle acque nel sottosuolo, ovvero:

- L'innescarsi di una circolazione locale associata a precipitazioni abbondanti e sorgenti meno salate;
- L'innescarsi di una circolazione regionale nella quale le acque, circolando più in profondità, apportano il contributo salino dovuto all'attraversamento delle masse calcaree ed evaporitiche.

Già dai primi modelli questi Autori avevano sottolineato l'importanza della zona collinare di Montecatini dove affiorano calcari e diaspri, rocce fratturate che hanno un elevato grado di infiltrazione da parte delle acque piovane. Questo ha fatto ipotizzare che possa avvenire il mescolamento delle acque piovane, che hanno effettuato un breve percorso sotterraneo e quindi scarsamente mineralizzate, con le acque ad elevato contenuto di solidi disciolti provenienti da notevole profondità da cui derivano acque con differente mineralizzazione.

Comunque, a parte la piccola area delle Panteraie, gran parte del territorio è caratterizzato da rocce poco permeabili o impermeabili (es. Macigno, Scaglia toscana). Pertanto gli Autori (Brandi, Trevisan e al., 1967), ritennero non significativa l'area di ricarica nei piccoli affioramenti carbonatici a nord della stessa cittadina, suggerendo ipotesi (derivanti tra l'altro da studi isotopici), che indicavano per queste acque la provenienza da infiltrazione di acque piovane negli affioramenti del nucleo calcareo mesozoico dell'alta Val di Lima, posto quindi a molti km più a nord dell'area di Montecatini. Gli stessi autori ipotizzarono così una continuità geologica e idrogeologica del nucleo carbonatico della Val di Lima fino ai nuclei mesozoici attorno all'area di Montecatini al di sotto della copertura sostanzialmente impermeabile della Scaglia e Macigno. Si spiegò in questo modo anche la formazione di falde in pressione dell'acqua di Montecatini per il dislivello altimetrico tra Val di Lima e Montecatini Terme.

Lo schema della circolazione idrica sopra descritto venne confermato dal lavoro di Malesani e Nolledi (2005) che proposero una circolazione in cui le acque di circolazione profonda, arricchite dal dilavamento delle formazioni evaporitiche, risalivano verso la superficie e venivano diluite dalla miscelazione con le acque più superficiali.

Gli stessi Autori riportano i dati derivanti dal confronto analitico del chimismo delle sorgenti, evidenziando che le manifestazioni sono classificabili come alcalino-terrose per circa l'85%, solfato alcalino terrose per circa il 10% e bicarbonato alcaline terrose per il 5%.

A conferma di ciò sono i risultati delle analisi dei dati 1965 al 2004 da parte di Malesani e Nolledi (2005) che mostrano la componente solfatica, come la più variabile nel tempo.

Associando la concentrazione di solfato strettamente collegata al diverso grado di diluizione delle Anidriti di Burano, l'acqua della Leopoldina risultava quella con più basso coefficiente di variazione e maggiore residuo fisso e quindi chimicamente più vicina alla componente "profonda", in buona sostanza "l'acqua madre" dalla quale le altre sorgenti derivavano per diluizione.

Recentemente, nell'importante monografia del CNR (Grassi et al., 2011), oltre ad una attualizzazione delle conoscenze geologiche, è stata effettuata una caratterizzazione chimico-fisica delle varie emergenze anche per la valutazione delle quote delle aree di ricarica dei sistemi termali. Tra le analisi condotte, anche al fine di ipotizzare un modello di circolazione, furono effettuate numerose analisi isotopiche. Da queste si evince che le circolazioni, la cui miscelazione governa le caratteristiche delle acque termali di Montecatini, provengono da quote medie assai simili e comprese nell'intervallo 150 - 450 m circa. Questa valutazione esclude la possibilità che l'area della Val di Lima costituisca l'area di alimentazione del sistema termale di Montecatini. Il Torrente Lima, ripetutamente campionato dal CNR, a monte e a valle della finestra tettonica del nucleo mesozoico presente lungo il suo corso, mostra, infatti, contenuti isotopici nettamente negativi.

Infine, il contenuto in trizio di alcuni campioni opportunamente selezionati in funzione della concentrazione in SO4 evidenzia che i fenomeni di miscelamento coinvolgono circuiti caratterizzati da tempi di residenza diversi. Secondo gli studi del

CNR, utilizzando un metodo, che si basa sulla conoscenza dell'andamento nel tempo del trizio nelle piogge e sull'applicazione della legge di decadimento radioattivo attualizzato al 2010 (Fig. 54), si sono evidenziate due possibilità: o le acque più saline si sono infiltrate fra il 1950 ed il 1955, oppure più probabilmente, le acque si sono infiltrate a partire dai primi anni '80 e quindi sono riferibili a processi di infiltrazione relativamente recenti.

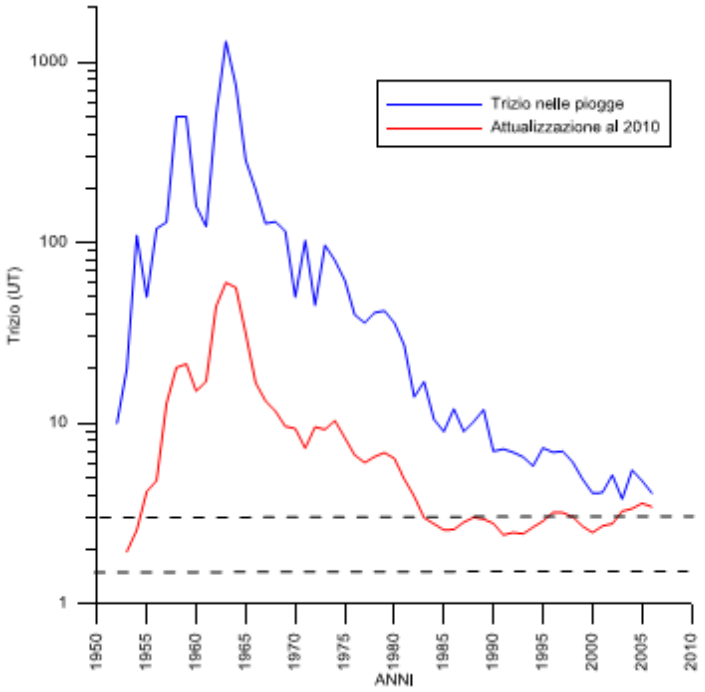


Fig. 54 - Andamento nel tempo del trizio nelle piogge e sua attualizzazione al 2010 (da Grassi et al., 2011)

Il modello idrogeochimico più recente è quello di Capecchiacci et al. (2015). Rivedendo le conclusioni del CNR, questo studio conferma che l'assetto stratigrafico e tettonico locale favorisce un efficiente ricarica del serbatoio idrotermale dalle precipitazioni meteoriche provenienti da un ampio bacino idrografico e che le caratteristiche chimiche e isotopiche delle acque di Montecatini sono presumibilmente controllate da processi di interazione acqua-roccia tra acque meteoriche che si infiltrano in profondità dai circostanti rilievi posti fino ad 800 metri in elevazione, quindi ad una quota nettamente maggiore di quella supposta nello studio del 2011 del CNR.

Capecchiacci et al. (2015) evidenziano inoltre che, dai valori degli isotopi dell'H, esista un sistema di circolazione del fluido relativamente lungo (> 50 anni) e che, avvicinandosi alla superficie, le acque termali e saline si mescolino con acque fredde a basso TDS (Total Dissolved Solids) ospitate in acquiferi e poco profondi, la cui chimica è dettata dall'interazione delle acque piovane con rocce silico-clastiche di bassa solubilità (ovvero il Macigno). Le stime geotermometriche, usando il metodo

SO_4^{2-}, F^-, HCO_3^- di Marini et al. (1986) a Chiodini et al. (1995), suggeriscono la presenza di un fluido principale circolante in un serbatoio a Temperatura di 80–95 °C e Pressione di CO2 di 0,5 bar. Tale pressione di CO2 sarebbe coerente con i valori stimati per altre sorgenti termali della Toscana centro-meridionale.

Inoltre, come già riportato nei paragrafi precedenti, i valori di $\delta^{13}C\text{-}CO_2$ e $\delta^{13}C\text{-}TDIC$ risultano inferiori a quelli attesi per una fonte di CO2 mantello/termometamorfica e ciò potrebbe essere spiegato da un frazionamento isotopico che si verifica durante la precipitazione della calcite e/o da miscelazione con gas di origine biogenica, che si verifica a profondità relativamente basse.

Ipotizzando un gradiente geotermico normale, la temperatura di 80–95 °C per l'acqua nel serbatoio geotermico e una temperatura media dell'acqua piovana di 15° C, Capecchiacci et al. (2015) definiscono una profondità massima intorno a 2700 m raggiunta dalla circolazione dell'acqua piovana nel serbatoio geotermico (Fig. 31), ovvero all'interno della formazione di Burano il cui spessore è localmente >1500-2000 m a scala regionale (Colombetti & Zerrilli, 1987; Pandeli et al., 1991).

10.2 Ipotesi di un nuovo modello geologico-idrotermale di Montecatini

I dati esposti nei precedenti capitoli riguardo ai dati geologici, idrogeologici e geochimici, ci permettono di ipotizzare un nuovo modello sulla geologia e sulla circolazione profonda dei fluidi termali di Montecatini.

Anzitutto è da sottolineare la particolarità delle acque termali di Montecatini a chimismo clorurato-sodico rispetto a quelle in genere bicarbonato-solfatiche della limitrofa area termale di Monsummano, ma anche alle altre zone termali toscane (es. San Giuliano Terme, Rapolano, San Casciano Bagni, Saturnia, Bagno Vignoni e Terme di S.Filippo, ecc.)(vedi Minissale & Duchi,1998; Minissale *et al.*, 1997).

L'origine delle acque clorurato-sodiche di Montecatini è stata riferita da precedenti Autori alla:

- presenza di acqua connata (o "fossile") di origine marina;
- lisciviazione di depositi marini evaporitici di età neogenica (es. la successione dei

gessi del Miocene superiore) eventualmente presenti nel sottosuolo della pianura antistante le due aree termali (Chetoni, 2002);

- dissoluzione di livelli di salgemma localmente presenti nella successione evaporitica triassica delle Anidriti di Burano (Trevisan, 1955; Coradossi e Martini, 1965; Lugli, 2001; Grassi *et al.*, 2011).

Per quanto riguarda la prima ipotesi, le unità di trizio (<2.5) tendono ad escludere una circolazione delle acque poco compatibile con tale tipologia di acque. L'assenza di acque fossili è anche supportata anche dai valori isotopici di δ2H vs. δ18O ‰ V-SMOW poiché tutte le acque analizzate ricadono all'interno delle rette meteoriche globali (Craig, 1961) e mediterranee (Gat & Carmi, 1970) come quelle degli acquiferi superficiali (Fig. 45).

Per quanto riguarda la seconda ipotesi, i dati geochimici (vedi isotopi dell'O e H) e di geologia del sottosuolo non la renderebbero verosimile. Per quanto riguarda quest'ultimo aspetto, infatti, i pozzi antistanti alle due aree termali hanno attraversato esclusivamente depositi fluvio-lacustri e palustri di età villafranchiana-quaternaria fino al substrato (vedi Pozzo Spatz in Brandi *et al.*, 1967). Solo nei sondaggi posti ben più a sud nel Bacino di Montecarlo (pozzi Cerbaie-1, Certaldo-2 e Certaldo-3, in Ghelardoni *et al.*, 1968) sono presenti depositi fluvio-lacustri del Miocene superiore e marini pliocenici, ma, comunque, con assenza di evaporiti.

La terza ipotesi, che riguarda la presenza di livelli di cloruro di sodio nelle Anidriti di Burano, sembrerebbe più plausibile. Il fatto che le acque termali, sia di Montecatini che di Monsummano, abbiano come serbatoio principale gli orizzonti carbonatici e carbonatico-evaporitici della Falda Toscana è testimoniato dal loro contenuto in calcio, bicarbonati e solfati. Inoltre, che il solfato nelle acque termali derivi certamente dall'interazione con rocce evaporitiche triassiche viene confermato dai valori del $\delta^{34}S$ intorno a 16‰, tipico della serie anidritica triassica e prossimo a quelli che si trovano nelle acque di altre sorgenti termali della Toscana (Dinelli *et al.*, 1999; Grassi e Cortecci, 2005; Boschetti *et al.*, 2005). Anche le concentrazioni relativa-

mente elevate di B e Sr^{2+} nelle acque di alta e media salinità di Montecatini supportano l'ipotesi di una interazione acqua/roccia che coinvolge le rocce del Triassico. Ma la presenza di salgemma nei depositi evaporitici triassici dovrebbe essere davvero una peculiarità del sottosuolo di Montecatini. Infatti, non sono mai stati ritrovati livelli di questo tipo nelle Anidriti di Burano a scala regionale né in affioramento (es. Val Secchia, Roccastrada, Cava di Montisi ecc., ma in questo caso la halite potrebbe essere stata facilmente disciolta dagli agenti meteorici) che nel sottosuolo (es. Colline metallifere in Vighi, 1966; Pandeli *et al.*, 1991 e Elter & Pandeli, 1994; Monte Amiata in Elter & Pandeli, 1991; Sondaggio Perugia2 in Martinis & Pieri, 1964 con bibliografia). Farebbero eccezione solo le segnalazioni della locale presenza di salgemma nelle evaporiti triassiche nel sottosuolo della Val Secchia (locali "spalmature di salgemma" associate all'anidrite e dolomie in un pozzo esplorativo in Colombetti & Fazzini, 1986) e nella galleria di scolo della miniera di Boccheggiano ("una lente di salgemma dello spessore massimo di 5 cm" in Trevisan, 1955) nell'Appennino settentrionale. Una presenza troppo esigua per dare una così forte anomalia geochimica.

Acque clorurato-sodiche sono comunque caratteristiche dei fluidi geotermici ad alta entalpia (>150°C) presenti nei campi ad acqua dominante del M.Amiata (Bagnore e Piancastagnaio in Minissale *et al.*, 1967 con bibliografia. In questo caso però il serbatoio geotermico è costituito da rocce silicatiche metamorfiche e/o granitoidi la cui fonte di calore è data da corpi magmatici in raffreddamento di età relativamente recente (Batini *et al.*, 2003).

Nel caso dell'area di Montecatini, anche se in superficie e nel suo sottosuolo non vi sono evidenze di magmatismo, questa presenta un gradiente geotermico circa doppio di quello medio terrestre (50-60 °C/km in https://geothopica.igg.cnr.it/), comunque ben al di sotto di quello presente nelle tipiche aree geotermiche toscane (fino a circa 300°C/km in https://geothopica.igg.cnr.it/).

Dai dati geochimici ottenuti dal presente studio si nota che le relazioni tra i componenti maggiori e i valori isotopici dello Sr e S evidenzierebbero un certo scostamento

dalle classiche sorgenti evaporitiche. Inoltre, tra gli elementi in tracce nelle acque termali di Montecatini vi è un certo arricchimento di Litio che è legato ad una prolungata interazione roccia-acqua legata a percorsi di circolazione a lungo termine e profondi. Pertanto, l'elevata concentrazione di sodio può essere spiegata anche con processi di interazione a lungo termine con rocce silicatiche (contenenti albite, fillosilicati e silice in Venturelli *et al.*, 2003 e Boschetti *et al.*, 2005), ovvero con le rocce del basamento metamorfico o con scaglie tettoniche del basamento incluse nelle Anidriti di Burano (vedi Complesso a Scaglie tettoniche in Pandeli et al., 1991; Scaglie del Passo del Cerreto in Bonini et al., 2013).

A questo riguardo i valori isotopici del $^{d13}C\text{-}CO_2$ ‰ V-PDB e del R/Ra ($^3He/^4He$ nel pozzo Leopoldina) fanno ipotizzare la presenza di un miscelamento tra fluidi derivanti da circuiti profondi (basamento/mantellici?) e le acque del serbatoio "classico" evaporitico.

Inoltre, valori isotopici dell'O^{18} ottenuti dalle recenti analisi e di quelle riportate in Grassi *et al.* (2011) e Capecchiacci *et al.* (2015) suggeriscono una origine meteorica delle acque di Montecatini con il valore dell'H^3 che indicherebbe per esse tempi di circolazione in profondità per un periodo di tempo fino a 50 anni (vedi anche Mussi *et al.*, 1998).

Infine, vista la cospicua presenza dell'isotopo ^3He, definito come elio "primordiale", si rileva che il dato è congruente con l'ipotesi di un raddoppio della serie carbonatica. Un raddoppio di serie permetterebbe infatti un effetto di diluizione dei fluidi profondi e un aumento del valore del rapporto isotopico dell'Elio.

In sintesi, pur confermando in parte quanto quanto riportato da Grassi et al. (2011) e Capecchiacci et al. (2015), si può asserire che, sulla base delle concentrazioni di B, He, Cs e Rb, questi elementi possano derivare da una circolazione idrotermale molto più profonda rispetto a quella precedentemente supposta dai suddetti Autori. Questo osservazione risulta congruente soprattutto con quanto osservato dalla concentrazione di He che può essere associata alla presenza di un corpo magmatico ubicato ad una profondità non ben precisata.

Ne consegue che F, Cl e Na, non sono derivati semplicemente da una interazione con i depositi triassici ma da soluzioni idrotermali di origine profonda.

Similmente a quanto rilevato a Larderello o sull'Amiata, è plausibile quindi la presenza di due acquiferi idrotermali, uno più superficiale ed uno più profondo verosimilmente in relazione.

L'ipotesi è avvalorata anche dal ^{13}C poiché, come già evidenziato, la precipitazione di $CaCO_3$ favorirebbe l'allocamento preferenziale dell'isotopo più pesante del carbonio mentre quello leggero risulterebbe arricchito in quello leggero; questo dato risulta compatibile con una maggiore profondità del sistema idrotermale rispetto a quella stimata fino ad oggi. I fluidi magmatici, estremamente acidi opererebbero quindi una lisciviazione delle rocce attraversate rimuovendo gli elementi conservativi che rimangono nella fase liquida.

L'ipotesi di un'origine profonda del chimismo clorurato-sodiche delle acque termali di Montecatini è verosimile alla luce della sostanziale assenza di depositi di salgemma inclusi nella serie evaporitica triassica (in base ai dati bibliografici disponibili), e dall'esclusione dell'ipotesi dell'origine da acque marine fossili. Come evidenziato dalla simile composizione isotopica di Sr e S, i fluidi di origine profonda interagiscono con i depositi del Trias che contribuiscono, ma non possono essere l'origine esclusiva della componente clorurato-sodica delle acque termali.

Il sistema idrotermale di Montecatini è molto complesso anche da un punto di vista del regime delle sorgenti principali che presentano delle concentrazioni minime nella fase di magra e, al contrario, presentano delle concentrazioni di salinità massime quando i sistemi acquiferi raggiungono il massimo immagazzinamento annuale, verso la fine della primavera.

Questo indica che, all'aumento del carico idraulico nelle aree di alimentazione, si ha un approfondimento dei circuiti ed una mobilizzazione di acque caratterizzate da un maggior grado di interazione acqua/roccia, evidenziando così un tipico comportamento a "pistone", come già sottolineato da Brandi et al. (1967). Tuttavia, da una analisi più attenta dell'andamento dei valori di TDS si evince che ci sono dei tempi

di reazione diversificati tra le sorgenti, ovvero che i picchi, positivi e negativi di concentrazioni non sono sincroni tra loro e questo evidenzia che, l'effetto pistone, si differenzia in conseguenza di sistemi di circolazione idrotermale contigui, ma differenti, e di inerzie nella circolazione nei livelli acquiferi superficiali, ovvero è molto probabile che, oltre l'assetto geologico dell'area termale, sia significativo anche il trasferimento dei fluidi più salini dentro le coperture alluvionali in ragione di una maggiore o minore trasmissività, aspetto che può ovviamente influenzare anche i tempi di circolazione.

Dai dati analizzati è evidente che la Sorgente Rinfresco, rispetto alla Sorgente Leopoldina, ha uno sfasamento fra i massimi di portata e minimi di concentrazione in Cl i quali, in teoria, dovrebbero praticamente coincidere, invece, essendo Rinfresco il prodotto del miscelamento di acquiferi diversi risente anche delle anisotropie delle coperture alluvionali e, di conseguenza, del mutamento della modalità di miscelazione delle acque.

Se vengono combinati i risultati del rilevamento geologico effettuato in questo studio, si evidenzia una sostanziale corrispondenza, già messa in evidenzia da precedenti Autori, della posizione delle sorgenti e pozzi termali e l'andamento delle faglie principali. Sia nel caso di Montecatini che di Monsummano i rapporti geometrici tra i sistemi di faglie rappresentano dei corridoi preferenziali per la risalita di fluidi circolanti nel sottosuolo, localizzandoli in settori relativamente ristretti particolarmente nelle zone di intersezione tra faglie a direzione appenninica con quelle antiappenniniche.

L'aggiornamento del rilevamento geologico dell'area ha evidenziato un quadro geologico strutturale dei nucleo di Montecatini Terme più complesso di quello fino ad oggi conosciuto, particolarmente per quanto riguarda i suoi caratteri strutturali che hanno una diretta influenza sui sistemi di circolazione idrotermale. Nel caso di Montecatini, il nucleo calcareo anticlinalico, che presenta scagliature sin-orogeniche al suo interno, è dislocato da sistemi di faglie principali NNW-SSE e NNE-SSW che si intersecano vicendevolmente e delimitano in parte il nucleo calcareo. Questi due

sistemi di faglie sono evidentemente le dislocazioni tettoniche più tardive e sul loro prolungamento si trovano le principali manifestazioni di termali di Montecatini.

Quello che è apparso meno evidente è il rapporto esistente tra l'evoluzione tettonica dell'area e l'assetto geologico-strutturale dei nuclei mesozoici principalmente responsabili nell'esistenza delle manifestazioni termali, questo perché appunto la variazione del contenuto salino è da mettere in relazione al maggiore o minore grado di interazione con le rocce attraversate, quindi della lunghezza e dei tempi di circolazione dei fluidi infiltrati.

Oltre all'andamento delle discontinuità strutturali, l'interpretazione della geologia di superficie, dei sondaggi e la campagna di misurazione sismica realizzata per la microzonazione sismica per il regolamento urbanistico (Microzonazione sismica di livello 2 – Comune di Montecatini Terme), hanno permesso di delimitare in maggior dettaglio l'area delle manifestazioni termali ubicate nelle successioni sedimentarie quaternarie di copertura. L'area, con il substrato roccioso di Diaspri, è delimitata a sud-ovest da una delle faglie diretta bordiera appenninica del Bacino di Montecarlo, poichè la parte ribassata e sormontata da una potente spessore di argille impermeabili, mentre, a est e a Nord Est, dalle argilliti impermeabili della Scaglia Toscana.

Il campo termale è quindi corrispondente in buona sostanza all'area dove sono presenti nel sottosuolo i Diaspri. La significativa differenziazione quantitativa della salinità delle Fonti Regina e Tettuccio rispetto all'acqua Leopoldina non può però essere attribuita ad una circolazione orizzontale delle acque profonde nei Diaspri e negli orizzonti permeabili superiori più grossolani, ma ad una variazione nei contributi profondi tra le sorgenti in studio.

Condividendo l'ipotesi di una circolazione secondo circuiti sub-circolari (vedi Grassi et al., 2011), e considerando plausibile che le sorgenti prossime ai margini degli affioramenti siano in genere caratterizzate da minori salinità e contenuto un isotopico tipico di circuiti a minore sviluppo, bisogna però evidenziare che l'osservazione e confronto dei diagrammi dei dati storici e dei dati ottenuti in questi tre anni di monitoraggio ha messo in risalto aspetti piuttosto importanti.

In primo luogo, l'osservazione delle variazioni nel tempo della TDS nelle acque di Montecatini Terme dal 1923 al 2022, ha evidenziato un aumento rilevante della salinità delle Sorgenti Regina e Tettuccio, a confronto con la Sorgente Leopoldina, in particolare il valore della TDS delle acque della Sorgente Regina, dalla metà degli anni '60 alla metà '90, è sostanzialmente raddoppiato fino a sovrapporsi nei diagrammi, come quantità ed andamento nel tempo, con le acque della Sorgente Leopoldina. Le acque della Sorgente Tettuccio, anche se con valori assoluti inferiori, hanno avuto la stessa evoluzione delle acque della Sorgente Regina. A questo aumento importante di salinità della sorgente Regina non ha fatto seguito un innalzamento della temperatura della Temperatura.

Nel rilevamento geologico effettuato per lo studio di Dottorato, le Sorgenti Regina e Tettuccio si collocano lungo il sistema di faglie NNE- SSW, così come le Sorgenti Rinfresco e Leopoldina si trovano lungo il sistema di faglie NNW-SSE.

In secondo luogo, da quanto si evince dal monitoraggio degli ultimi 3 anni, per Rinfresco e Leopoldina i tempi dei valori minimi del valore della TDS coincidono (settembre 2020), così come coincidono per Regina e Tettuccio 4 mesi dopo (gennaio 2021). Se ne deduce, anche in questo caso, che esiste una similitudine del regime idrogeochimico tra le sorgenti poste sullo stesso allineamento strutturale, le Sorgenti Regina e Tettuccio lungo l'allineamento NNE- SSW e le Sorgenti Rinfresco e Leopoldina lungo poste lungo l'allineamento NNW-SSE.

Tutto questo in un contesto generale che vede l'andamento dei valori T-TDS confermare una diminuzione delle precipitazioni nel periodo successivo al 2015. Ciò ha comportato una diminuzione dei solidi disciolti nelle sorgenti alimentate prevalentemente da acque profonde e un aumento in quelle delle sorgenti generalmente caratterizzate da un maggior apporto di acque superficiali provenienti dal Colle delle Panteraie. Questo contesto è confermato dai dati di arricchimento isotopico di deuterio e ^{18}O delle sorgenti Rinfresco e Giulia, poiché una diminuzione delle precipitazioni generalmente determina una diminuzione degli isotopi nelle sorgenti alimentate in gran parte dalle acque più superficiali.

Tutto quanto fin qui osservato è coerente con l'analisi dei dati storici e dei monitoraggi effettuati, confermando l'ipotesi dell'esistenza di sistemi di circolazione differenti, ovvero che le acque delle sorgenti Tettuccio e Regina abbiano, rispetto alle acque Leopoldina e Rinfresco, un sistema di circolazione contiguo, collegato visto i risultati delle prove di portata sulla Sorgente Leopoldina, ma separato. I dati di trizio evidenziano infatti una circuitazione più veloce della Sorgente Regina rispetto alla Leopoldina. Quindi, esiste un'interazione acqua-roccia autonoma, seppure estremamente simile, all'interno del bacino termale, dove l'influenza di una circolazione delle acque profonde nei Diaspri e negli orizzonti permeabili superiori più grossolani della copertura sedimentaria quaternaria non è preponderante sulle variazioni delle caratteristiche idrogeochimiche delle sorgenti.

Per quanto riguarda la geologia del sottosuolo di Montecatini, nel rapporto del CNR di Grassi *et al.* (2011) è riportata una ricostruzione della natura e geometrie dei complessi geologici attraverso uno studio gravimetrico. In particolare, questi Autori ipotizzano, al di sotto del serbatoio termale evaporitico triassico, la presenza delle rocce metamorfiche di natura quarzitico-filladica del basamento toscano, ritenute impermeabili per la circolazione dei fluidi, a relativa bassa profondità (1000-500 m a Montecatini e 900-600 m a Monsummano).

Tenendo conto dei dati geochimici di Capechiacci *et al.* (2015) e di quelli ottenuti con la presente ricerca, può essere stimato che, attraverso lo studio dei geotermometri, il serbatoio termale di Montecatini, costituito dalle Anidriti di Burano, presenti invece uno spessore ben più rilevante e che i fluidi all' interno di esso possano raggiungere i 1500-2000 metri di profondità. Spessori rilevanti (fino ad oltre 1500m) delle Anidriti di Burano sono noti sia a nord (Val Secchia in Colombetti & Zerrilli, 1987) che a sud dell' Arno (Colline Metallifere in Pandeli *et al.*, 1991; M.Amiata in Pandeli *et al.*, 2005). Lo spessore di questa unità è stato legato ai complessi fenomeni tettonici di piegamento, scagliatura e raddoppio avvenuti durante la tettogenesi dell'Appennino legati al fatto che le Anidriti di Burano hanno

costituito l'orizzonte principale di scollamento tettonico alla base della Falda Toscana rispetto al proprio basamento regionale (Dallan Nardi & Nardi, 1974; Sestini G. Ed., 1970; Bertini *et al.*, 1991; Vai & Martini, 2001 con bibliografia). Inoltre nel sottosuolo delle Colline Metallifere, all'interno delle Anidriti di Burano possono essere presenti scaglie tettoniche delle successioni metamorfiche del basamento anche di importante spessore (Complesso a Scaglie Tettoniche di Pandeli *et al.* 1991; Elter & Pandeli, 1994). Questo giustificherebbe anche la difficoltà nella modellizzazione geofisica delle Anidriti di Burano.

Altri importanti dati da tenere in considerazione per le ipotesi di ricostruzione della geologia del sottosuolo nella Valdinievole sono quelli che vengono da altri settori posti lungo lo stesso allineamento strutturale, ovvero quello del Fronte della Falda Toscana (vedi Fig. 7). Infatti, a sud del M.Cetona e precisamente nel Campo geotermico di Torre Alfina, il sondaggio profondo Alfina 15 (Fig. 55) mostra, al di sotto delle Liguridi, la presenza di raddoppi per oltre 2000m della Falda toscana, essenzialmente costituita dai termini calcarei e calcareo-evaporitici, e l'appoggio tettonico di queste unità toscane sulla Serie Umbra, anch'essa rappresentata da rocce calcaree ed evaporitiche, fino a fondo pozzo (4826 dal piano campagna).

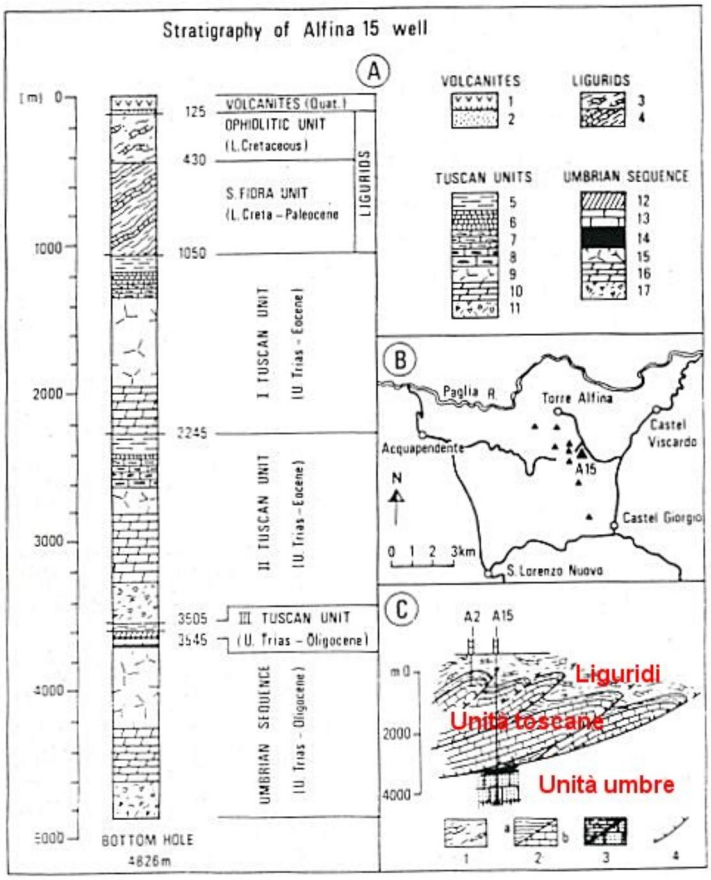


Fig. 55 - Sondaggio ENEL Alfina15. A) Profilo stratigrafico, B) Localizzazione del sondaggio, C) Sezione geologica schematica campo geotermico di Torre Alfina (Buonasorte *et al.*, 1987, 1991)

Questo testimonierebbe la presenza nel sottosuolo di un potenziale serbatoio geotermico composito e di spessore complessivo finora inaspettato.

Risalendo più a nord lungo il Fronte, altri raddoppi della Falda Toscana sono stati messi in luce sia nell' area del M.Cetona, ma anche in quella di Trequanda-Piazza di Siena fino ad almeno 2km di profondità (Bertini *et al.*, 1991).

Questa complessa strutturazione del Fronte delle unità mesozoiche della Falda Toscana (il Macigno risulta spesso scollato a livello della Scaglia toscana ed avanscorso verso est sull'Unità Cervarola-Falterona, vedi Dallan Nardi & Nardi, 1974) sarebbe verosimilmente ipotizzabile anche lungo lo stesso allineamento strutturale a nord dell'Arno, ovvero nell' area in esame. La presenza di raddoppi della successione calcarea e calcarea-evaporitica mesozoica, unita al possibile ingente spessore delle Anidriti di Burano, sarebbe così in accordo con la profondità di 1500-2000m per il serbatoio principale geotermico di Montecatini. Questo aprirebbe anche nuove prospettive per la ricerca di fluidi termali più in profondità e più precisamente in altre unità a Serie toscana o umbra eventualmente presenti e, probabilmente, almeno in parte separate idraulicamente al di sotto del serbatoio dei fluidi attualmente in coltivazione. In questa ipotesi risulterebbe verosimile la presenza in questi serbatoi profondi di fluidi a temperatura e pressione più elevate.

La Fig. 56 mostra una possibile ipotesi della struttura profonda della Vadinievole elaborata dai dati ottenuti dalla bibliografia e acquisiti nelle nuove ricerche.

In particolare, per Montecatini si ipotizza almeno un raddoppio della Falda Toscana e un suo possibile sovrascorrimento sulla Serie Umbra, anch'essa includente le Anidriti di Burano. Al di sotto è stato posto il basamento metamorfico ad una profondità di almeno 2500-3000m. Nella Fig. 56 è inoltre riportata il Lineamento tettonico della Valdinievole (Faglia della Valdinievole) a direzione antiappenninica. L'importanza di questo lineamento tra i più recenti della Valdinievole non è solo dal punto di vista geologico-strutturale, ma costituisce una evidente barriera idrogeologica-geochimica tra le aree termali di Montecatini e di Monsummano, considerata la diversità composizionale dei loro fluidi termali.

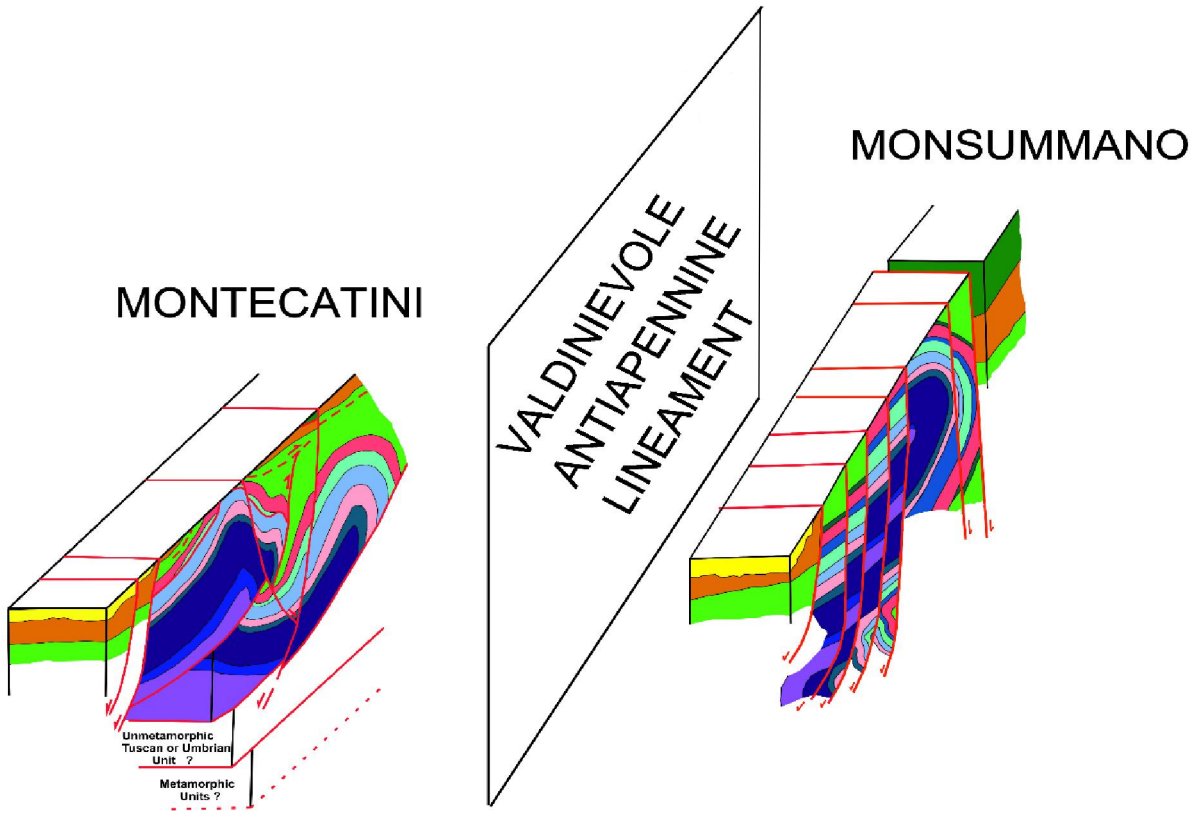


Fig. 56 – Nuova ipotesi sulla struttura profonda di Montecatini e rapporti con le aree limitrofe

In conclusione, questo nuovo modello geologico, idrogeologico e geochimico del sottosuolo di Montecatini permetterebbe di indirizzare le future ricerche di fluidi geotermici non solo più in profondità, ma anche di poter considerare un'area più estesa delle attuali aree termali. I risultati degli studi di Dottorato aprono quindi delle prospettive di ricerca estremamente interessanti e promettenti per la tutela e lo sviluppo del comprensorio termale.

BIBLIOGRAFIA

- Azzaroli A. (1948) - Osservazioni sulla tettonica dell'alta Val di Nievole e delle zone adiacenti della catena di Monte Albano - Boll. Soc. Geol. It., 67, 143-159.
- Baldacci F., Cerrina Feroni A. & Plesi G. (1981) - Una nuova interpretazione della struttura dellaVal di Lima. Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem., Serie A, 88 (1981), 159-168
- Baldi P., Bellani S., Ceccarelli A., Fiordelisi A., Squarci P. & Taffi L. (1995) - Geothermal anomalies and structural features of southern Tuscany. World Geothermal Congress Proceedings, Florence, Italy, pp. 1287-1291
- Bardelli T. & Martelli A. (1902) - Relazione sulle acque potabili di Monsummano. Tipografia Cipriani,Pescia, 46pp.
- Bartole R., Torelli L., Mattei G., Peis D. & Brancolini G. (1991) - Assetto stratigrafico-strutturale del Tirreno Settentrionale: stato dell'arte, In:G. Pialli,M. Barchi,M. Menichetti (Eds.),"Studi preliminari all'acquisizione dati profilo CROP 03 Punta Ala - Gabicce",Stud.Geol.Camerti,Vol.Spec.1991/1, 115- 140.
- Bartole R. (1995) - The North Tyrrhenian–Northern Apennines post-collisional system: constraints for a geodynamic mode. Terra Nova, 7, Issue 1, 7-30.
- Batini F., Brogi A., Lazzarotto A., Liotta D. & Pandeli E. (2003) -. Geological features of Larderello-Travale and Mt. Amiata geothermal areas (southern Tuscany, Italy). Episodes, v. 26, n. 3, 239-244.
- Bencini A., Duchi V. & Martini M. (1977) - Geochemistry of thermal springs of Tuscany (Italy). Chem. Geol. 19, 229–252.
- Bertini V. & Del Papa R. (1961) - Contributo alla conoscenza delle faunole delle acque termominerali di Montecatini. Atti Società Toscana Scienze Naturali, serie B, 68
- 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 del le conoscenze e problematiche. Studi Geol. Camerti, 1991/1: 155-187.
- Boccaletti M. & Guazzone G. (1972) - Gli archi appenninici, il Mar Ligure ed il Tirreno nel quadro della Tettonica dei Bacini retroarco, «Geol. Soc. It. Mem.», 11, 201-216.
- Boccaletti, M., Cerrina Feroni A., Martinelli P., Moratti G., Plesi G.& Sani F. (1992) - Late Miocene-Quatemary compressive events in the Tyrrhenian side of the Northem Apennines (1992). Ann. Tecton., 6, 214-230
- Boccaletti M., Coli M., Eva C., Ferrari G., Giglia G., Lazzarotto A., Merlanti F., Nicolich R., Papani G. & Postpischl D. (1985) - Considerations on the seismotectonics of the Northern Apennines, Tectonophysics, 117, 7-38.
- Boccaletti M. & Coli M. (1983) - La tettonica della Toscana: assetto ed evoluzione. Mem. Soc. Geol. It., 25, 51 – 62.
- Boccaletti M. & and Sani F. (1998) - Cover Thrust Reactivations Related to Internal Basement Involvement during Neogene-Quaternary Evolution of the Northern Apennines. Tectonics, 17, 112-130.
- Bonini L., Montomoli C. & Pertusati P.C. (2013) - Le evaporiti triassiche di Sassalbo e della Val di Secchia (Appennino tosco-emiliano): dati geometrici e cinematici. Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem., Serie A, 120 (2013), 5-23.
- Bortolotti V. (1966) - La tettonica trasversale dell"Appennino - La linea Livorno-Sillaro. Boll. Soc. Geol. It., 85, 529-540.
- Bortolotti V., Fazzuoli M., Pandeli E., Principi G., Babbini A. & Corti S. (2001) - Geology of the central and eastern Elba Island, Italy. Ofioliti, 26 (2°), 97-150.
- Boschetti T., Venturelli G., Toscani L., Barbieri M. & Mucchino C. (2005) - The Bagni di Lucca thermal waters (Tuscany-Italy): an example of Ca-SO4 waters with high Na/Cl and Low (Ca/SO4) ratios. Journal of Hydrology, 307, 270–293.
- Boschetti T., Toscani L., Barbieri M., Mucchino C., & Marino T. (2017) -Low enthalpy Na-chloride waters from the Lunigiana and Garfagnana grabens, Northern Apennines, Italy: Tracing fluid connections and basement interactions via chemical and isotopic compositions. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 348, 12–25.
- Bosellini A. (1978) – Tettonica delle placche e geologia. Bovolenta Editore, Ferrara, 144 pp.
- Brandi G.P., Fritz P., Raggi G., Squarci P., Taffi L., Tongiorgi, E. & Trevisan L., (1967) - Idrogeologia delle Terme di Montecatini. Collana Scientifica Terme di Montecatini, Pistoia, 39-50.
- Brogi A., Lazzarotto A., Liotta D. & Ranalli G. (2005). - Crustal structures in the geothermal areas of Southern Tuscany (Italy): insights from the CROP 18 deep seismic reflection lines. J. Volcan. Geotherm. Res., 148, 60-80.
- Brogi A. & Capezzuoli E. (2009) - Travertine deposition and faulting: the fault-related travertine fissure-ridge at Terme S. Giovanni, Rapolano T. (Italy). Int. J. Earth Sci., Int. J. Earth Sci., 98 (4), 931–947
- Brogi A. , Capezzuoli E., Karabacak V., Cihat Alcicek M. & Lianchao Luo (2021) - Fissure Ridges: A Reappraisal of Faulting and Travertine Deposition (Travitonics). Geosciences, 11(7), 278; https://doi.org/10.3390/geosciences11070278.
- Bruni P., Cipriani N. & Pandeli E. (1994a) - New sedimentological and petrographical data on the Oligo-Miocene turbiditic formations of the Tuscan Domain. Mem. Soc. Geol. It., 48 (1), 251 – 260.

- Bruni p., Cipriani N. & Pandeli E. (1994b) - Sedimentological and petrographical features of the Macigno and the Monte Modino Sandstone in the Abetone area (Northern Apennines). Mem. Soc. Geol. It., 48: 331-341.
- Buonamici E. (1864) - Acqua termo-minerale di Monsummano. Firenze, Tipografia Tofani, 35 pp.
- Buonasorte G., Fiordelisi A., Pandeli E., Rossi U. & Sollevanti F. (1987) - Stratigraphic correlations and structural setting of the pre-neoautochthonous sedimentary sequences of northern Latium. In: Atti Convegno del Gruppo Nazionale di Vulcanologia "Vulcanismo dei Vulsini e del Lazio settentrionale", Firenze, 12 Maggio 1988. Per. Mineral., 56: 123-136.
- Buonasorte G., Fiordelisi A. & Pandeli E. (1991) - The Alfina 15 well: Deep Geological data from Northern Latium (Torre Alfina Geothermal area). Boll. Soc. Geol. Ital., 110: 823-831.
- Canavari, M. (1924) - Le sorgenti di Montecatini in Val di Nievole di fronte alla Geologia. Arti grafiche Nistri, Pisa, 18, pp.52
- Capecchiacci F., Tassi F., Vaselli O., Bicocchi G., Cabassi J., Giannini L., Nisi B. & G. Chiocciora et alii, (2015) - A combined geochemical and isotopic study of the fluids discharged from the Montecatini thermal system (NW Tuscany, Italy). Applied Geochemistry 59 (2015) 33–46.
- 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.
- Carmignani L., Giglia G. & Kligfield R. (1978) – Structural evolution of the Apuane Alps; an example of continental margin deformation in the northern Apennines, Italy, Journal of Geology, LXXXVI, 487-504.
- Carmignani L., Decandia F.A., Fantozzi P.L., Lazzarotto A., Liotta D. & Meccheri M. (1994) - Tertiary extensional tectonics in Tuscany (northern Apennines Italy). Tectonophysics 238, 295–315
- Carmignani L., Decandia F. A., Fantozzi P. L., Lazzarotto A., Liotta D. & Meccheri M. (1993) - Post-collisional extensional tectonics in the Northern Apennines orogen: evidence from Tuscany (Italy). Mem. Soc. Geol. 11., 99-124.
- Carobbi G. & Cipriani C. (1954) - Ricerche geochimiche sulle acque minerali di Montecatini Terme (Pistoia). Rend. Soc. Mineral. Italy, 10, 29 pp.
- Carosi R., Montomoli C. & Pertusati P.C. (2004)- Late tectonic evolution of the Northern Apennines: the role of contractional tectonics in the exhumation of the Tuscan Units. Geodinamica Acta, 17, 4, 253-273.
- Capezzuoli E. (2013) - Il patrimonio di travertini e calcareous tufa in Toscana. Società Geologica Italiana, Roma, Rend. Online Soc. Geol. It., Vol. 27 (2013), 31-41.
- Capezzuoli E. & Gandin A. (2004) - I "travertini" in Italia: proposta di una nuova nomenclatura basata sui caratteri genetici. Il Quaternario, 17, n.2/1, 273-284.
- Capezzuoli E., Gandin A. & Sandrelli F. (2010) - Calcareous tufa as indicators of climatic variability: a case from the Southern Tuscany (Italy). In: Pedley, M., Rogerson, M. (Eds.), Tufas, Speleothems and Stromatolites: Unravelling the Physical and Microbial Controls. Geological Society, London, Special Publications, 336, 263-281.
- Capezzuoli E., Gandin A. & Pedley M. (2014) - Decoding tufa and travertin (fresh water carbonates) in the sedimentary record: the state of the art. Sedimentology, 61 (1), 1-21.
- Cerrina Feroni A., Ottria G. & Ellero A. (2004) - The Northern Apennine, Italy: geological structure and transpressive evolution. Mem. Soc. Geol. It., Special volume of the International Geological Conference 32 Florence-2004, 14–32.
- Chetoni R. (2002) - Indagine idrogeologica sul campo termale di Montecatini Terme. Relazione tecnica (giugno 2002), 52 pp.
- Chetoni R. (2007) - Relazione tecnica Terme di Montecatini Spa.
- Chiocciora G. (2010) – Pozzo Leopoldine 3° - Rapporto di esecuzione e completamento. Terme di Montecatini Spa.
- Chiodini G., Frondini F. & Marini L. (1995) - Theoretical geothermometers and pCO2 indicators for aqueous solutions coming from hydrothermal systems ofmedium-low temperature hosted in carbonate-evaporite rocks. Application to the thermal springs of the Etruscan Swell, Ita. Appl. Geoch. 10, 337–346
- Chiodini G., Cardellini C., Caliro S., Chiarabba C. & Frondini F. (2013) - Advective heat transport associated with regional Earth degassing in central Apennine (Italy). Earth Planet. Sc. Lett. 373, 65–74.
- Ciarapica G. & Passeri L. (1980) - Tentativo di ricostruzione paleogeografica a livello del Trias nella Toscana a nord dell'Arno e sue implicazioni tettoniche, Mem. Soc. Geol. It., 21, 1980, pp. 41-49
- Colombetti, A. & Fazzini, P. (1986) - Il salgemma nella formazione dei gessi triassici di Burano (Villaminozzo, RE). Le Grotte d'Italia 4 (XII), 209-219 (1984/1985).
- Colombetti, A. & Zerilli, A. (1987) - Prime valutazioni dello spessore dei gessi triassici mediante sondaggi elettrici verticali nella Valle del F Secchia (Villa Minozzo-R.E.). Mem. Soc. Geol. Ital. 39, 83-90.
- Conti P., Cornamusini G. & Carmignali L. (2019) - Una carta geologica dell'Appennino Settentrionale, con banca dati GIS. Geologicamente - Magazine di attualità e cultura delle geoscienze, n. 3, novembre 2020, 17 pp.
- Conti S. & Gelmini R. (1995) - La tettonica trasversale dell'Appennino Settentrionale; il caso della Val Marecchia. Studi Geologici Camerti, 1, 315-324
- Conticelli S., Boari E., Burlamacchi L., Cifelli F., Moscardi F., Laurenzi M.A., Ferrari Pedraglio L., Francalanci L., Benvenuti M.G., Braschi E. & Manetti P. (2015) - Geochemistry and Sr-Nd-Pb isotopes of

Monte Amiata Volcano, Central Italy: evidence for magma mixing between high-K calc-alkaline and leucititic mantle-derived magmas. Ital. J. Geosci., 134, 266-290
- Coradossi N. & Martini M. (1965) - Contributo allo studio geochimico delle acque di Montecatini Terme. Rend. Soc. Min. It., 75, XXI, 67-90 (1965)
- Cornamusini G. & Pascucci V. (2014) - Sedimentation in the Northern Apennines-Corsica tectonic knot (Northern Tyrrhenian Sea, Central Mediterranean): offshore drilling data from the Elba-Pianosa Ridge. Int. Journ. Earth Sc., 103 (3), 821-842.
- Cortecci G., Dinelli E., Boschetti T., Arbizzani P., Pompilio L. & Mussi M. (2008) - The Serchio River catchment, northern Tuscany: Geochemistry of stream waters and sediments, and isotopic composition of dissolved sulfate. Applied Geochemistry 23 (2008), 1513–1543.;
- Craig H. (1961) - Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. Science, 133, 1833–1834.
- Curewitz, D. & Karson, J. A. (1997) - Structural settings of hydrothermal outflow: Fracture permeability maintained by fault propagation and interaction. J. Volcanol. Geoth. Res. 79, 149–168. doi:10.1016/s0377-0273(97)00027-9
- Dallan Nardi L. & Nardi R. (1974) - Schema stratigrafico e strutturale dell'Appennino settentrionale. Mem. Ace. Lunigianese Sco «G. Capellini », 42, 1972, 1-212.
- Dal Piaz G. V., Bistacchi A.&Massironi M. (2003)-Geological outline of the Alps. Episodes,26, 3, 175–180.
- Decandia F.A., Lazzarotto A. & Liotta D. (1993) - La "serie ridotta" nel quadro dell'evoluzione della Toscana meridionale. Mem. Soc. Geol. It., 49: 181-191.
- Della Vedova B., Bellani S., Pellis G. & Arci P. (2001) - Deep temperatures and surface heat flow distribution. In: G.B. Vai and P. Martini (eds), Anatomy of an Orogen: the Apennines and adjacent Mediterranean Basins, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, Chapter 7, 65-76.
- Dinelli E., Testa G., Cortecci G. & Barbieri M., (1999) - Stratigraphic and petrographic constraints to trace element and isotope geochemistry of Messinian sulfates of Tuscany. Mem. Soc. Geol. It. 54.
- Doglioni C., Mongelli F. & Pialli G. (1998) - Appenninic back arc lithospheric boudinage on the former alpine belt. Mem. Soc. Geol. It., 52, 457-468.
- Duchi V., Fazzuoli M., Piccini L. & Chiappini L. (1998) - Idrogeologia e geochimica del sistema termale di Monsummano. In: M.Fazzuoli Cur. "Il colle di Monsummano Alto: le pietre e le acque". Pacini Editore, Pisa, 17-33,
- Ecogeo srl, (1983) - Indagine conoscitiva sull'idrogeologia superficiale del campo idrotermale di Montecatini Terme. All. 2 Schede analisi chimiche e fisiche, 26 pp.
- Elter F.M. & Pandeli E. (1991) - Structural features of the metamorphic Palaeozoic - Triassic sequences in deep geothermal drillings in the Monte Amiata area (SE Tuscany, Italy). Boll. Soc. Geol. Ital., 110: 511-522.
- Elter F.M. & Pandeli E. (1994) - Caratteri petrografici e strutturali del basamento metamorfico nell'area Travale - Radicondoli (Toscana Meridionale,Italia). Studi Geologici Camerti, Vol. Spec.Crop 18,103- 112.
- ELTER F.M. & SANDRELLI F. (1994) - La fase post-nappe nella Toscana Meridionale: nuova interpretazione sull"evoluzione dell"Appennino Settentrionale. Atti Ticinensi di Scienze della Terra (1994) 37, 173 - 193.
- Elter, P., Grasso M., Parotto M. & Vezzani L. (2003) - Structural setting of the Apennine Maghrebian thrust belt. Episodes, 26, 205–211.
- Elter F.M., Elter P., Eva C., Eva E., Kraus R. K., Padovano M. & Solarino S. (2012) - An alternative model for the recent evolution of the Northern–Central Apennines (Italy). Journal of Geodynamics 54 (2012) 55–63
- Fazzuoli M. & Maestrelli Manetti O. (1973). I nuclei mesozoici di Monsummano, Montecatini Terme e Marliana (Prov. di Pistoia). Mem. Soc. Geol. Italy 12, 39-79.
- Fazzuoli M., Ferrini G., Pandeli E. & Sguazzoni G. (1985) - Le formazioni giurassico-mioceniche della Falda Toscana a Nord dell'Arno: Considerazioni sull'evoluzione sedimentaria. Mem. Soc. Geol. Ital., 30: 159-201.
- 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.
- Fazzuoli M., Pandeli E. & Sandrelli F. (1996) - Nuovi dati litostratigrafici sulla Scaglia toscana (Scisti Policromi) dei Monti del Chianti (Appennino settentrionale). Atti Soc. tosc. Sci. nat., Mem., Ser. A, 103: 95-104.
- Fazzuoli M. Cur. et alii (1998a) - Il Colle di Monsummano alto – Le pietre e le acque – Aspetti geologico-ambientali. Pacini Editore, Pisa, 110 pp.
- Fazzuoli M., Sani F., Ferrini G., Garzonio C. A., Sguazzoni G., Becarelli S., Burchietti G. & Mannori G. (1998b) - Geologia del nucleo mesozoico della Val di Lima (Province di Pistoia e Lucca, Appennino Settentrionale). Boll. Soc. Geol. It., 117, 479-535.
- Ford T.D. & Pedley H.M. (1996) - A review of tufa and travertine deposits of the world. Earth-Sci. Rev. 41, 117-175.
- Gat J.R. & Carmi I. (1970) - Evolution of the isotopic composition of atmospheric waters in the Mediterranean Sea area. J. Geophys. Res., 75, 3039–3048.
- Gandin A. & Capezzuoli E. (2008) - Travertine versus Calcareous tufa: distinctive petrologic features and

stable isotope signatures. Ital. J. Quatern. Sci., 21, 125-136.
- Ghelardoni R. (1965) - Osservazioni sulla tettonica trasversale nell'Appennino settentrionale. Boll. Soc. Geol. It., 84(3), 277-290.
- Ghelardoni R., Giannini E. & Nardi R. (1968) — Ricostruzione paleogeografica dei bacini neogenici e quaternari della bassa valle dell'Arno sulla base dei sondaggi e dei rilievi sismici. Mem. Soc. Geol. It., 7, 91-106.
- Grassi S. & Cortecci G. (2005) - Hydrogeology and geochemistry of the multilayered confined aquifer of the Pisa plain (Tuscany-central Italy). Allied Geochemistry 20, 41-45
- Grassi S., Doveri M., Ellero A., Palmieri F., Vaselli L., Calvi E. & Trifirò S. (2011) - Studio dei sistemi termali di Montecatini e Monsummano Terme. Attuazione del protocollo d'intesa Regione/CNR Istituto di Geoscienze e Georisorse (IGG) di Pisa per il monitoraggio delle risorse termali (DGR n1007/2207). On-line Final Report, May 2011. <http://www.regione.toscana.it/documents/10180/471469/studio+dei+sistemi+termali+di+montecatini+e+monsummano+terme.pdf/af4f04f2-5a03-41fb-ad2e-8a338274a76b>, 107 pp. (in Italian).
- Guo L. & Riding R. (1999) - Rapid facies change in Holocene fissure ridge hot spring travertines, Rapolano Terme, Italy. Sedimentology, 46, 1145- 1158.
- Guo Q., Wang Y. & Liu W. (2007) - Major hydrogeochemical processes in the two reservoirs of the Yangbajing geothermal field, Tibet, China. Journal of Volcanology and Geothermal Research 166 (2007) 255–268
- Hancock P.L., Chalmers R.M.L., Altunel E. & ÇAKIR Z. (1999) - Travitonics: using travertines in active fault studies. Journal of Structural Geology, 21, 903-916.
- Jolivet L., Faccenna C., Goffé B., Mattei M., Brunet C., Rossetti F., Cadet J.P., Funiciello R., Theye T., Storti F. & D'agostino N. (1998) - Mid-crustal shear zones in postorogenic extension: example (from the Northern Tyrrhenian Sea. J. Geophys. Res., 103, 12123-12150.
- Liotta D. (1991)- The Arbia-Val Marecchia Line, Northern Apennines. Eclogae Geol. Helv., 84/2, 413-430.
- Lotti B. (1910) - Geologia della Toscana, Mem. descr. Carta geologica d'Italia, pag. 13,
- Lotti B. (1927) - Il regime sotterraneo delle acque basse di Montecatini bagni - Boll. R. Uff. Geol. d'It., 10, 52 pp.
- Lugli S. (2001) - Timing of post-depositional events in the Burano Formation of the Secchia Valley (Upper Triassic, northern Apennines), clues from gypsum-anhydrite transitions and carbonate metasomatism. Sediment. Geol., 140,107-122.
- Malesani P. e Nolledi G. (2005) – Le acque di Montecatini Terme. Terme di Montecatini S.P.A. – Portate sorgenti dal 1932 al 2003.
- Marroni M., Meneghini F., & Pandolfi L. (2010) - Anatomy of the Ligure-Piemontese subduction system: Evidence from Late Cretaceous–middle Eocene convergent margin deposits in the Northern Apennines, Italy. International Geology Review, 1, 1–33.
- Martini M. (1968) - Studio del ciclo annuale della composizione delle acque di Montecatini Terme (Pistoia) e sua interpretazione. Atti Accad. Naz. Lincei. Rend. Sci. Fis. Mat. Nat., 44, 783–800.
- Marini L., Chiodini G. & Cioni R. (1986) - New geothermometers for carbonate evaporite geothermal reservoirs. Geothermics 15, 77–86.
- Martini I.P. & Sagri M. (1993) - Tectono-sedimentary characteristics of Late Miocene- Quaternary extensional basins of the Northern Appennines, Italy. Earth-Sci. Rev. 34: 197-233.
- Martini J.P., Sagri M. & Colella A. (2001) - Neogene-Quaternary basins of the inner Apennines and Calabrian arc. In: Vai G.B. and Martini I.P. Eds. (2001). Anatomy of an Orogen: the Apennines and Adjacent Mediterranean Basins, Kluwer Academic Publishers, 375-400.
- Marotta D. & Sica C. (1929) - Classificazione delle acque minerali italiane, Giornale di Chimica industriale ed applicata, XI n° 6, p. 276.
- Martinis B. & Pieri M. (1964) - Alcune notizie sulla formazione evaporitica del Triassico Superiore nell' Italia centrale e meridionale. Mem. Soc. Geol. It., 4 (1), 649-678
- Minissale A. & Duchi V. (1988) -. Geothermometry on fluids circulating in a carbonate reservoir in north-central Italy. J. Volcanol. Geotherm. Res. 35, 237–252.
- Minissale A., Evans W.C., Magro G., Vaselli O. (1997) - Multiple source components in gas manifestations from north-central Italy. Chem. Geol. 142, 175–192.
- Minissale A. (2004) - Origin, transport and discharge of CO2 in central Italy. Earth Sci.Rev. 66, 89–141.
- Mohammadi Z., Claes H., Capezzuoli E., Mozafari M., Soete J., Aratman C. & Swennen R. (2019) - Lateral and vertical variations in sedimentology and geochemistry of sub-horizontal laminated travertines (Çakmak quarry, Denizli Basin, Turkey), Quaternary International doi: https://doi.org/10.1016/j.quaint.2018.11.041.
- Molli G. (2008) - Northern Apennine-Corsica Orogenic System: An Updated Overview. Geological Society of London Special Publications, 298, 413-442
- Mussi M., Leone G. & Nardi I. (1998) - Isotopic geochemistry of natural waters from the Alpi Apuane-Garfagnana area, Northern Tuscany, Italy. Mineralogica Petrographica Acta, 41: 163-178.
- Nardi R., Puccinelli M. & Verani M. (1981) - Provincia di Pistoia-Carta geologica e geomorfologica con indicazioni di stabilità, Scala 1:25000, Firenze, SELCA.

- Nisi B., Buccianti A., Vaselli O., Perini G., Tassi F., Minissale A., & Montegrossi G. (2008) - Hydrogeochemistry and strontium isotopes in the Arno River Basin (Tuscany, Italy): constraints on natural controls by statistical modeling. Journal of Hydrology, 360(1-4), 166-183.
- 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.
- Pandeli E., Bertini G., Castellucci P., Morelli M. & Monechi, S. (2005) - The Ligurian Subligurian and Tuscan Units of the Monte Amiata geothermal region (Southeastern Tuscany): new stratigraphic and tectonic data. Boll. Soc. Geol. It., Spec 3, (2005), 55–71.
- Pandeli E., Fazzuoli M., Sandrelli F., Mazzei R., Monechi S., Nocchi M., Martini I & Valleri G. (2018) - The Scaglia Toscana Formation of the Monti del Chianti: new lithostratigraphic and biostratigraphic data. Ital. J. Geosci., 137, No. 1 (2018) - doi: 10.3301/IJG.2017.16, 38-61.
- Panichi C. & Tongiorgi E. (1976) - Carbon isotopic composition of CO2 from spring, fumeroles, mofettes and travertines of central and southern Italy: A preliminary prospection method of geothermal area - Proc. 2nd UN Symp. on the develop. and Use of Geotherm. Energy, San Francisco, U.S.A., 815-825.
- Passeri L. (1975) - L'ambiente deposizionale della formazione evaporitica nel quadro della paleogeografia del Norico tosco-umbro-marchigiano. Boll. Soc. Geol. It., 94: 231-268.
- Patacca E., Sartori R. & Scandone P. (1990) - Tyrrhenian basin and Apenninic arcs: kinematic relations since Late Tortonian times. Memorie della Società Geologica Italiana, 45, 425-451.
- Patacca E., Sartori R. & Scandone P. (1993) - Tyrrhenian basin and Apennines. kinematic evolution and related dynamic constraints. In: E. Boschi et al. (eds.). Recent Evolution and Seismicity oJthe Mediterranean Region. © 1993 Kluwer Academic Publishers, 161-171.
- Peccerillo A. (2005) -Plio-Quaternary Volcanism in Italy. Petrology, Geochemistry, Geodynamics. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, Germany, 365 pp.
- Pertusati P. C., Plesi G. & Cerrina Feroni A. (1979) - Alcuni esempi di tettonica polifasata nella Falda toscana. Boli. Soc. Geoi. It., 96 (4), 587-603, 1977.
- Piccini L., Panichi S. & Lucchesi L. (2016). Rilievo Grotta Maona PT215, DGS Pistoiese. In: S. Panichi, L. Lucchesi, L. Piccini - La Grotta Maona. TALP (Federazione Speleologica Toscana), 53, https://issuu.com/info-speleotoscana/docs/talp_53_completo/s/10465068.
- Puccinelli A., D'Amato A. & Perilli N. (2015) - Note illustrative del Foglio 262 Pistoia della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000 . CARG Project ISPRA, 157 pp.
- Raggi G. & Trevisan L. (1973) - Protezione idrogeologica del campo idrotermale di Montecatini: delimitazione di aree di rispetto. Relazione tecnica per conto della società Terme di Montecatini.
- Riding R. (2002) - Structure and composition of organic reefs and carbonate mud mounds: concepts and categories. Earth-Science Reviews, 58, 163-231.
- Serri G., Innocenti F., Manetti P., Tonarini S. & Ferrara G. (1991) - Il Magmatismo Neogenico-Quaternario dell'area Tosco-Laziale-Umbra: implicazioni sui modelli di evoluzione geodinamica dell'Appennino Settentrionale. In PIALLI G., BARCHI M. & MENICHETTI M. "Studi preliminari all'acquisizione dati del profilo CROP 03 Punta Ala-Gabicce" AGIP-CNR-ENEL. Studi Geologici Camerti, Volume speciale, 1991/1, 429-463.
- 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.
- Sestini G. Ed. (1970) - Development of the Northern Apennines geosyncline. Sed. Geol.4 (3/4),203-647.
- Signorini R. (1935) - Linee tettoniche trasversali nell'Appennino Settentrionale. Rend. Accad. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat., Ser.6, 21, pp. 42-45.
- Tanelli G.(1983) - Mineralizzazioni metallifere e minerogenesi in Toscana. Mem. Soc. Geol. It,25, 91-109
- Tanelli g., Benvenuti M., Costagliola P., Dini A., Lattanzi P., Manieri C., Mascaro I. & Ruggieri G. (2001) – The iron mineral deposits of Elba island: state of the art. Ofioliti, 26(2a), 239-248.
- Trevisan L., (1951) - Una nuova ipotesi sull'origine della termalità di alcune sorgenti della Toscana. In. Min., 2, 41-42.
- Trevisan L. (1954) – La nuova sorgente Leopoldina di Montecatini Terme e le condizioni geologiche del sottosuolo. Boll. Ingegn. Firenze, II, n. 8-9. Firenze 1954.
- Trevisan L. (1955) - Il Trias della Toscana e il problema del Verrucano triassico. Atti della Società Toscana di Scienze Naturali, Memorie, Serie A, 62 (1), 1–30
- Trevisan L., Dallan L., Federici P., Giglia G., Nardi R. & Raggi G. (1971) - Note Illustrative della Carta Geologica d'Italia in scala 1:100.000, Foglio 96 - Massa. Servizio Geologico d'Italia, Roma, 57 pp.
- Vai G. & Martini J.P. (2001) - Anatomy of an orogen : the Apennines and adjacent Mediterranean basins. Dordrecht ; Boston : Kluwer Academic Publishers, 632 pp.
- Venturelli G., Boschetti T.& Duchi V. (2003) - Na-carbonate waters of extreme composition: possible origin and evolution.Geochem. J., 37, 351–366.
- Vighi L. (1966) - Descrizione di alcuni sondaggi che hanno attraversato lenti anidritico-dolomitiche intercalate alle filladi triassiche (Verrucano) dei dintorni di Massa Marittima (Grosseto, Toscana). Atti del symposium sul Verrucano. Soc. Tosc Sci. Nat., Pisa, 72-95.

MARCO DE MARTIN MAZZALON è Funzionario Tecnico Geologo dell'UTT (Ufficio di Tutela Termale) del Comune di Montecatini Terme, e libero professionista. Laureato in Geologia, ha conseguito il Master in Coordinamento delle attività di Protezione Civile ed ha realizzato gli studi di Dottorato di ricerca sul sistema idrotermale di Montecatini Terme e della Valdinievole. Ricopre il ruolo di Direttore di Miniera presso gli Stabilimenti Termali di Grotta Giusti (Monsummano Terme), Bagni di Pisa (San Giuliano Terme) e consulente tecnico dello Stabilimento termale di Fonteverde (San Casciano dei Bagni).

Progetto finanziato a valere sui fondi Legge 20 febbraio 2006, n. 77
"Misure speciali di tutela e fruizione dei siti e degli elementi italiani di interesse culturale, paesaggistico e ambientale, inseriti nella lista del patrimonio mondiale, posti sotto la tutela dell'UNESCO"

unesco
The Great Spa Towns of Europe
Inscribed on the World
Heritage List in 2021

FLORENTINA STUDIORUM UNIVERSITAS

MiC MINISTERO DELLA CULTURA

GREAT
SPA TOWNS
of Europe

Terme di montecatini

ogt
ORDINE dei
GEOLOGI della
TOSCANA



Foto dei banchi di mescita dello Stabilimento Tettuccio anni, anni'60

Nonostante i numerosi studi idrogeologici effettuati sulle Terme di Montecatini, soprattutto dagli anni '50 in poi, erano rimaste aperte diverse problematiche inerenti sia il modello geologico-idrogeologico di Montecatini che i suoi rapporti con le aree limitrofe, dove sono presenti altre importanti fenomenologie termali.

Inoltre, risultavano ancora da chiarire la reale estensione e la dinamica del circuito termale, nonché le possibili interferenze tra le diverse sorgenti durante la loro presente e futura coltivazione per il mantenimento della risorsa.

In questi ultimi anni il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Firenze nell'ambito della Tesi di Dottorato del Dr. Marco De Martin Mazzalon ha condotto un nuovo dettagliato studio geologico, idrogeologico e geochimico dell'area termale, i risultati del quale sono esposti in parte nella presente pubblicazione e che hanno portato a definire un nuovo modello per la struttura geologica e per l'origine e circolazione delle acque, evidenziando locali incompatibilità per la coltivazione contemporanea di tutte le sorgenti termominerali. Alcuni risultati degli studi di Dottorato aprono delle prospettive di ricerca estremamente interessanti e promettenti per la tutela e lo sviluppo del comprensorio termale.