

G. GIANELLI (*) G. ROSSINI (**)

ANALISI DEI DATI GEOCHIMICI DELLA FORMAZIONE DI BOCCHEGGIANO E SUO CONFRONTO CON ALTRE UNITÀ TRIASSICHE E PALEOZOICHE TOSCANE

Riassunto — L'analisi canonica discriminante applicata ai dati chimici relativi a 251 campioni di rocce appartenenti al Gruppo del Verrucano e a varie unità paleozoiche affioranti in Toscana, permette di differenziare l'unità di Boccheggiano, di incerta posizione stratigrafica, dalle altre unità paleozoiche e dal Verrucano triassico. Una parte dei campioni attribuiti alla unità di Boccheggiano, rappresentati da scisti cloritici intercalati con letti di dolomie e anidriti nella zona mineraria di Niccioleta e Boccheggiano, non sono facilmente distinguibili dai litotipi analoghi presenti nelle «Quarziti e filladi inferiori». L'analisi discriminante canonica riesce a differenziare le due unità. Pertanto gli autori consigliano l'uso di questa procedura statistica per differenziare le unità pelitico-arenacee metamorfiche, quando altri metodi (paleontologici, petrografici, chimici) non siano possibili.

Abstract — *Analysis of geochemical data from Boccheggiano unit and its application to differentiate this unit from other Tuscan Triassic and Paleozoic units.* The canonical discriminant analysis has been applied to 251 chemical data (major, minor and trace elements) of samples from the Tuscan Triassic Verrucano and from some Paleozoic units. The analysis is used to discriminate between the Boccheggiano unit (of uncertain stratigraphic position) and the Verrucano or the other Paleozoic units; 27 chloritic schist samples of the Boccheggiano unit show petrographic and chemical characteristics similar to comparable lithotypes of the «Quarziti e filladi inferiori». However, by means of the canonical discriminant analysis, it is possible to distinguish the two units at a reasonable (3%) level of significance.

Key words — Geochemical data, discriminant analysis, Boccheggiano unit, Triassic and Paleozoic units, Tuscany.

INTRODUZIONE

La Formazione di Boccheggiano (Cocozza *et al.*, 1974; Bagnoli *et al.*, 1978, 1980a) è, tra le unità del Paleozoico della Toscana, quella di collocazione stratigrafica più incerta per la totale mancanza di fossili e per i suoi caratteri litologici piuttosto banali, che la ren-

(*) Istituto Internazionale per le Ricerche Geotermiche - CNR - Piazza Solferino 2, Pisa

(**) Istituto per l'Elaborazione dell'Informazione - CNR Via S. Maria 46, Pisa

dono difficilmente distinguibile da altre unità metamorfiche quarzoso-pelitiche di età triassica (Gruppo del Verrucano) o paleozoica (Gruppo del Farma, Gruppo di Buti e Gruppo delle Filladi Inferiori). BAGNOLI *et al.* (1980a) hanno proposto una ricostruzione stratigrafica del Paleozoico toscano, in cui la Formazione di Boccheggiano viene collocata nel Siluriano superiore (?) - Devoniano. COCOZZA e VAI (1978) attribuiscono questa unità al Permiano e PASSERI (1980) accetta come possibile l'età Triassica proposta da TREVISAN (1955). GIANELLI e PUXEDDU (1980) e PUXEDDU *et al.* (1984) hanno discusso le caratteristiche geochimiche delle rocce Paleozoiche toscane e, utilizzando i parametri di DE LA ROCHE (1978), hanno dimostrato che molte unità sono tra loro chimicamente distinguibili. Dall'osservazione dei loro diagrammi e da quelli di DESCHAMPS (1980) si può osservare che una parte dei campioni prelevati nella miniera di Niccioleta o rinvenuti nei sondaggi minerari, e attribuiti alla Formazione di Boccheggiano, cadono nei campi definiti dai parametri chimici di altre unità Paleozoiche o del Verrucano. Questa parziale sovrapposizione non è considerata significativa da PUXEDDU *et al.* (1984), che tuttavia non riportano una analisi statistica dei dati. Questa nota propone i risultati di una analisi dei dati chimici eseguita con il metodo dell'analisi discriminante canonica. Inizialmente verranno riassunte le caratteristiche litostratigrafiche delle unità geologiche prescelte. Successivamente verranno sinteticamente presentate le loro caratteristiche geochimiche. I campioni appartenenti alle unità di sicura collocazione stratigrafica (secondo BAGNOLI *et al.*, 1980a) costituiscono i gruppi con i quali si vuole confrontare quella che supponiamo sia la Formazione di Boccheggiano; i campioni appartenenti a questa unità informale sono stati divisi in due sottoinsiemi aventi caratteristiche chimiche diverse. Infine verranno discussi i risultati dell'analisi discriminante, che ha lo scopo di verificare se i due sottoinsiemi costituiscono due classi distinguibili dal Verrucano e dalle unità paleozoiche, oppure se questa distinzione non è giustificabile sulla base della composizione chimica.

L'elaborazione statistica dei dati è stata eseguita utilizzando alcune delle numerose procedure disponibili nel sistema di analisi statistiche fornito dal SAS Institute Inc. (1985). In particolare le principali procedure adoperate, dopo aver creato gli opportuni archivi SAS, sono state la PROC MEANS per l'analisi descrittiva dei dati, la PROC ANOVA per l'analisi della varianza e la PROC CANDISC per l'analisi discriminante canonica.

SINTESI DELLE CARATTERISTICHE LITOSTRATIGRAFICHE DELLE UNITÀ PRESCELTE

Le unità geologiche prescelte per il confronto sono: il Gruppo del Verrucano, il Gruppo di San Lorenzo e il Gruppo del Farma, il Gruppo di Buti, la Formazione delle Quarziti e filladi inferiori e due unità, tentativamente attribuite alla Formazione di Boccheggiano l.s. e chiamate, per motivi di comodo, Boccheggiano A e Boccheggiano B.

Il Gruppo del Verrucano (vedi RAU e TONGIORGI, 1974, con relativa bibliografia) è costituito da conglomerati, arenarie e peliti del Trias medio-superiore, depositate in un ambiente paleogeografico con caratteristiche variabili da continentali a marine. Questi sedimenti furono sottoposti a metamorfismo di basso grado durante l'orogenesi alpina.

Le unità Paleozoiche prese in considerazione in questo lavoro sono quelle definite da BAGNOLI *et al.* (1980a), ai quali si rimanda per dettagli descrittivi più completi di quelli brevemente riassunti.

Il Gruppo di San Lorenzo comprende diverse unità: alcune sono affioranti (Scisti di San Lorenzo, Scisti e arenarie di Jano, Formazione di Rio Marina) e datate al Carbonifero medio-superiore o al Permiano inferiore, mentre altre sono state rinvenute nel sottosuolo della regione geotermica del Monte Amiata (BAGNOLI *et al.*, 1980b). Litologicamente si tratta di arenarie e scisti debolmente metamorfici, originati in ambiente sia marino che continentale. Il Gruppo del Farma comprende delle unità di flysch riferibili, almeno in parte, al Carbonifero inferiore-medio. Tutte queste unità costituiscono una parte del Supergruppo del Permo-Carbonifero Toscano (BAGNOLI *et al.*, 1980a) e presentano una composizione mineralogica piuttosto monotona, essendo costituite da quarzo e mica in proporzioni variabili e da subordinati frammenti di rocce filladiche. L'albite è presente in quantità subordinata solo nelle unità di flysch.

Il Gruppo di Buti comprende numerose formazioni di età variabile dal Siluriano medio-superiore al Devoniano. Le analisi chimiche prese in esame in questa nota si riferiscono solo ad unità a composizione prevalentemente quarzitica e fillitica (Quarziti e filladi superiori: BARBERI e GIGLIA, 1965; Quarziti e filladi di Buti: RAU e TONGIORGI, 1974) e alla formazione dei Porfiroidi e scisti porfirici (BARBERI e GIGLIA, 1965), costituita da metavulcaniti di composizione acida o intermedia e da rocce granolepidoblastiche-blastoporfiriche, costituite principalmente da quarzo e muscovite.

Le Quarziti e filladi inferiori (BARBERI e GIGLIA, 1965) sono quar-

ziti e filladi cloritiche ad albite, derivate dal metamorfismo di arenarie immature e sedimenti fini relativamente ricchi in Mg. Queste rocce sono associate con rocce metavulcaniche basiche (Metabasiti della Valle del Giardino: BAGNOLI *et al.*, 1978; CONTI *et al.*, 1988), non incluse nella nostra analisi.

Boccheggiano A: sotto questo nome sono stati classificati dei campioni di filladi e quarziti filladiche di grana medio-fine e struttura granolepidoblastica, essenzialmente costituite da quantità variabili di quarzo, muscovite, clorite e carbonati feriferi. I campioni dei sondaggi minerari presi in esame sono spesso associati a dolomie e, in misura minore, ad anidriti, scisti grafitici, metatufiti basiche e letti di solfuri.

Boccheggiano B: in questo gruppo sono stati inclusi degli scisti cloritici granolepidoblastici. Le composizioni più frequenti sono quarzo, clorite, muscovite, carbonati e accessori (ilmenite, apatite, grafite e solfuri) oppure clorite, albite, quarzo, muscovite, carbonati e accessori. Anche queste rocce si intercalano con letti di dolomie, anidriti e solfuri e sono presenti nella parte più profonda dei sondaggi minerari presi in esame. Inoltre sono presenti nella miniera di Niccioleta (DÉCHOMETS, 1983).

Per quanto riguarda questi due ultimi gruppi si deve notare che la suddivisione non ha nessuna pretesa stratigrafica ed è basata sulla differenza composizionale dei litotipi e sulla giacitura: in molti sondaggi, Boccheggiano B è sottostante a Boccheggiano A.

CARATTERISTICHE GEOCHIMICHE DELLE UNITÀ PRESCELTE

I dati relativi agli elementi maggiori, minori e in tracce sono presi da GIANELLI e PUXEDDU (1980), DÉSCHAMPS (1980) e PUXEDDU *et al.* (1984). I valori medi, minimi, massimi e la deviazione standard sono riportati nelle Tavole 1-6. Si rimanda agli autori citati per una più approfondita discussione sui dati geochimici delle unità prese in esame. Per quanto riguarda il Verrucano sono state selezionate 45 analisi dal lavoro di DÉSCHAMPS (1980), e precisamente 11 analisi di Scisti violetti, 18 di Anageniti minute, 13 di Scisti verdi, 1 di Quarziti verdi, 1 di Quarziti bianco-rosa e 1 di Quarziti viola zonate. Riasumiamo sinteticamente le principali caratteristiche.

Gruppo del Verrucano: le Anageniti minute e gli Scisti viola hanno alti rapporti atomici K/Al e bassi contenuti di ferro e magnesio,

TAB. 1 - Valori medi, minimi, massimi e deviazione standard dei contenuti dei componenti chimici del Gruppo del Verrucano. I contenuti dei componenti maggiori sono espressi in percentuali; quelli dei componenti in tracce in ppm; LOI = perdita alla calcinazione a 850°C; Fe_2O_3 = ferro totale espresso come Fe_2O_3 .

STATISTICHE DESCRITTIVE DEL GRUPPO DEL VERRUCANO						
N. oss.	Variabile	N.	Minimo	Massimo	Media	Dev. Stand.
45	SiO_2	45	54.880	86.930	69.918	8.255
	Al_2O_3	45	7.320	21.340	14.841	3.946
	Fe_2O_3	45	0.580	20.270	4.780	3.170
	MnO	45	0.000	0.170	0.023	0.028
	MgO	45	0.230	6.940	1.451	1.220
	CaO	45	0.000	0.210	0.010	0.040
	Na_2O	45	0.000	1.810	0.363	0.341
	K_2O	45	0.120	7.830	4.232	1.359
	TiO_2	45	0.180	1.050	0.726	0.210
	P_2O_5	45	0.000	0.170	0.042	0.051
	LOI	45	1.460	7.060	3.370	1.138
	Ba	45	11.000	871.000	550.889	179.963
	Co	45	10.000	141.000	35.889	21.060
	Cr	45	11.000	164.000	65.244	30.607
	Ni	45	10.000	63.000	34.778	14.461
	Sr	45	10.000	72.000	27.756	14.091
	V	45	15.000	152.000	105.867	35.119
	Rb	36	11.000	303.000	174.889	68.614
	Zn	5	0.009	0.012	0.011	0.001

a sostegno della loro origine da rocce arenacee e pelitiche essenzialmente illitiche. Le unità più recenti (Formazione di Monte Serra, RAU e TONGIORGI, 1974) hanno valori K/Al ancora più elevati, a testimonianza di una relativa abbondanza di K-feldspato e della presenza di mica fengitica (FRANCESCHELLI *et al.*, 1987). In generale le rocce del Verrucano sono anche molto povere di calcio e sodio, salvo alcuni livelli dove calcite o feldspato sono presenti in quantità subordinata.

Gruppo di San Lorenzo e Gruppo del Farma: la composizione chimica riflette una originaria composizione a quarzo e illite con trascurabili quantità di smectiti e soprattutto di feldspati, presenti solo nel Gruppo del Farma, caratterizzato da valori più elevati di Na ($\text{Na}_2\text{O} = 2.0\%$).

TAB. 2 - Valori medi, minimi, massimi e deviazione standard dei contenuti dei componenti chimici del Supergruppo del Permocarbone. I contenuti dei componenti maggiori sono espressi in percentuali; quelli dei componenti in tracce in ppm; LOI = perdita alla calcinazione a 850°C; Fe_2O_3 = ferro totale espresso come Fe_2O_3 .

STATISTICHE DESCRITTIVE DEL SUPERGRUPPO DEL PERMO-CARBONIFERO						
N. oss.	Variabile	N.	Minimo	Massimo	Media	Dev. Stand.
60	SiO ₂	60	49.460	86.150	67.290	8.760
	Al ₂ O ₃	60	8.640	29.080	16.792	5.419
	Fe ₂ O ₃	60	0.180	11.020	4.367	2.238
	MnO	60	0.000	0.220	0.049	0.051
	MgO	60	0.000	2.630	1.026	0.599
	CaO	60	0.000	4.740	0.485	1.085
	Na ₂ O	60	0.070	2.170	0.622	0.417
	K ₂ O	60	1.490	5.790	3.499	1.183
	TiO ₂	60	0.500	1.190	0.872	0.157
	P ₂ O ₅	60	0.000	0.800	0.057	0.111
	LOI	60	1.610	9.780	4.682	1.665
	Ba	60	195.000	5830.000	669.783	714.520
	Co	60	11.000	370.000	42.000	45.093
	Cr	59	37.000	176.000	84.322	31.786
	Ni	60	20.000	430.000	57.217	52.010
	Sr	60	10.000	309.000	101.867	58.211
	V	60	8.000	221.000	129.367	45.441
	Rb	57	48.000	295.000	150.421	65.747
	Zn	27	0.001	0.017	0.008	0.004

Gruppo di Buti: è caratterizzato chimicamente da contenuti in alcali relativamente elevati; ciò è dovuto alla presenza, in questo gruppo, sia di rocce vulcaniche che di sedimenti derivati dal loro disfacciamento. Anche per il Gruppo di Buti la frazione fine dei sedimenti era essenzialmente costituita da illite.

Quarziti e filladi inferiori: la relativa abbondanza di Na e Mg è coerente con la loro origine da sedimenti poco maturi (grovacche e sedimenti fini con componente smectitica), associati a rocce vulcaniche basiche (GIANELLI e PUXEDDU, 1980; CONTI *et al.*, 1988).

Boccheggiano A mostra caratteristiche chimiche analoghe a quelle delle rocce triassiche (Verrucano) e paleozoiche (Gruppo di Buti)

TAB. 3 - Valori medi, minimi, massimi e deviazione standard dei contenuti dei componenti chimici del Gruppo di Buti. I contenuti dei componenti maggiori sono espressi in percentuali; quelli dei componenti in tracce in ppm; LOI = perdita alla calcinazione a 850°C; Fe_2O_3 = ferro totale espresso come Fe_2O_3 .

STATISTICHE DESCRITTIVE DEL GRUPPO DI BUTI						
N. oss.	Variabile	N.	Minimo	Massimo	Media	Dev. Stand.
51	SiO ₂	51	41.550	85.320	67.355	8.222
	Al ₂ O ₃	51	8.200	30.590	16.139	4.271
	Fe ₂ O ₃	51	0.770	9.810	4.668	2.292
	MnO	51	0.000	0.210	0.040	0.038
	MgO	51	0.310	3.410	1.308	0.791
	CaO	51	0.000	4.120	0.414	0.754
	Na ₂ O	51	0.080	3.410	1.185	1.060
	K ₂ O	51	1.850	7.580	4.481	1.544
	TiO ₂	51	0.140	1.600	0.628	0.315
	P ₂ O ₅	51	0.000	0.300	0.119	0.092
	LOI	51	1.000	9.090	3.385	1.952
	Ba	40	303.000	1750.000	877.375	352.479
	Co	40	10.000	67.000	36.450	13.278
	Cr	40	10.000	169.000	53.700	45.017
	Ni	40	10.000	72.000	34.025	18.207
	Sr	40	18.000	271.000	94.225	62.454
	V	40	10.000	202.000	86.300	56.229
	Rb	40	0.000	1980.000	200.375	302.814
	Zn	33	0.000	0.015	0.005	0.005

o delle unità permo-carbonifere. In effetti anche in questo caso si tratta di rocce derivate da sedimenti originariamente costituiti da quarzo e illite e caratterizzati da alti rapporti atomici K/Al. I contenuti di magnesio e ferro sono mediamente più elevati di quelli delle rocce del Verucano e delle unità paleozoiche, ad eccezione delle Quarziti e filladi inferiori.

Boccheggiano B ha caratteristiche chimiche simili a quelle delle Quarziti e filladi inferiori, in accordo con la presenza di clorite tra i componenti principali. I rapporti atomici $(Fe + Mg) / (Al - Na)$ sono molto elevati, superando nei valori massimi anche quelli delle arenarie immature delle Quarziti e filladi inferiori. Il contenuto in sodio è talvolta

TAB. 4 - Valori medi, minimi, massimi e deviazione standard dei contenuti dei componenti chimici delle Quarziti e filladi inferiori. I contenuti dei componenti maggiori sono espressi in percentuali; quelli dei componenti in tracce in ppm; LOI = perdita alla calcinazione a 850°C; Fe₂O₃ = ferro totale espresso come Fe₂O₃.

STATISTICHE DESCRITTIVE DELLE QUARZITI E FILLADI INFERIORI						
N. oss.	Variabile	N.	Minimo	Massimo	Media	Dev. Stand.
21	SiO ₂	21	47.130	71.960	60.717	7.205
	Al ₂ O ₃	21	11.520	26.140	17.366	4.091
	Fe ₂ O ₃	21	2.670	12.840	6.628	2.374
	MnO	21	0.000	0.130	0.062	0.029
	MgO	21	0.790	5.970	2.842	1.173
	CaO	21	0.000	3.110	0.990	0.890
	Na ₂ O	21	0.690	4.980	2.622	1.038
	K ₂ O	21	0.050	5.380	2.947	1.409
	TiO ₂	21	0.370	1.570	0.904	0.293
	P ₂ O ₅	21	0.080	0.660	0.190	0.130
	LOI	21	2.690	6.730	4.302	1.135
	Ba	12	17.000	1309.000	527.333	378.240
	Co	12	15.000	50.000	30.167	10.035
	Cr	12	21.000	226.000	95.833	57.220
	Ni	12	25.000	110.000	56.750	21.835
	Sr	12	71.000	199.000	132.500	38.446
	V	12	62.000	221.000	132.333	55.245
	Rb	12	10.000	247.000	100.250	84.262
	Zn	12	0.005	0.061	0.016	0.015

molto elevato. Il chimismo indica una origine da sedimenti poco maturi e da sedimenti fini caratterizzati localmente da alti rapporti K/Al oppure da valori di magnesio relativamente elevati. L'ambiente di sedimentazione doveva essere caratterizzato da condizioni evaporitiche con contributo di sedimenti immaturi (PUXEDDU *et al.*, 1984).

La distinzione della Formazione di Boccheggiano in due sottosistemi A e B è giustificata dall'analisi della varianza (ANOVA) dei dati chimici. L'analisi della varianza verifica l'ipotesi di uguaglianza delle medie dei componenti chimici:

$$H_0 = \mu_1 = \mu_2 = \dots \mu_n$$

e quella alternativa $H_1 =$ almeno una media è diversa.

TAB. 5 - Valori medi, minimi, massimi e deviazione standard dei contenuti dei componenti chimici di Boccheggiano A. I contenuti dei componenti maggiori sono espressi in percentuali; quelli dei componenti in tracce in ppm; LOI = perdita alla calcinazione a 850°C; Fe_2O_3 = ferro totale espresso come Fe_2O_3 .

STATISTICHE DESCRITTIVE DI BOCHEGGIANO A						
N. oss.	Variabile	N.	Minimo	Massimo	Media	Dev. Stand.
47	SiO ₂	47	45.960	80.420	61.746	8.008
	Al ₂ O ₃	47	8.280	27.660	17.949	4.738
	Fe ₂ O ₃	47	1.590	10.140	5.734	2.244
	MnO	47	0.000	0.170	0.057	0.035
	MgO	47	0.430	7.580	2.347	1.306
	CaO	47	0.000	13.230	1.324	2.685
	Na ₂ O	47	0.120	2.090	0.837	0.496
	K ₂ O	47	2.180	5.970	4.183	0.880
	TiO ₂	47	0.440	1.380	0.809	0.224
	P ₂ O ₅	47	0.000	1.180	0.120	0.178
	LOI	47	0.000	16.410	4.684	2.347
	Ba	30	283.000	4020.000	810.067	755.805
	Co	30	0.000	390.000	37.300	69.281
	Cr	30	42.000	1950.000	262.400	444.308
	Ni	30	10.000	70.000	43.000	13.560
	Sr	30	29.000	785.000	154.633	186.856
	V	30	0.000	183.000	93.400	52.879
	Rb	30	62.000	324.000	183.367	65.380
	Zn	25	0.000	0.010	0.005	0.003

Il risultato dell'analisi mostra che i due sottoinsiemi A e B hanno significativamente diversi, per un livello di confidenza $\alpha = 0.10$, i contenuti medi dei seguenti componenti: Al₂O₃, Na₂O, K₂O, Ni, Rb, V.

ANALISI DISCRIMINANTE CANONICA: DISCUSSIONE DEI RISULTATI

L'analisi discriminante canonica è, per molti aspetti, una tecnica analoga alla correlazione canonica (HOTTELING, 1936). Dati due o più gruppi caratterizzati da più variabili, l'analisi discriminante canonica deriva dapprima la combinazione lineare delle variabili che ha la cor-

TAB. 6 - Valori medi, minimi, massimi e deviazione standard dei contenuti dei componenti chimici di Boccheggiano B. I contenuti dei componenti maggiori sono espressi in percentuali; quelli dei componenti in tracce in ppm; LOI = perdita alla calcinazione a 850°C; Fe_2O_3 = ferro totale espresso come Fe_2O_3 .

STATISTICHE DESCRITTIVE DI BOCCHEGGIANO B						
N. oss.	Variabile	N.	Minimo	Massimo	Media	Dev. Stand.
27	SiO_2	27	39.200	70.570	62.953	7.102
	Al_2O_3	27	10.070	24.050	15.674	3.342
	Fe_2O_3	27	2.440	9.410	5.313	1.468
	MnO	27	0.000	0.180	0.059	0.038
	MgO	27	1.430	4.950	2.603	0.727
	CaO	27	0.000	16.760	2.133	3.523
	Na_2O	27	0.200	5.510	2.592	1.134
	K_2O	27	0.680	5.760	3.152	1.277
	TiO_2	27	0.530	1.530	0.813	0.180
	P_2O_5	27	0.040	0.300	0.169	0.080
	LOI	27	0.000	17.420	3.719	2.976
	Ba	27	102.000	2168.000	589.741	453.884
	Co	27	10.000	68.000	31.926	14.785
	Cr	27	60.000	285.000	107.481	46.208
	Ni	27	24.000	100.000	51.333	13.843
	Sr	27	63.000	828.000	185.667	151.908
	V	27	44.000	220.000	123.074	38.835
	Rb	27	16.000	291.000	124.333	65.066
	Zn	18	0.001	0.009	0.004	0.002

relazione multipla più alta possibile in ciascun gruppo (prima correlazione canonica). La prima variabile canonica è la variabile definita da questa prima correlazione lineare. Le successive correlazioni canoniche si ottengono cercando le correlazioni lineari non correlate con la prima variabile canonica. Si possono estrarre tante variabili canoniche quante sono le variabili dei gruppi. Nel nostro caso le variabili sono gli elementi maggiori. I gruppi sono il Verrucano e le unità Paleozoiche, messe a confronto con Boccheggiano A e B. I risultati sono riportati nella Tabella 7 e nelle Figure 1-8. La rappresentazione grafica è di grande aiuto per l'interpretazione dei risultati: nelle Figg. 1-8 sono riportati i valori delle variabili canoniche centrate. Altri parametri da prendere in considerazione (Tab. 7) sono i coefficienti di correlazione

TAB. 7 - Coefficienti di correlazione tra le variabili canoniche CAN1 e CAN2 e le variabili originali. A = confronto tra il Gruppo del Verrucano e Boccheggiano A; B = confronto tra il Gruppo del Verrucano e Boccheggiano B; C = confronto tra il Supergruppo del Permo-carbonifero e Boccheggiano A; D = confronto tra il Supergruppo del Permo-carbonifero e Boccheggiano B; E = confronto tra il Gruppo di Buti e Boccheggiano A; F = confronto tra il Gruppo di Buti e Boccheggiano B; G = confronto tra le Quarziti e Filladi inferiori e Boccheggiano A; H = confronto tra le Quarziti e Filladi inferiori e Boccheggiano B. LOI = perdita alla calcinazione; Fe_2O_3 = ferro totale espresso come Fe_2O_3 .

	A		B		C	
	can1	can2	can1	can2	can1	can2
SiO ₂	0.6165	-0.0688	-0.4281	0.1569	0.3894	-0.1489
Al ₂ O ₃	-0.4605	0.1397	0.1166	-0.1106	-0.1398	0.1408
Fe ₂ O ₃	-0.2362	0.0149	0.1046	-0.0443	-0.3641	0.2544
MnO	-0.6450	0.0030	0.5119	-0.1407	-0.1029	-0.0127
MgO	-0.4587	0.1213	0.5029	-0.1795	-0.7000	-0.1273
CaO	-0.4451	0.0702	0.4679	-0.1651	-0.2620	0.0815
Na ₂ O	-0.6655	0.0939	0.8868	0.1968	-0.2970	0.0793
K ₂ O	0.0299	0.0651	-0.3970	0.0959	-0.3825	0.1289
TiO ₂	-0.2578	0.0464	0.2248	-0.1373	0.2065	-0.1043
P ₂ O ₅	-0.3875	0.1818	0.7487	-0.2212	-0.2648	0.2426
LOI	-0.4586	0.0785	0.0905	-0.0800	-0.0008	0.0625

	D		E		F	
	can1	can2	can1	can2	can1	can2
SiO ₂	-0.2557	0.0525	0.5640	-0.0722	-0.3358	0.0495
Al ₂ O ₃	-0.1146	-0.0130	-0.3408	0.3480	-0.0725	-0.0000
Fe ₂ O ₃	0.2286	0.0860	-0.3955	0.0346	0.1935	0.0104
MnO	0.0980	0.0190	-0.3896	-0.1105	0.2976	0.0198
MgO	0.8116	-0.1604	-0.7547	-0.1663	0.8117	0.0808
CaO	0.3633	0.0369	-0.3958	-0.1845	0.4635	0.0226
Na ₂ O	0.8484	0.1062	0.3511	-0.4059	0.6824	0.1061
K ₂ O	-0.1426	-0.0046	0.2016	0.3692	-0.5179	-0.0337
TiO ₂	-0.1790	-0.0416	-0.5394	-0.0715	0.3958	0.0403
P ₂ O ₅	0.4869	-0.0317	-0.0036	-0.0804	0.3349	0.0131
LOI	-0.2201	0.0015	-0.4999	-0.0017	0.0881	0.0165

	G		H	
	can1	can2	can1	can2
SiO ₂	-0.0750	0.1982	-0.2445	-0.0230
Al ₂ O ₃	-0.0726	0.0326	0.3538	0.1161
Fe ₂ O ₃	0.2183	-0.2246	0.5129	0.0195
MnO	0.0910	-0.4749	0.0778	0.0198
MgO	0.2184	-0.2683	0.1981	0.0518
CaO	-0.0827	-0.0715	-0.3263	0.1086
Na ₂ O	0.9252	0.0434	0.0218	-0.0902
K ₂ O	-0.5772	-0.0418	-0.1214	0.1244
TiO ₂	0.2161	-0.0078	0.3009	0.1112
P ₂ O ₅	0.2351	-0.3404	0.1584	-0.0559
LOI	-0.1051	-0.1531	0.1939	-0.0393

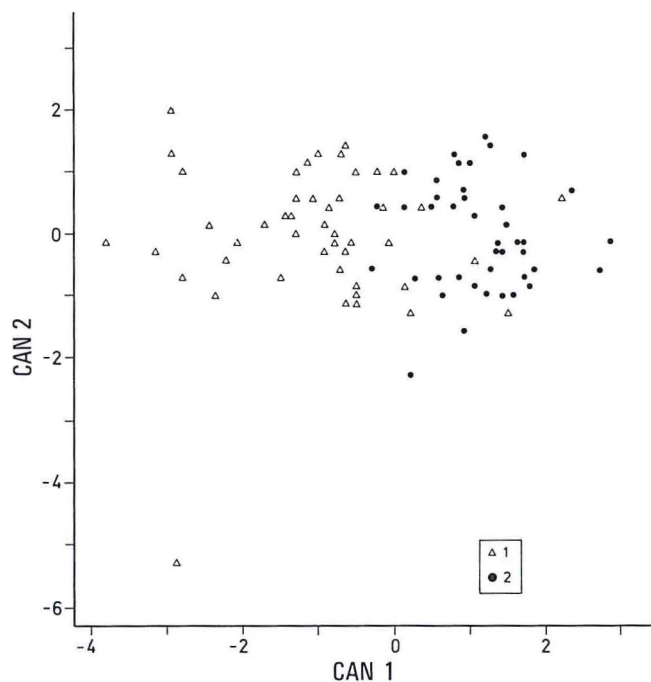


Fig. 1 - Valori della prima (CAN1) e della seconda (CAN2) variabile canonica, calcolati dai dati chimici di Boccheggiano A (1) e del Verrucano (2). Vedi testo.

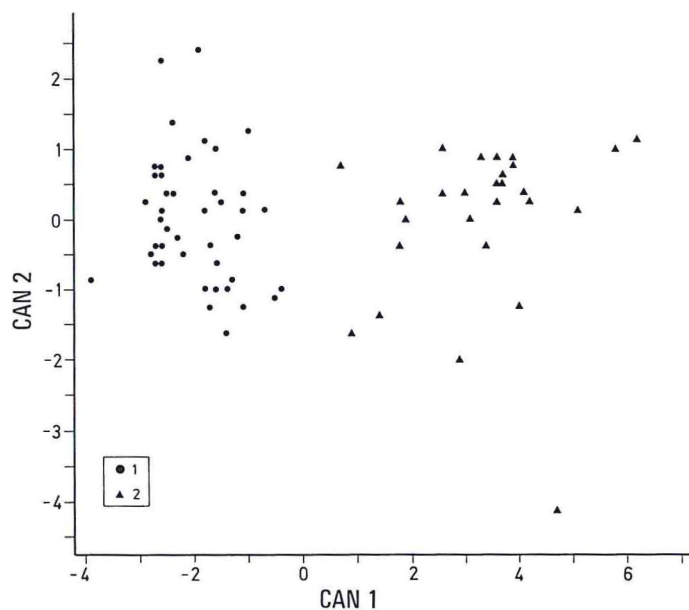


Fig. 2 - Valori della prima (CAN1) e della seconda (CAN2) variabile canonica, calcolati dai dati chimici del Verrucano (1) e di Boccheggiano B (2). Vedi testo.

tra le variabili originali (dati chimici) e le variabili canoniche. Questi coefficienti indicano quali elementi chimici hanno maggior peso nel discriminare i diversi gruppi.

I risultati del confronto dei due gruppi denominati Boccheggiano A e Boccheggiano B sono i seguenti:

1) Confronto Boccheggiano A - Verrucano (Tab. 7 e Fig. 1): esiste una significativa differenza, dovuta quasi unicamente alla variabile canonica principale. Questa mostra una correlazione positiva con SiO_2 e K_2O , negativa con Al_2O_3 , MgO , MnO , CaO e P_2O_5 . I valori negativi della variabile canonica principale, caratteristici di Boccheggiano A, sono probabilmente dovuti ad una maggiore presenza, in questo gruppo, di campioni che presentano carbonati, albite, clorite ed apatite tra i componenti mineralogici. I campioni con minore variabilità nella composizione, e cioè essenzialmente quarzoso-muscovitici, sia di Boccheggiano A che del Verrucano si sovrappongono in un'area comune nel diagramma di Fig. 1.

2) Confronto Boccheggiano B - Verrucano (Tab. 7 e Fig. 2): la discriminazione è altamente significativa. La variabile canonica principale mostra una buona correlazione con Na_2O e, in minor misura, con P_2O_5 , MgO e MnO . I valori positivi di questa variabile sono caratteristici di Boccheggiano B. In effetti questo gruppo è più ricco di minerali contenenti questi elementi (albite, apatite e clorite), mentre il Verrucano ha una composizione prevalentemente quarzoso-micacea.

3) Confronto Boccheggiano A - Permocarbonifero (Tab. 7 e Fig. 3): la variabile canonica principale è negativamente correlata soprattutto con MgO ; è tale valore negativo a caratterizzare principalmente Boccheggiano A. La discriminazione è significativa e dipende essenzialmente dal maggior contenuto in fasi mineralogiche contenenti Mg e Fe (cloriti, solfuri) in Boccheggiano A.

4) Confronto Boccheggiano B - Permocarbonifero (Tab. 7 e Fig. 4): la discriminazione è altamente significativa. La variabile canonica principale è ben correlata positivamente con Na_2O e MgO ; i suoi valori positivi relativi a questi componenti caratterizzano Boccheggiano B. Questo fatto riflette il maggior contenuto in albite e clorite di questo gruppo rispetto alle rocce del Permocarbonifero.

5) Confronto Boccheggiano A - Buti (Tab. 7 e Fig. 5): l'analisi discriminante differenzia in modo significativo i due gruppi, anche se un certo numero di campioni dei due gruppi copre un'area comune in Fig. 5. La variabile canonica principale è positivamente correlata

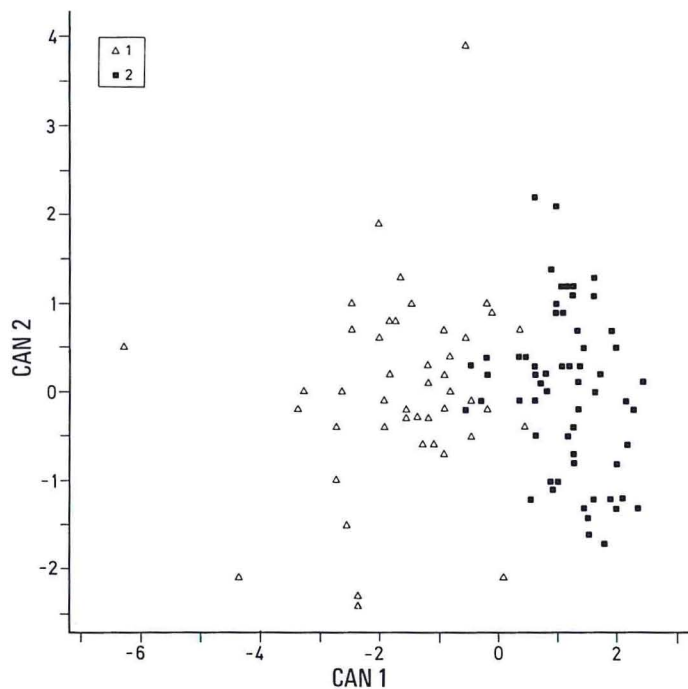


Fig. 3 - Valori della prima (CAN1) e della seconda (CAN2) variabile canonica, calcolati dai dati chimici di Boccheggiano A (1) e del Permocarbone (2). Vedi testo.

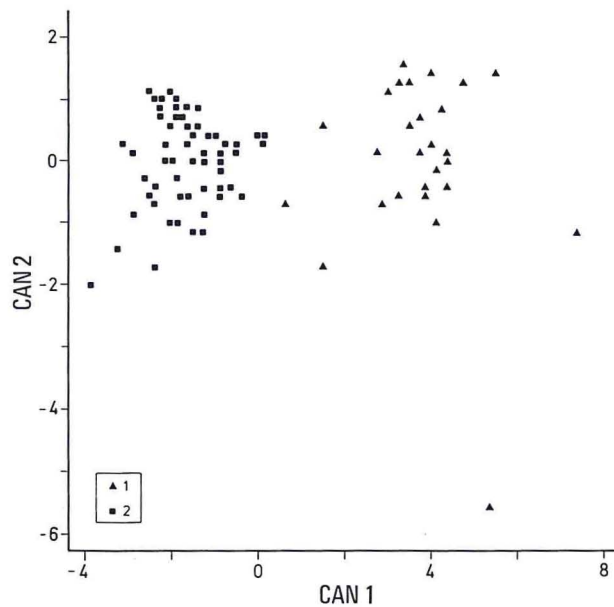


Fig. 4 - Valori della prima (CAN1) e della seconda (CAN2) variabile canonica, calcolati dai dati chimici di Boccheggiano B (1) e del Permocarbone (2). Vedi testo.

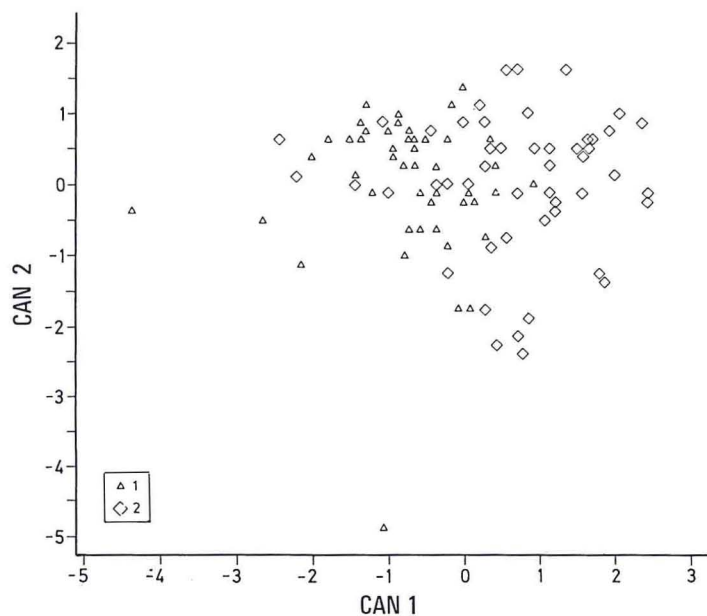


Fig. 5 - Valori della prima (CAN1) e della seconda (CAN2) variabile canonica, calcolati dai dati chimici di Boccheggiano A (1) e del Gruppo di Buti (2). Vedi testo.

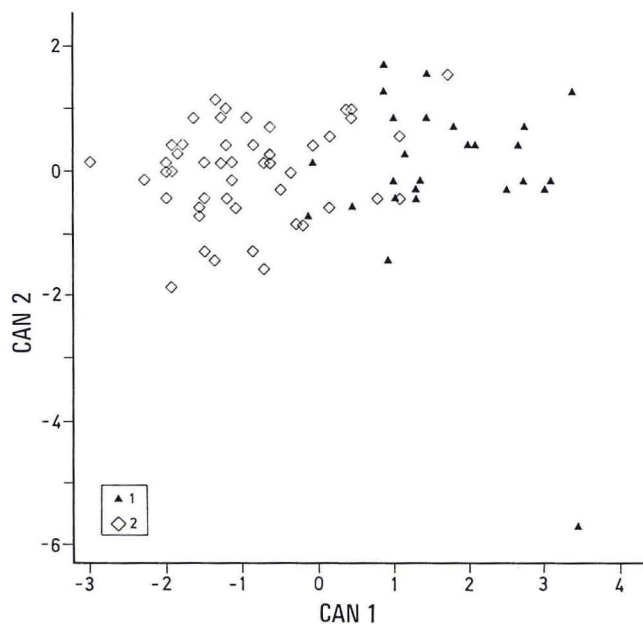


Fig. 6 - Valori della prima (CAN1) e della seconda (CAN2) variabile canonica, calcolati dai dati chimici di Boccheggiano B (1) e del Gruppo di Buti (2). Vedi testo.

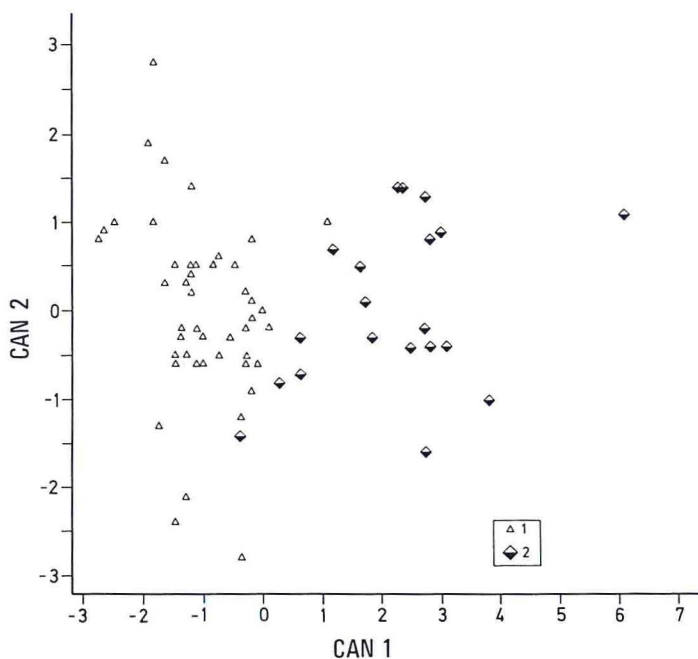


Fig. 7 - Valori della prima (CAN1) e della seconda (CAN2) variabile canonica, calcolati dai dati chimici di Boccheggiano A (1) e delle Quarziti e filladi inferiori (2). Vedi testo.

con SiO_2 e Na_2O e inversamente con MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , CaO e TiO_2 . I valori positivi relativi ai primi due componenti caratterizzano il Gruppo di Buti; questo fatto può derivare dalla componente vulcanica (Porfiroidi e scisti porfirici) del Gruppo di Buti, dove sono presenti rocce caratterizzate dalla presenza di porfiroclasti di plagioclasio. Boccheggiano A è invece più ricco in cloriti, e quindi in MgO .

6) Confronto Boccheggiano B - Buti (Tab. 7 e Fig. 6): la variabile canonica principale discrimina i due gruppi in modo significativo; essa è direttamente correlata con MgO , Na_2O e CaO e inversamente con K_2O . I valori positivi caratterizzano Boccheggiano B. Ciò è dovuto ad una maggiore abbondanza di plagioclasio e clorite nelle rocce di questo gruppo, mentre la componente quarzo-illitica è più importante nel Gruppo di Buti.

7) Confronto Boccheggiano A - Quarziti e filladi inferiori (Tab. 7 e Fig. 7): i due gruppi sono significativamente discriminabili essen-

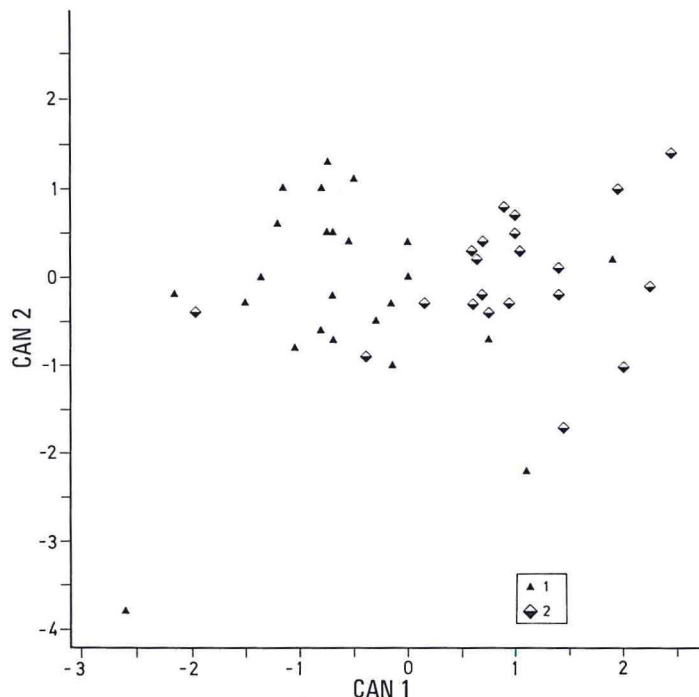


Fig. 8 - Valori della prima (CAN1) e della seconda (CAN2) variabile canonica, calcolati dai dati chimici di Boccheggiano B (1) e delle Quarziti e filladi inferiori (2). Vedi testo.

zialmente sulla base del contenuto in alcali, verso i quali la variabile canonica principale è correlata direttamente (Na_2O) e inversamente (K_2O). I valori positivi caratterizzano le Quarziti e filladi inferiori, a conferma della relativa abbondanza di albite tra i minerali costituenti le rocce di questo gruppo.

8) Confronto Boccheggiano B - Quarziti e filladi inferiori (Tab. 7 e Fig. 8): in questo caso la distinzione tra i gruppi è meno buona, presentando un livello di significatività minore che nei casi precedentemente esaminati (3%). La variabile canonica principale è caratteristicamente positiva per le Quarziti e filladi inferiori, negativa per Boccheggiano B. L'elemento chimico che meglio sembra contribuire alla discriminazione è il ferro, seguito da Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , P_2O_5 . Il motivo non è di facile interpretazione; forse le Quarziti e filladi inferiori derivano dal disfacimento di serie vulcaniche più differenziate delle vulcaniti talora associate alla Formazione di Boccheggiano.

CONCLUSIONI

Una prima considerazione che può essere fatta è che la formazione di Boccheggiano merita di essere ridefinita. Sotto questo nome sono state riunite delle unità litostratigrafiche di età e di composizione diversa, come già suggerito da FRANCESCHELLI (1980), BAGNOLI *et al.* (1978, 1980a) e PUXEDDU *et al.* (1984). Da un punto di vista chimico l'analisi della varianza ha mostrato una netta differenza tra due gruppi, il primo a carattere arenaceo-pelitico e il secondo con caratteristiche di rocce derivate da arenarie immature. La distinzione tra i due gruppi è abbastanza agevole, anche limitandosi al solo studio petrografico. D'altra parte è obiettivamente più difficile distinguere la Formazione di Boccheggiano dal Verrucano e da altre unità Paleozoiche. In questo caso lo studio petrografico può di per sé non essere sufficiente a distinguere tra litotipi con caratteristiche composizionali simili. In conclusione di questa nota proporremo quelli che secondo noi sono le caratteristiche geochemiche più adatte al riconoscimento della Formazione di Boccheggiano.

Rispetto al Gruppo del Verrucano la formazione di Boccheggiano l.s. mostra un maggior contenuto di sodio, magnesio, ferro e stronzio, in accordo con il maggior contenuto di plagioclasio, cloriti e carbonati. Si è già sottolineato, in un precedente lavoro (PUXEDDU *et al.*, 1984), l'importanza dei seguenti parametri chimici (molari) di DE LA ROCHE (1978) per distinguere tra le due unità: $[Si/3 - (Na + K)]$, $[Al/3 - K]$, $[Al/3 - Na]$ e $[(Fe + Mg) / (Al - Na)]$. Valori elevati dei primi due parametri sono tipici del Verrucano, mentre la Formazione di Boccheggiano mostra valori relativamente più elevati degli ultimi due parametri.

La distinzione tra la formazione di Boccheggiano l.s. e il Supergruppo del Permocarbonifero si basa sugli stessi elementi chimici. Si sottolinea in particolare che la relazione tra i parametri $[K/(Al - Na)]$ e $[(Fe + Mg)/(Al - Na)]$ permette di distinguere sufficientemente il Gruppo di Boccheggiano, caratterizzato da valori femici più elevati.

I criteri di distinzione basati sui dati chimici si complicano quando si cerca di discriminare la Formazione di Boccheggiano dal Gruppo di Buti e dalla Formazione delle Quarziti e filladi inferiori. L'analisi discriminante ha mostrato che i raggruppamenti da noi formati sono costituiti da campioni appartenenti a popolazioni differenti. È però difficile proporre dei parametri chimici che possano essere di guida pratica per distinguere tra le diverse unità. Ritenia-

mo invece valida l'utilizzazione di test statistici per classificare le diverse unità oggetto di studio, che si vogliano mettere a confronto con altre unità geologiche la cui posizione stratigrafica sia già nota.

BIBLIOGRAFIA

- BAGNOLI G., GIANELLI G., PUXEDDU M., SQUARCI P., TONGIORGI M. (1978) - The Tuscan Paleozoic: a critical review. In: «Report on the Tuscan Paleozoic Basement», Rapporto Interno C.N.R., Progetto Finalizzato Energetica - Sottoprogetto Energia geotermica, a cura di M. Tongiorgi, 9-26.
- BAGNOLI G., GIANELLI G., PUXEDDU M., RAU A., SQUARCI P., TONGIORGI M. (1980a) - A tentative stratigraphic reconstruction of the Tuscan Paleozoic basement. *Mem. Soc. Geol. It.*, **20**, 99-116.
- BAGNOLI G., GIANELLI G., PUXEDDU M., RAU S., SQUARCI P., TONGIORGI M. (1980b) - Segnalazione di una potente successione clastica di età probabilmente carbonifera nel basamento della Toscana meridionale. *Mem. Soc. Geol. It.*, **21**, 127-136.
- BARBERI F., GIGLIA G. (1965) - La serie scistosa basale dell'Autoctono delle Alpi Apuane. *Boll. Soc. Geol. It.*, **84**, 41-92.
- COCOZZA T., VAI G.B. (1978) - Paleozoic of Tuscany within the Paleogeographic evolution of Europe. In: «Report on the Tuscan Paleozoic Basement», Rapporto Interno C.N.R., Progetto Finalizzato Energetica - Sottoprogetto Energia geotermica, a cura di M. Tongiorgi, 51-58.
- COCOZZA T., GASPERI G., GELMINI R., LAZZAROTTO A. (1974) - Segnalazione di nuovi affioramenti paleozoici (Permo-Carbonifero?) a Boccheggiano e tra Capalbino e i Monti Romani (Toscana meridionale - Lazio settentrionale). *Boll. Soc. Geol. It.*, **93**, 47-60.
- CONTI P., DI PISA A., GATTIGLIO M., MECCHERI M., NORELLI P. (1988) - Nuovi dati sulle metabasiti di Valle del Giardino del basamento paleozoico apuano (Appennino Settentrionale). *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem., Serie A*, **95**, 89-103.
- DÉCHOMETS R. (1983) - Particularités chimiques et minéralogiques de la série métavolcanique du gisement de pyrite de Niccioleta, Toscane, Italie. *Bull. Soc. Géol. Fr. (7e)*, **25**, 411-419.
- DÉSCHAMPS Y. (1980) - Contribution à l'étude des gisements à pyrite-hématite de Rio Marina (Ile d'Elbe, Italie). Approche pétrographique, géochimique et structurale. Thèse de Doctorat de 3ème cycle. Univ. de Lyon 1, 30 Octobre 1980.
- FRANCESCHELLI M. (1980) - Lineamenti geologici-petrografici delle formazioni metamorfiche paleozoiche affioranti nell'area di Boccheggiano (Toscana Meridionale). *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem., Serie A*, **87**, 65-92.
- FRANCESCHELLI M., LEONI L., SARTORI F. (1987) - Geochemistry and mineralogy of detritic rocks from Verrucano type-sequences of Northern Apennines (Monti Pisani and Punta Bianca), Italy. *Rendiconti Soc. It. Min. Petr.*, **42**, 13-31.
- GIANELLI G., PUXEDDU M. (1990) - An attempt at classifying the Tuscan Paleozoic: geochemical data. *Mem. Soc. Geol. It.*, **20**, 446-455.
- HOTTELING H. (1936) - Relations between two sets of variates. *Biometrika*, **28**, 321-377.

- LA ROCHE H. DE (1978) - La chimie des roches présentée et interprétée d'après la structure de leur faciès minéral dans l'espace des variables chimiques: fonctions spécifiques et diagrammes qui s'en déduisent - Application aux roches ignées. *Chem. Geol.*, **21**, 63-87.
- PASSERI L. (1980) - The hypothesis of a Northern Apenninic Peninsula during the Upper Triassic. *Mem. Soc. Geol. It.*, **20**, 151-161.
- PUXEDDU M., SAUPÉ F., DÉCHOMETS R., GIANELLI G., MOINE B. (1984) - Geochemistry and stratigraphic correlations - Application to the investigation of geothermal and mineral resources of Tuscany, Italy. *Chemical Geology*, **43**, 77-113.
- RAU A., TONGIORGI M. (1974) - Geologia dei Monti Pisani a Sud-Est della Valle del Guappero. *Mem. Soc. Geol. It.*, **13**, 227-408.
- SAS INSTITUTE INC. (1985) - SAS User's Guide: Statistics, Version 5 Edition. Cary. NC. SAS Institute Inc., 956 pp.
- TREVISAN L. (1955) - Il Trias della Toscana ed il problema del Verrucano Triassico. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem., Serie A*, **62**, 1-30.

(ms. pres. il 18 luglio 1991; ult. bozze il 30 dicembre 1991)