

## Análisis de la correlación entre los elementos menores contenidos en las fluoritas del yacimiento de Osor (Gerona)\*

por JUAN A. CAMPÁ-VIÑETA \*, \*\*\* y JOAQUÍN MONTORIOL-POUS \*\*

### RESUMEN

Basándose en el análisis cuantitativo de 7 elementos menores en 82 muestras de fluorita procedentes del yacimiento de Osor, se lleva a cabo el estudio de: 1) la correlación simple y la correlación múltiple entre elementos menores, en el Filón Norte y en el Filón Sur; y 2) la correlación entre subunidades.

### RÉSUMÉ

En se basant sur l'analyse cuantitatif de 7 éléments mineurs dans 82 échantillons de fluorite recueillis dans le gîte d'Osor, on étudie: 1) la corrélation simple et la corrélation multiple entre éléments mineurs dans le Filon Nord et dans le Filon Sud; et 2) la corrélation entre sousunités.

### INTRODUCCIÓN

El análisis cuantitativo de los elementos menores contenidos en 82 muestras de fluorita procedentes del yacimiento de Osor (Gerona), llevado a cabo mediante la técnica de la fluorescencia de rayos X, nos proporcionó un conjunto de datos suficiente para realizar un estudio de la correlación, al objeto de poder establecer diversas hipótesis mineralogenéticas. La correlación mide el grado de parentesco entre dos variables aleatorias, expresando una de ellas en combinación lineal con la otra. El valor puede variar de  $-1$  a  $+1$ , de tal manera que el valor  $0$  indica la ausencia de correlación.

Si disponemos de  $X_{ij}$ , siendo  $i = 1, 2, \dots, n$  ob-

servaciones y  $j = 1, 2, \dots, m$  variables, podemos expresar:

$$S_{jk} = \frac{\sum_{i=1}^n (X_{ij} - T_j) (X_{ik} - T_k) - \frac{\sum_{i=1}^n (X_{ij} - T_j) \sum_{i=1}^n (X_{ik} - T_k)}{n}}$$

siendo  $j = 1, 2, \dots, m$ , y  $k = 1, 2, \dots, m$

$$T_j = \frac{\sum_{i=1}^m X_{ij}}{m} \quad \text{y} \quad T_k = \frac{\sum_{i=1}^m X_{ik}}{m}$$

El coeficiente de correlación se expresa por:

$$r_{jk} = \frac{S_{jk}}{\sqrt{S_{jj}} \sqrt{S_{kk}}}$$

Si disponemos de varias variables aleatorias,  $X_1, X_2, \dots, X_m$ , que suponemos de esperanza  $0$ , podemos expresar una de ellas en combinación lineal con las demás,

$$\hat{X}_m = b_1 X_1 + b_2 X_2 + \dots + b_{m-1} X_{m-1}$$

de modo que  $X_m$  y  $\hat{X}_m$  estén según el criterio de los mínimos cuadrados, o sea:

$$E[(X_m - \hat{X}_m)^2] = \text{mínimo} \quad (3)$$

\* Este trabajo forma parte de la Tesis doctoral del primero de los que suscriben y ha sido realizado, en parte, con la ayuda para el Fomento de la Investigación en la Universidad.

\*\* Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Barcelona. Sección de Mineralogía del Instituto "Jaime Almera", C.S. de I.C., Barcelona.

\*\*\* Becario de la Fundación "Juan March".

El coeficiente de correlación,  $R = \text{correlación}(X_m, \bar{X}_m)$ , llamado de correlación múltiple, verifica  $0 \leq R \leq 1$  y mide hasta qué punto  $X_m$  se puede expresar como combinación lineal de las otras variables. Para poder comprobar el significado del coeficiente de correlación múltiple, a partir de la  $R$  obtenida de una muestra de tamaño  $N$ , se calcula

$$F_{N-m}^{m-1} = \frac{R^2(N-m)}{(1-R^2)(m-1)}$$

que se distribuye según una  $F$  de Fisher con  $(m-1)$  grados de libertad en el numerador y  $(N-m)$  grados de libertad en el denominador, si la correlación es realmente cero.

La complejidad y extensión del análisis de la regresión exige la utilización de un ordenador, hallándose perfectamente desarrollado el programa correspondiente (9) que utiliza una rutina principal y cinco subrutinas. Nosotros hemos empleado un 1130 IBM con 8 K de capacidad.

Al exponerse los resultados de los análisis de la regresión se indica el valor de  $F$  del test de Fisher, el valor del coeficiente de correlación y la significación o validez para un riesgo del 5 por 100 (la validez viene indicada por S y la no validez por N).

## CORRELACIÓN ENTRE ELEMENTOS MENORES

### A. Resultados obtenidos

#### 1. Filón Norte

En las tablas I y II se exponen, respectivamente, los valores de la correlación sencilla y los valores de la correlación múltiple.

TABLA I

	Y	Zn	Fe	Cu	Mn	Si
Ba	0.27104	-0.06233	0.17566	0.23684	0.33658	0.01203
Y		-0.27843	-0.18938	0.13030	0.10518	-0.14702
Zn			0.32369	-0.00198	-0.02883	0.35887
Fe				0.27878	0.47420	0.38189
Cu					0.59288	0.32681
Mn						0.16052

TABLA II

VA	VI	CC	F	S
Ba	Y, Fe	0.35734	3.95243	N
Ba	Y, Si	0.27607	2.18640	N
Ba	Zn, Fe	0.21617	1.29904	N
Ba	Zn, Fe, Cu	0.28374	1.51657	N
Ba	Zn, Fe, Cu, Mn	0.34651	1.73984	N
Ba	Zn, Fe, Cu, Mn, Si	0.35073	1.40274	N
Ba	Y, Zn, Fe, Cu, Mn, Si	0.42349	1.78480	N
Ba	Y, Cu	0.33991	3.52717	S
Y	Ba, Si	0.30992	2.81584	N
Y	Zn, Fe	0.29754	2.57398	N
Y	Zn, Fe, Cu	0.34181	2.29308	N
Y	Zn, Fe, Cu, Mn	0.35635	1.85465	N
Y	Zn, Fe, Cu, Mn, Si	0.36088	1.86737	N
Y	Ba, Zn, Fe, Cu, Mn, Si	0.43139	1.86737	N
Zn	Fe, Cu	0.33764	3.40979	S
Zn	Fe, Cu, Si	0.44338	4.24144	S
Zn	Y, Fe, Cu	0.39574	3.21867	S
Zn	Ba, Y	0.27877	2.23295	N
Zn	Fe, Cu, Mn	0.38480	3.01275	S
Zn	Fe, Cu, Mn, Si	0.46215	3.46281	S
Zn	Ba, Y, Fe, Cu, Mn, Si	0.48710	2.54049	S
Fe	Zn, Mn	0.58393	13.96990	S
Fe	Cu, Mn	0.47421	7.68820	S
Fe	Ba, Y	0.37853	4.43213	S
Fe	Zn, Cu, Mn	0.58212	8.88451	S
Fe	Zn, Cu	0.47179	4.96282	S
Fe	Y, Zn	0.44007	4.16315	S
Fe	Ba, Y, Zn, Cu, Mn, Si	0.63836	5.61696	S
Cu	Zn, Fe	0.29532	2.53216	N
Cu	Ba, Y	0.24660	1.71588	N
Cu	Fe, Zn, Mn	0.59226	9.54530	S
Cu	Fe, Mn	0.59194	14.56406	S
Cu	Zn, Fe, Mn, Si	0.64625	9.14375	S
Cu	Ba, Y, Zn, Fe, Mn, Si	0.65218	6.04480	S
Mn	Fe, Cu	0.67240	22.28178	S
Mn	Ba, Y	0.33689	3.39275	S
Mn	Zn, Fe, Cu	0.68988	15.74206	S
Mn	Fe, Cu, Si	0.69013	15.76319	S
Mn	Ba, Y, Zn, Fe, Cu, Si	0.71303	8.44804	S
Si	Cu, Mn	0.32941	3.22566	S
Si	Y, Zn	0.36220	4.00164	S
Si	Fe, Cu, Mn	0.47938	5.17191	S
Si	Zn, Fe, Cu, Mn	0.53761	5.18334	S
Si	Y, Zn, Fe, Cu, Mn	0.54007	4.11784	S
Si	Ba, Y, Zn, Fe, Cu, Mn	0.54132	3.38503	S

#### 2. Filón Sur

En las tablas III y IV se exponen, respectivamente, los valores de la correlación simple y los valores de la correlación múltiple.

TABLA III

	Y	Zn	Fe	Cu	Mn	Si
Ba	0.06562	0.01388	-0.15319	0.32382	-0.04375	-0.04429
Y		-0.26976	-0.52349	-0.28206	0.27285	-0.55859
Zn			0.31928	-0.00960	-0.00745	0.29623
Fe				0.01129	0.01096	0.38506
Cu					-0.14374	0.71687
Mn						0.00631

TABLA IV

VD	VI	CC	F	S
Ba	Y, Si	0.06626	0.04190	N
Ba	Zn, Fe	0.16691	0.27226	N
Ba	Zn, Fe, Cu	0.36671	0.93225	N
Ba	Zn, Fe, Cu, Mn	0.37275	0.68581	N
Ba	Zn, Fe, Cu, Mn, Si	0.55659	1.43642	N
Ba	Y, Zn, Fe, Cu, Mn, Si	0.55709	1.12506	N
Y	Ba, Si	0.56008	4.34235	N
Y	Zn, Fe	0.53457	3.80107	N
Y	Zn, Fe, Cu	0.60240	3.41756	S
Y	Zn, Fe, Cu, Mn	0.60621	2.46935	N
Y	Zn, Fe, Cu, Mn, Si	0.65786	2.44156	S
Y	Ba, Zn, Fe, Cu, Mn, Si	0.65820	1.91104	N
Zn	Fe, Cu	0.31955	1.08043	N
Zn	Fe, Cu, Si	0.44627	1.49216	N
Zn	Y, Fe, Cu	0.34568	0.81429	N
Zn	Ba, Y	0.27161	0.75668	N
Zn	Fe, Cu, Mn	0.35825	0.88345	N
Zn	Fe, Cu, Mn, Si	0.47559	1.24228	N
Zn	Ba, Y, Fe, Cu, Mn, Si	0.51575	0.90599	N
Fe	Cu, Mn	0.07478	0.05343	N
Fe	Ba, Zn	0.35608	1.37944	N
Fe	Zn, Cu, Mn	0.34107	0.78990	N
Fe	Ba, Y, Zn	0.63024	1.64740	N
Fe	Zn, Cu, Si	0.54884	2.58654	N
Fe	Y, Zn, Si	0.56083	2.75315	N
Cu	Zn, Fe	0.01794	0.00305	N
Cu	Ba, Y	0.44413	2.33444	N
Cu	Zn, Fe	0.01794	0.00305	N
Cu	Zn, Fe, Mn, Si	0.79217	7.16069	S
Cu	Ba, Y, Zn, Fe, Mn, Si	0.85707	6.01901	S
Cu	Zn, Fe, Si	0.79349	9.63365	S
Mn	Ba, Y	0.11980	0.13833	N
Mn	Zn, Fe, Cu	0.18920	0.22775	N
Mn	Fe, Cu, Si	0.08274	0.04013	N
Mn	Ba, Y, Zn, Fe, Cu, Si	0.23285	0.14331	N
Si	Cu, Mn	0.71761	10.08617	S
Si	Ba, Y	0.57868	4.78287	S
Si	Fe, Cu, Mn	0.80997	11.44449	S
Si	Zn, Fe, Cu, Mn	0.83346	9.66889	S
Si	Y, Zn, Fe, Cu, Mn	0.85215	8.48630	S
Si	Ba, Y, Fe, Cu, Mn, Zn	0.88177	8.73773	S

## B. Interpretación

## 1. Filón Norte

## a) Correlación entre elementos menores

A continuación se analizan los datos aportados por el estudio de la regresión.

*Bario.* El bario está debidamente correlacionado con el ytrio ( $r = 0.27104$ ) y con el manganeso ( $r = 0.33658$ ). Se observa en él un comportamiento individualizado con respecto al resto de los restantes elementos de la mineralización.

*Ytrio.* Ya hemos mencionado la débil correlación de este elemento con el bario. Cuando el ytrio y el bario actúan juntos, el coeficiente de correlación con respecto al hierro es  $r = 0.37853$  y con respecto al manganeso  $r = 0.33689$ ; ambos débiles pero significativos (6). El coeficiente de correlación del ytrio con respecto al zinc es débil ( $r = -0.27843$ ), pero permite considerar un comportamiento antagónico entre los elementos propios de las fluoritas y los elementos propios de los sulfuros metálicos.

*Zinc.* Se correlaciona débilmente con el hierro ( $r = 0.32369$ ) y con el silicio ( $r = 0.35887$ ). Cuando se correlaciona con el grupo de elementos propios de los sulfuros metálicos el coeficiente de correlación aumenta. Si se correlaciona con el conjunto de elementos menores, el coeficiente de correlación aumenta por efecto del fenómeno que denominaremos de "elementos menores" (y que no tiene otro valor que el indicar que todos ellos son elementos menores).

*Hierro.* El hierro tiene una correlación significativa con manganeso, cobre y silicio. Cuando dos de los tres elementos del grupo manganeso, cobre y zinc actúan juntos, su coeficiente de correlación con el hierro crece con respecto al coeficiente que correlaciona cada uno de ellos con respecto a dicho metal. Este hecho hace pensar en un parentesco genético del grupo hierro-manganeso-cobre-zinc. También se correlaciona con el grupo ytrio-bario, y aunque el coeficiente sea débil, adquiere una especial significación genética que exponemos más adelante.

*Cobre.* Muestra una notable correlación con el manganeso ( $r = 0.59288$ ) y más débil, aunque significativa, con el silicio. Cuando la correlación se establece con dos de los tres elementos del grupo zinc-hierro-manganeso, es fuerte, lo que significa, como en el caso del hierro, un parentesco genético del grupo cobre-zinc-hierro-manganeso.

*Manganeso.* Actúa como el hierro y el cobre, elementos cuyo comportamiento hemos descrito con detalle en los apartados anteriores.

*Silicio.* Este elemento presenta un coeficiente de correlación débil, pero significativo, con el cobre. Se

correlaciona mucho más fuertemente con el grupo zinc-hierro-cobre-manganeso; si a este grupo se le añade ytrio-bario la correlación aumenta.

b) La mineralización primaria

Los datos aportados por el análisis de la regresión apuntan la existencia de una mineralización primaria constituida por una matriz de SiO<sub>2</sub>. Los elementos propios de esta mineralización serían zinc, hierro, cobre y manganeso; si todos ellos actúan juntos, la correlación con el silicio aumenta, hecho que corrobora la existencia del núcleo primario (1)(2).

Si el grupo de elementos correlacionados con el silicio se amplía con la introducción de ytrio y bario, el coeficiente aumenta débilmente. Este hecho se explica considerando la evolución del sistema como consecuencia del aporte de fluorita. Por tal motivo los elementos menores tales como el hierro y el manganeso establecen correlación con el grupo ytrio-bario, y no individualmente, ya que no tienen una misma historia genética.

(Las hipótesis anteriores se ven apoyadas por el hecho que el análisis difractométrico ha puesto de manifiesto la existencia de cuarzo en el seno de casi todos los ejemplares de fluorita.)

2. Filón Sur

**Bario.** Presenta una correlación débil con el cobre ( $r = 0.32382$ ).

**Ytrio.** Se correlaciona negativamente con el silicio ( $r = -0.55359$ ) y con el hierro ( $r = -0.52349$ ). El signo negativo de la correlación es debido a ser un elemento propio de las fluoritas o sea ligado a una deposición antagónica a la de los elementos ligados al silicio.

**Zinc.** Presenta una correlación débil con el hierro ( $r = 0.31928$ ). Las restantes correlaciones que establece no son significativas.

**Hierro.** Se correlaciona débil ( $r = 0.38506$ ) pero significativamente con el silicio.

**Cobre.** Va ligado al silicio ( $r = 0.71687$ ). Se correlaciona fuertemente con el grupo zinc-hierro-manganeso-silicio ( $r = 0.79217$ ) y muy fuertemente con el grupo zinc-hierro-silicio ( $r = 0.79349$ ).

**Manganeso.** No presenta ninguna correlación significativa, lo que indica una diferencia genética del Filón Sur respecto al Filón Norte, ya que en este último el manganeso estaba correlacionado con el grupo cobre-zinc-hierro-silicio.

**Silicio.** Establece una correlación notable y negativa con el ytrio ( $r = -0.55859$ ), alta con el cobre y débil con el hierro. Como sea que el silicio y el ytrio establecen una correlación negativa y el coeficiente de

correlación múltiple del silicio con el restante grupo de elementos menores es muy elevada, tenemos que considerar al SiO<sub>2</sub> como núcleo de la mineralización.

CORRELACIÓN ENTRE SUBUNIDADES

A. Resultados obtenidos

Las correlaciones expuestas en los apartados anteriores se refieren a la mineralización total del Filón Norte y del Filón Sur. Vamos a estudiar ahora la correlación entre las variables de la parte superior e inferior del Filón Norte (el desarrollo del Filón Sur no permite la recogida de muestras con suficiente base estadística). Con ello obtendremos nuevos datos para explicar el proceso de formación, así como la evolución que pueden haber experimentado el aporte a través de las subunidades.

En la tabla V se exponen las correlaciones existentes entre las variables de Norte 1 (niveles superiores) y Norte 2 (partes profundas de la mineralización).

TABLA V

V	N1	S	N2	S
Ba-Y	0.28866	N	0.22474	N
Ba-Zn	-0.57560	S	-0.11749	N
Ba-Fe	-0.08184	N	0.36554	N
Ba-Cu	-0.14724	N	0.62079	S
Ba-Mn	-0.01670	N	0.52258	S
Ba-Si	-0.01114	N	-0.00080	N
Y-Zn	-0.27196	N	-0.45318	N
Y-Fe	-0.47151	S	-0.08885	N
Y-Cu	0.10205	N	0.08602	N
Y-Mn	0.02068	N	0.09098	N
Y-Si	-0.13686	N	-0.34239	N
Zn-Fe	0.25835	N	0.56519	S
Zn-Cu	-0.01628	N	0.22681	N
Zn-Mn	-0.04210	N	0.01530	N
Zn-Si	0.34645	N	0.82015	S
Fe-Cu	-0.11340	N	0.24964	N
Fe-Mn	0.10506	N	0.44293	N
Fe-Si	0.22129	N	0.46808	N
Cu-Mn	0.54038	S	0.60205	S
Cu-Si	0.20911	N	0.34322	N
Mn-Si	0.14377	N	0.09432	N

B. Interpretación

La exacta interpretación de los resultados obtenidos no podrá llevarse a cabo hasta el momento en que abordemos el problema de la mineralogénesis; sin embargo, adelantaremos aquí algunas ideas en relación con el análisis realizado.

En el proceso mineralogénico hubo una primitiva mineralización de sulfuros metálicos y sílice. Observando la tabla V, vemos que Zn y Si se correlacionan muy fuertemente en Norte 2 ( $r = 0.82015$ ). El Zn y el Fe establecen una correlación media ( $r = 0.56519$ ), explicable por ser el Zn fácilmente sustituido por el Fe.

En Norte 2, el Ba se coordina con Cu y Mn, debido a un aporte residual en forma de sulfuros, que evoluciona hacia Norte 1 con la oxidación del Ba a sulfato insoluble, que se deposita masivamente en los subniveles inferiores de la Planta 8. El mismo mecanismo explica que Ba y Zn coordinen negativamente ya que pertenecen a dos fases mineralogénicas diferentes.

El Cu coordina con el Mn tanto en Norte 1 como en Norte 2 y el Y, por su historia genética, se correlaciona negativamente tanto con el Si como con los elementos propios de los sulfuros.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. CAMPÁ-VIÑETA, J. A., CUADRAS-AVELLANA, C. y MONTORIOL-POUS, J. (1971): Aplicación del análisis canónico al estudio de la mineralización del yacimiento de Osor (Gerona). *Acta Geol. Hispánica*, 6, 5, 29-32.
2. CAMPÁ-VIÑETA, J. A. y MONTORIOL-POUS, J. (1972): Sobre los factores relacionados con la concentración de los elementos menores en el yacimiento de fluorita de Osor (Gerona). *Acta Geol. Hispánica*, 7, 4, 101-103.
3. CUADRAS-AVELLANA, C. (1970): Métodos de análisis factorial. *Lab. de Cálculo*, Un. Barcelona, 1, 82 pp.
4. GARCÍA, V. y FERRER, M. (1966): *Estadística aplicada a la educación y ciencias humanas*. Ed. Rialp, Madrid.
5. I. B. M. (1957): Program 1130 Scientific Subrutine (1130-CM-02X).
6. VINE, J. D. y TOURTELOT, E. B. (1970): Geochemistry of Black Shale deposits. *Ec. Geol.*, 65, 253-273.
7. LIORZOU, A. (1970): *Initiation pratique a la Statistique*. Ed. Eyrolles, París.
8. SPIEGEL, M. R. (1970): *Estadística*. Mc Graw-Hill, New York.
9. OSTLE, B. (1954): *Statistics in Ressearch*. The Iowa State College Press.
10. BETHLE, PH. M. and BARTON, P. V. (1971): Distribution of some minor elements between coexisting Sulfides mineral. *Ec. Geol.*, 66, 140-163.
11. WAYNE, E., HARRY, R. J. y SIMON, F. (1971): Fractionation of minor elements between Galena and Sphalerite, Darwin Lead-Silver-Zinc Mine, Inyo Country, California, and its signification in geothermometry. *Ec. Geol.*, 66, 602-606.
12. WAYNE, E., HALL, E. y HEYE, A. V. (1968): Distribution of minor elements in ore Hort Rock, Illinois-Kentucky Fluorite District and Lipper Mississippi Valley Zinc-Lead District. *Ec. Geol.*, 66, 655-670.