

Геол. ан. Балк. полуос. Ann. Géol. Penins. Balk.	62	287–304	Београд, децембар 1998 Belgrade, Decembre 1998
---	----	---------	---

УДК 55:519.2:553.068.4:553.44(497.11)

Оригинални научни рад

## ГЕОСТАТИСТИЧКИ МОДЕЛ ПОВРШИНСКОГ РАСПАДАЊА ГАЛЕНИТА, СФАЛЕРИТА И ХАЛКОПИРИТА У ЛЕЖИШТУ БАБЕ (КОСМАЈ, ШУМАДИЈА)

од

Миховила Логара\*, Биљане Зрнић\* и Душана Сајића\*\*

На основу геостатистичке анализе. Pb, Zn и Cu из зоне секундарног ореола расејавања лежишта Бабе на Космају, воде порекло из две популације минерала:

- а) реликата примарних минерала: галенита, сфалерита и халкопирита и
- б) секундарних минерала насталих трансформацијом примарних, процесима површинског распадања.

Модел геостатистичке расподеле ових популација сагласан је са предикцијама о понашању галенита сфалерита и халкопирита у условима површинског распадања.

**Кључне речи:** геостатистика, површинско распадање, галенит, сфалерит, халкопирит, лежиште Бабе, Космај, Шумадија.

### УВОД

Лежиште олова и цинка Бабе налази се испод Космаја, око 35 km јужно од Београда. Рудна тела су претежно жичног и слојолико–сочивастиг облика а орудњење штокверкно–импрегнационог типа. Руда је одложена у слабо хидротермално промењеним горњокредним флишним седиментима (пешчару и алевролитичном кречњаку). Ређе, налазимо је на контакту ових стена са кварцлатитским дајковима и еруптивним бречача риолитског састава (игнимбрити). Главни рудни минерали су галенит са високим садржајем сребра и сфалерит. Поред њих јављају се халкопирит, арсенопирит, тетраедрит и други у знатно нижим садржајима (Rakić, 1962; Radulović, 1987; Zrnić, 1997). Пирит је редовно присутан и најзаступљенији је минерал у лежишту.

Према рудној потенцијалности, "Бабе" представљају најперспективнији простор у оквиру рудног поља "Космај" за проналажење билансних резерви полиметаличне Pb, Zn, Cu, Ag руде. Највеће количине до сада утврђене руде, налазе се на дубинама од 250–400 m од површине терена.

Детаљна геохемијска проспекција, обрађена у овом раду, извршена је на Главчинама, једном од шест рудноперспективних структура у оквиру лежишта. Терен је

\* Рударско–геолошки факултет Универзитета у Београду, Бушина 7, 11 000 Београд.

\*\* "Геоинститут", Ровињска 12, 11 000 Београд.

покривен хумусом који лежи иреко седимената квартара, горњег миоцена и горње креде. Са површине од 4,5 km<sup>2</sup>, сакупљено је 428 узорака, по правоуглој мрежи, са чворовима на 100 m у оба правца (север–југ, исток–запад). Пробе су узимане из хумуса, ретко и из примарног ореола расејавања, на местима где је стена била откривена. Проба из примарног ореола има 22. Осим у општем приказу популације оне нису даље коришћене. Анализа узорака на три елемента Pb, Zn и Cu урађена је у лабораторији "Геоинститута" – Београд. Обрада података обављена је на PC 486 рачунару коришћењем следећих софтверских пакета: SPSS, GEOEAS, ORIGIN, WINSURF и других, неопходних за припрему и форматизовање улазних података (Logar & Cveticović, 1991).

### ТЕОРИЈСКА ПРЕДВИЂАЊА

Распадање минерала на површини, у општем смислу, има два вида: механичко и хемијско. Механичко нема за последицу промену у структури и хемизму минерала, већ се огледа у промени димензија зрна – уситњавању а донекле и у промени облика – заобљавању кристала. Хемијско распадање има за последицу промену ентитета минерала, која се испољава друкчијим хемијским саставом и настанком нових минералних врста. Њихов састав зависи од општег хемизма средине, мигративности елемената и механизма који омогућавају циркулацију воде, која носи главну улогу у хемијским трансформацијама. Разуме се, она може имати и велики утицај на механичко распадање. Оба начина распадања могу се одвијати једновремено, али механичко обично претходи хемијском.

Механичко разлагање зависи од тврдине и цепљивости минерала и испољава се као уситњавање. Хемијско распадање зависи од растворљивости и као резултат даје секундарне минерале који од састава примарног садрже главне елементе док су радикали друкчији и зависе од састава воде. Овај процес могао би се у идеализованој форми представити реакцијама на табели 1. Очигледно је да су сулфати цинка и бабра много растворљивији од сулфата олова. Мигративност ових фаза, примарне уситњене и секундарне, веома су различите. Транспорт и дистрибуција уситњеног примарног минерала знатно је спорија и тежа од растворног секундарног, који се расејава циркулацијом воде и редепонује у широј околини. Стога, у секундарном ореолу расејавања лежишта Бабе, олово, цинк и бакар потичу из две минералне субпопулације:

- а) секундарних минерала насталих оксидацијом примарних сулфида, и
- б) реликата примарних минерала.

Табела 1. Основне реакције оксидације и растворљивост сулфата у g/l (20° C) (Доброволски, 1969)  
Table 1. Elementary reactions and solubility of sulfates in g/l (20° C) (Dobrovolsky, 1969)

$PbS+2O_2 \rightarrow PbSO_4$	0,041
$ZnS+2O_2 \rightarrow ZnSO_4$	531,2
$CuFeS_2+4O_2 \rightarrow CuSO_4+FeSO_4$	172,0

Расподела учестаности садржаја две субпопулације треба да има различита статистичка обележја:

1) Средње вредности субпопулација секундарних минерала су ниже од примарних субпопулација због способности јона да мигрирају у растворном облику, а могу бити лако транспортовани циркулацијом воде у шири геолошки простор.

2) Из истог разлога хомогеност садржаја секундарне субпопулације треба да буде виша. Стога, очекује се симетричан облик дистрибуције и нижа стандардна девијација.

3) Због веће брзине растварања ситних фракција, примарна субпопулација има сужен гранулометријски опсег. Дистрибуција, због тога, може да има асиметричан облик.

4) Геостатистичка теорија регионалне варијабле интерпретира њену расподелу са становишта структурне (стационарне) и насумичне или случајносне варијабле (Perićić, 1980). Учешће ових компонената у укупној расподели у посматраном геолошком простору значи следеће:

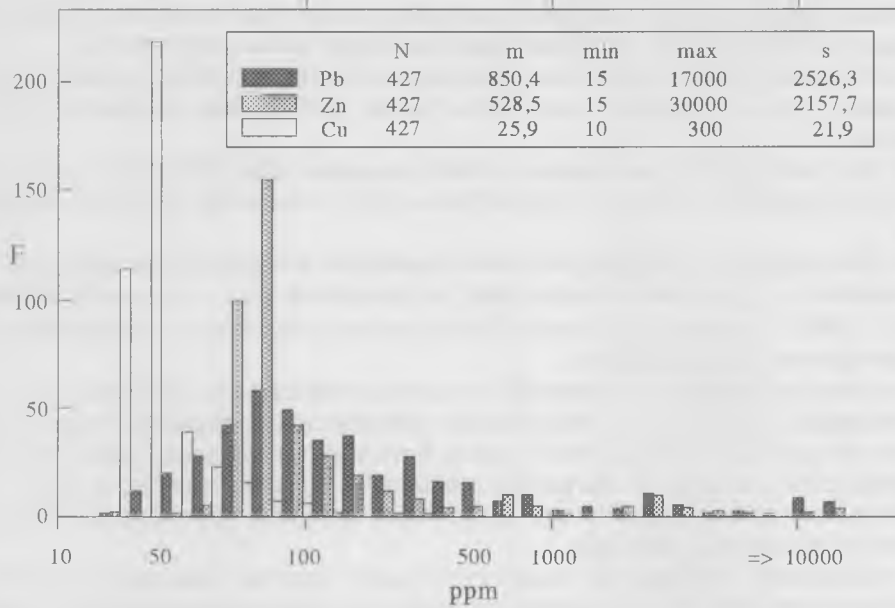
– појава структуриране компоненте и њена доминација над случајносном, у зони коре распадања очекује се за субпопулацију примарних минерала због мале покретљивости и слабе растворљивости. То може бити одраз расподеле у примарном ореолу расејавања, уколико је миграција седимената била ограничена и слаба. Због свега тога, међусобна зависност проба геолошке варијабле (аутокорелација по удаљености) треба да буде значајна;

– доминација случајносне компоненте значи одсуство корелације са растојањем и може бити резултат уједначавања расподеле разношењем геолошке варијабле у шири геолошки простор. Тиме се губи веза са примарном расподелом у подлози. Овакву дистрибуцију треба очекивати за елементе из субпопулације секундарних минерала.

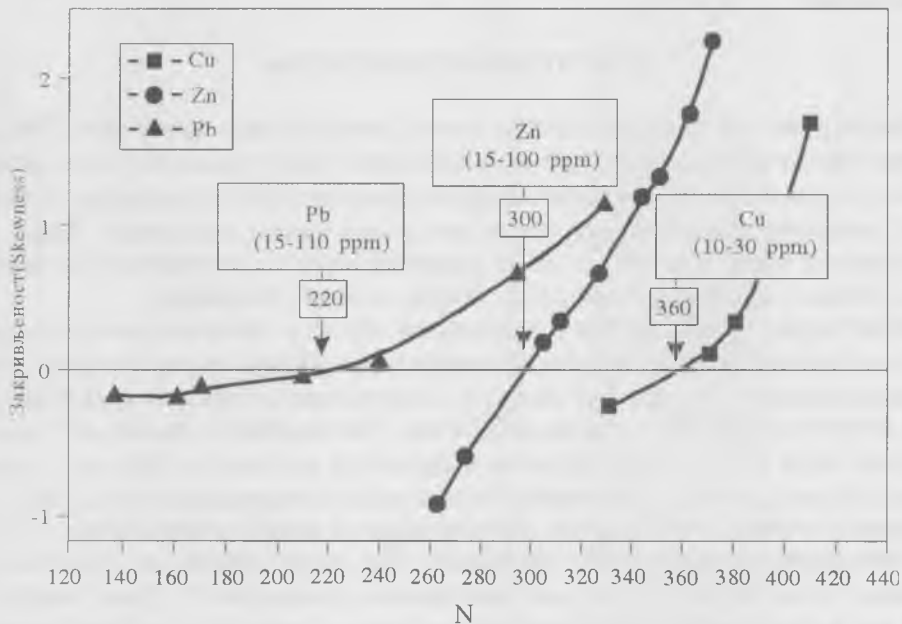
## РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Хистограми учестаности садржаја олова, цинка и бакра приказани су на сл. 1. Распони између минималних (min) и максималних (max) вредности концентрација веома су широки и то се одражава на средњу вредност (m) и стандардну девијацију (s). То је посебно истакнуто код олова, док је код цинка, а нарочито бакра, изражено у мањој мери. Видљиво је, да се садржаји највећих учестаности јављају код олова и цинка у интервалу између 10 и 500 ppm, а бакра 10 и 60 ppm.

Први корак у анализи ових расподела састоји се у тражењу концентрационог опсега са симетричном расподелом. Садржаји изнад 500 ppm за олово и цинк и изнад 150 ppm за бакар су изузети, јер спадају у подручје ниског нивоа вероватноће и већином потичу из примарног ореола расејавања. На тај начин одбачена је 51 проба, а преостало их је 377. Популација олова подељена је на класе од 30 ppm, а цинка и бакра од 10 ppm, а затим су фитоване Гаусовом или логнормалном функцијом. Концентрационе области секундарних субпопулација и како је постулирано, треба да имају минималну асиметричност расподеле. Оне су процењене из закривљености (*skewness*) (Weatherburn, 1961) методом пробе и грешке (сл. 2). Тако, симетричан облик има део популације олова између 15 и 110 ppm, цинка 15 до 100 ppm и бакра 10 до 30 ppm. Број проба обухваћен овим интервалима је 200, 300 и 360 за три елемента респективно (сл. 2), указујући на различито учешће секундарних субпопулација у укупним популацијама олова, цинка и бакра. Ове области фитоване су Гаусовом функцијом. Преостали опсег концентрација, укључујући и резидуале секундарних

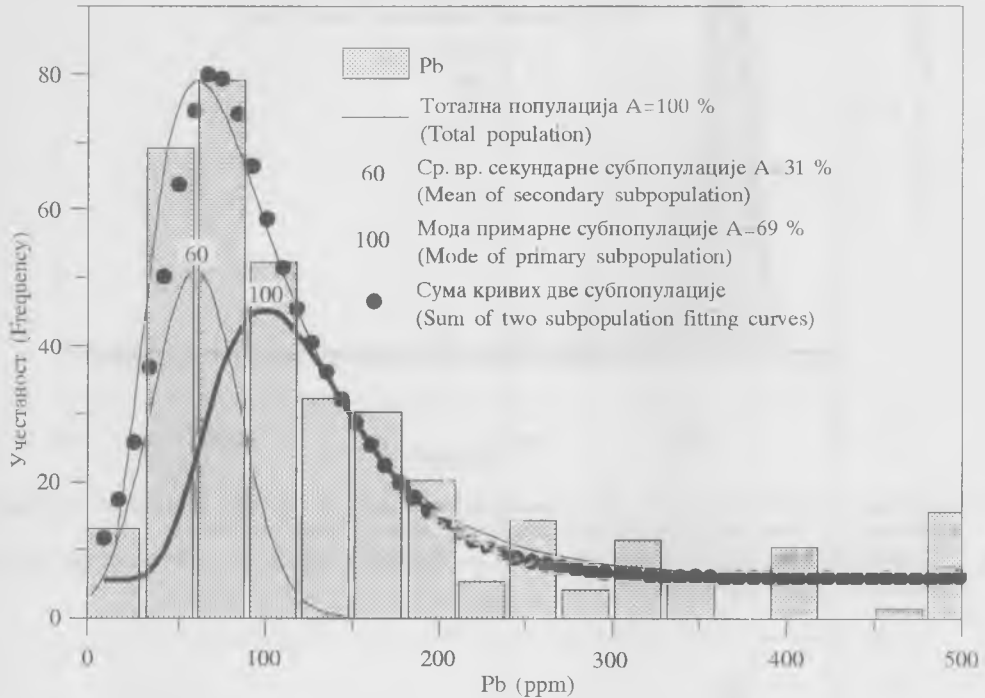


Сл. 1. Хистограм расподеле Pb, Zn и Cu у зони коре распадања лежишта Бабе.  
 Fig. 1. Histograms of Pb, Zn and Cu distributions in the weathering zone of Babe deposit.



Сл. 2. Процена концентрационе области субпопулација секундарних минерала Pb, Zn и Cu. N је број проба.  
 Fig. 2. Concentration ranges estimation of secondary Pb, Zn and Cu minerals subpopulation. N is the number of samples.

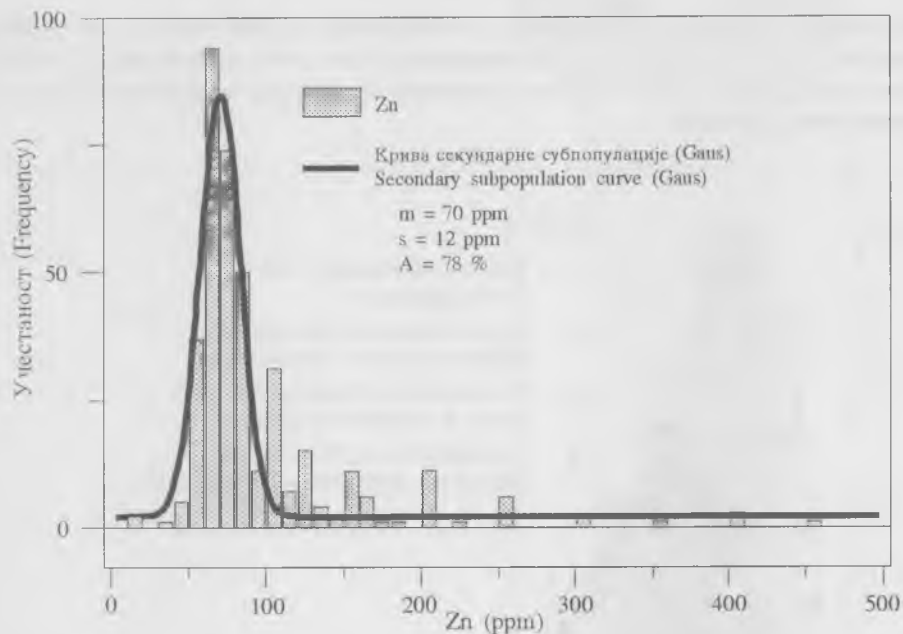
субпопулација, одговара примарној субпопулацији и фитован је логнормалном функцијом. Квалитет фитовања процењиван је на бази стандардне  $\chi^2$  процедуре. Учешће секундарних субпопулација у укупним популацијама рачунато је из односа површина испод кривих.



Сл. 3. Хистограм дистрибуције Pb раздвојен на две субпопулације. A је површина испод кривих.  
Fig. 3. Histogram of the Pb distribution, resolved on two subpopulation. A is the area under curves.

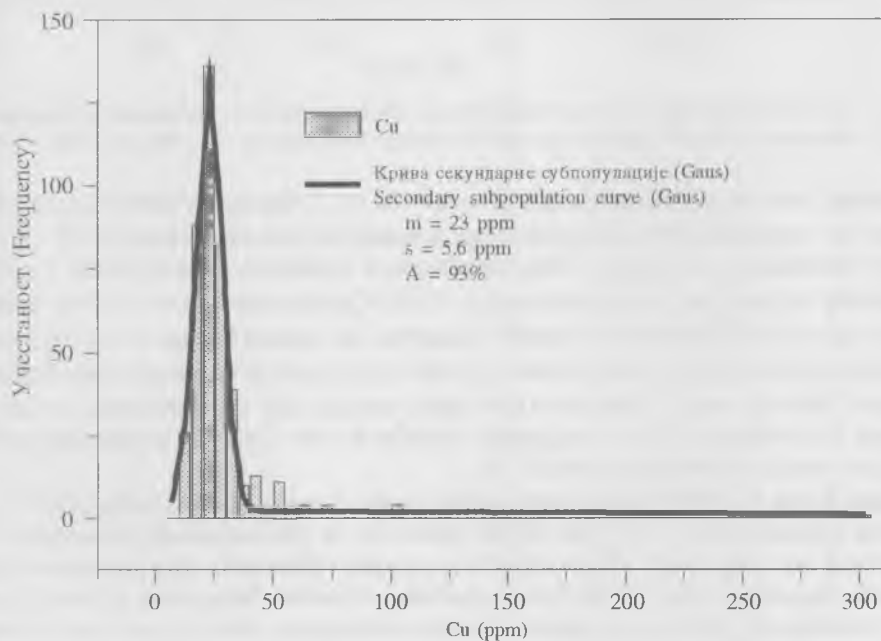
**Олово.** Резултати фитовања приказани су на сл. 3. Квалитет фитовања укупне популације log-нормалном функцијом има задовољавајући ниво значајности ( $0,01 < p < 0,05$ ) за једну геохемијску популацију. Збир секундарне и примарне субпопулације у доброј је сагласности са тоталном популацијом ( $p > 0,99$ ). Средње вредности субпопулација довољно су раздвојене да можемо извући закључак да концентрације испод 60 ppm воде порекло из субпопулације секундарних, а веће од 105 ppm из субпопулације примарних минерала. Постоји област између 60 и 90 ppm у којој се две субпопулације не могу разликовати, па је порекло олова подједнако могуће из обе. Садржај секундарне субпопулације у укупној популацији износи 31 %.

**Цинк.** Већи део, 78 % укупне популације цинка, уклапа се врло добро ( $0,3 < p < 0,5$ ) Гаусовом функцијом (сл. 4). Само 22 % преостаје за субпопулацију примарних минерала. Овако мали проценат није могао бити поуздано фитован, тако да параметри примарне субпопулације нису могли бити одређени. Можемо закључити да цинк води порекло углавном из субпопулације секундарних минерала, што је у складу са високом растворљивошћу његовог сулфата.



Сл. 4. Уклапање дистрибуције Zn Гаусовом функцијом расподеле.  $m$  – средња вредност,  $s$  – стандардна девијација.  $A$  – површина испод криве у односу на површину укупне популације.

Fig. 4. Gaussian fit to the Zn distribution.  $m$  – mean,  $s$  – standard deviation,  $A$  – area under the curve relative to the area of the total population.

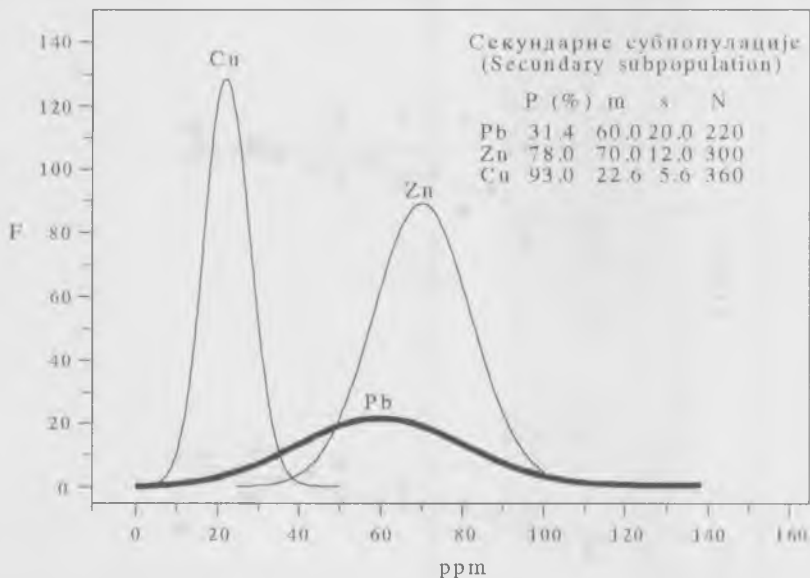


Сл. 5. Уклапање дистрибуције бабра Гаусовом функцијом. Ознаке као на сл. 4.

Fig. 5. Gaussian fit to the Cu distribution. Labels are the same as in Fig. 4.

**Бакар.** Као и у случају цинка, Гаусова функција уклапа врло добро популацију бабра ( $0,3 < p < 0,5$ ), захватајући 93 % површине тоталне популације (сл. 5). То значи да се готово сав бакар налази у саставу секундарних минерала. Вероватноћа да постоје реликти примарних минерала је испод 7 %. Дакле, субпопулација реликата практично не постоји, што одговара слабој отпорности халкопирита према дејству кисеоника и релативно високој растворљивости бакарног сулфата.

На сл. 6, приказани су заједно облици дистрибуција субпопулација секундарних минерала олова, цинка и бабра и њихови параметри. Садржаји субпопулација секундарних минерала у складу су са степеном алтерације галенита, сфалерита и халкопирита. Јасно је, да су сфалерит и галенит углавном ишчезли. Само у случају олова, издвојена је субпопулација реликата галенита и она је доминантни део (69 %) тоталне популације. Ово је сагласно са отпорношћу галенита и нерастворљивошћу англезита.

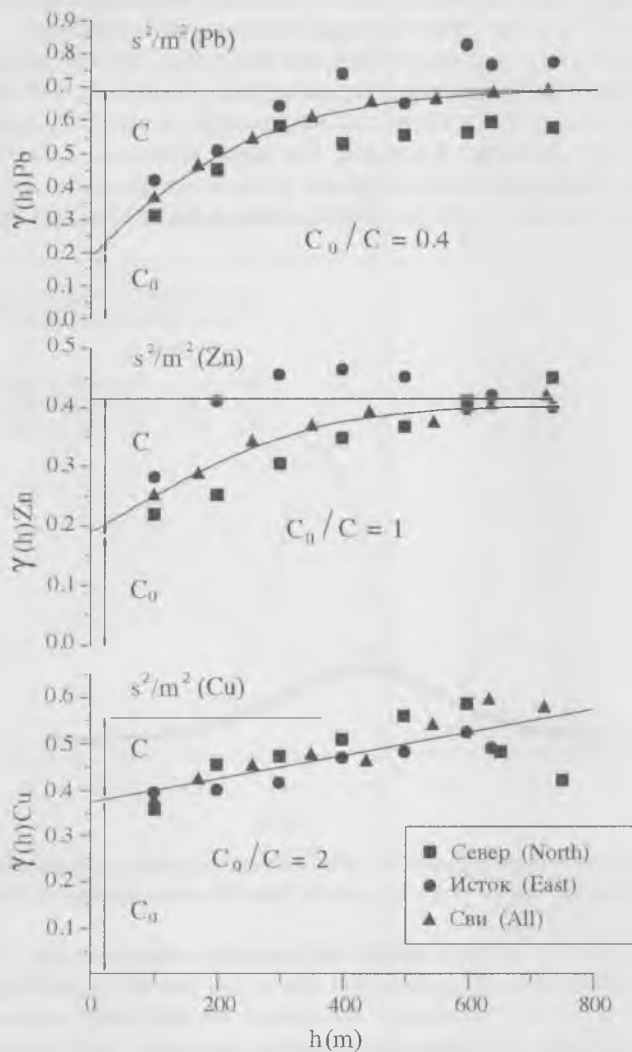


Сл. 6. Криве расподеле концентрација Pb, Zn и Cu из субпопулације секундарних минерала.

Fig. 6. Frequency distribution curves of Pb, Zn and Cu from the subpopulations of secondary minerals.

Облици дистрибуција субпопулација секундарних минерала (сл. 6), последица су миграционе способности одговарајућих јона. Како она зависи од растворљивости минерала, предвидљиво је да ће стандардна девијација дистрибуције олова имати највећу вредност. Дистрибуције цинка и бабра имају оштре профиле, што указује на релативно висок ниво хомогенизације. Сулфати цинка и бабра лако прелазе у раствор, бивају разнесени циркулацијом воде и редепоновани у сушном периоду. На тај начин постиже се изједначавање садржаја. У статистичком смислу, то значи мању стандардну девијацију дистрибуције. Разуме се, дисперзија цинка и бабра зависи од многих околности као што су: климатски услови, водопропустљивост средине итд. Потребно је, зато, истаћи да су сва три минерала прошла кроз исти скуп дејстава, у истом простору и кроз исто време. Изнесени резултати последица су, дакле, релативне осетљивости ових минерала на скуп истих дејстава и кроз исто време. Ми нисмо у стању да реконструишемо све активности које су довеле до алтерације. Једну од њих ипак треба истаћи, а то је дејство воде која се јавља као средство хемијске и механичке деструкције, али и као транспортно средство.

**Просторна расподела олова, цинка и бабра.** Размотрићемо сада расподелу популација три елемента у опробаном дводимензионалном простору на површини лежишта Бабе. Суштинско питање је, да ли је површинска расподела Pb, Zn и Cu одговарајућа закључку о хомогености изведеном из претходне статистичке анализе.



Сл. 7. Релативни семивариограми Pb, Zn и Cu у кори распадања лежишта Бабе.

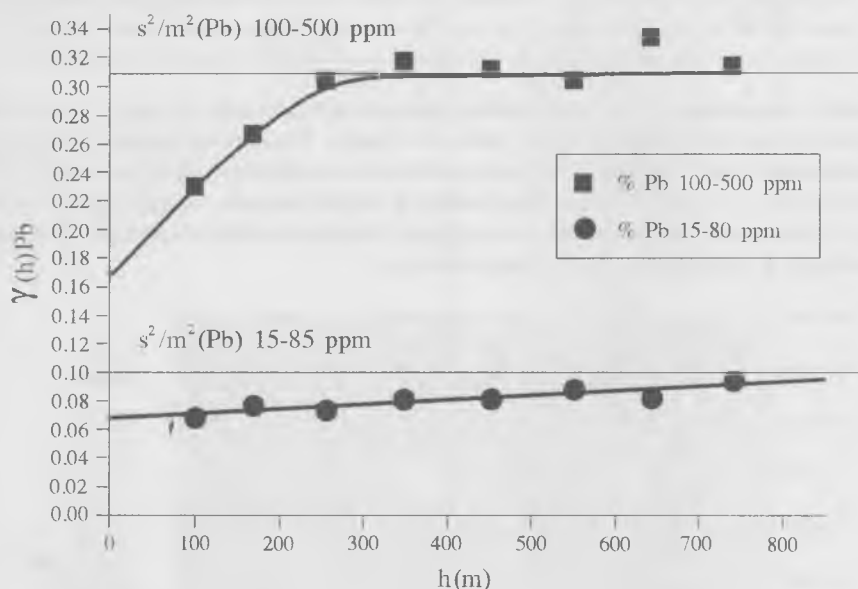
Fig. 7. Relative semivariograms of Pb, Zn and Cu from the Weathering Zone of Babe ore deposit.

Битно је утврдити, да ли се Pb, Zn и Cu попапају стационарно и у којој мери. Уколико нема стационарности, расподела ових метала је потпуно случајна и подлеже законима вероватноће. Релативни семивариограми три елемента дати су на сл. 7. Рачунати су за укупан узорак, правац север–југ и исток–запад, са кораком ( $h$ ) од 100 m како је мрежа пројектована. Вариограми олова и цинка уклапани су сферичним моделом, а бабра линеарном регресијом. Коришћени су подаци за цео узорак тако да је распурање тачака оријентисаних вариограма око кривих, последица анизотропије.



Вариограм бакра најбоље се уклапа линеарном функцијом облика  $\gamma(h) = ah+b$ . Коефицијент правца регресије је мали, те је њен угао према  $x$ -оси свега  $13^\circ$ , индицирајући слабу везу са растојањем. Пресек са ординатом близак је укупној варијанси. Положај функције води закључку, да је случајносна компонента доминантна у расподели бакра. Варијанса је у сталном порасту са растојањем, те се не може извести закључак о њеној коначној вредности, а тиме и строгој стационарности.

Вариограм цинка сферичног типа, асимптотски се приближава укупној варијанси. Домет је 600 m, а анизотропија је уочљива. Утицај насумичне компоненте  $C_0$  висок је,  $C/C_0 = 1$ . У правцу севера вариограм цинка је линеаран, а у правцу истока сферичног типа. Просечан вариограм цинка је прелаз између чисто линеарног типа, као код бакра и сферичног.



Сл. 8. Релативни семивариограми Pb из субпопулације примарних минерала (100-500 ppm) и субпопулације секундарних минерала (15-85 ppm).

Fig 8. Relative semi-variograms of Pb from subpopulation of primary (100-500 ppm) and subpopulation of secondary minerals (15-85 ppm).

Код олова, вариограм је сферичног типа. Допринос насумичне компоненте знатно је мањи, јер је  $C/C_0 = 0,4$ . Анизотропија је мање изражена него код цинка. Ако се популација олова раздвоји на две субпопулације и израчунају вариограми, добија се резултат приказан на сл. 8. Како је раније одређено, концентрације олова у интервалу 15 до 85 ppm воде порекло из субпопулације секундарних минерала. Због високе покретљивости, ови садржаји су вероватни у већем делу простора. Стога, вариограм представља права готово паралелна  $x$ -оси, са доминантним насумичним ефектом. Концентрације олова у интервалу 100 до 500 ppm које потичу из реликата галенита, моделирају се сферичним вариограмом са дометом од око 300 m. Насумични ефекат и овде је присутан, али је стационарност варијабле одржана.

Карактеристика субпопулације секундарних минерала јесте њена велика дисперзност. Одатле и уједначеност концентрација (хомогеност), што се исказује ма-

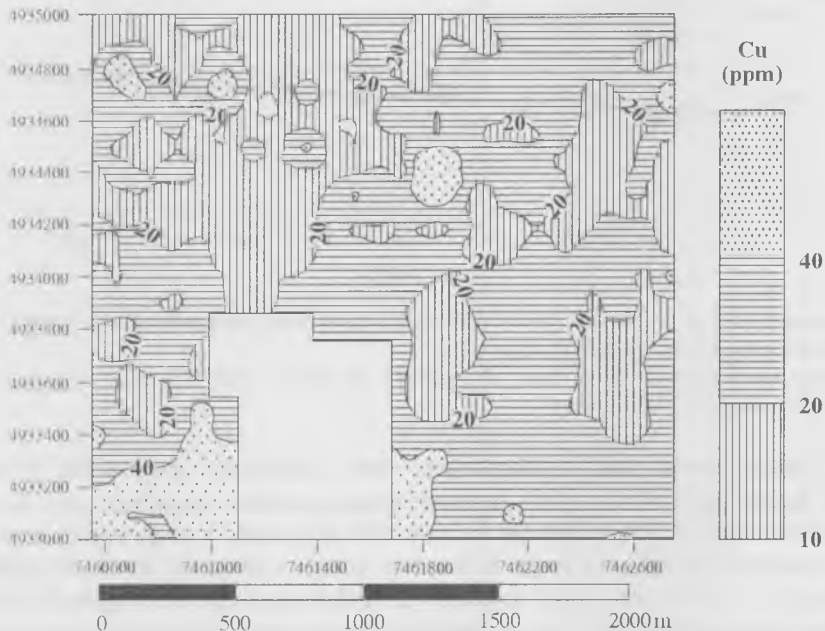
лом коваријансом са растојањем. Јасно је, да насумични ефекат расте са порастом садржаја субпопулације секундарних минерала у тоталној популацији, што је приказано на табели 2.

Табела 2. Поређење насумичног ефекта са садржајем (А) секундарних субпопулација (SS) у тоталним популацијама (TP).  $r$  је коефицијент корелације

Table 2. Correlation between random effect and secondary subpopulations (SS) contents (A) in total populations (TP) of elements.  $r$  is the coefficient of correlation

	Co/C	A (%)
Pb (TP)	0,4	31
Zn (TP)	1,0	78
Cu (TP)	2,0	93
Pb (SS)	2,4	100
$r = 0,92$		

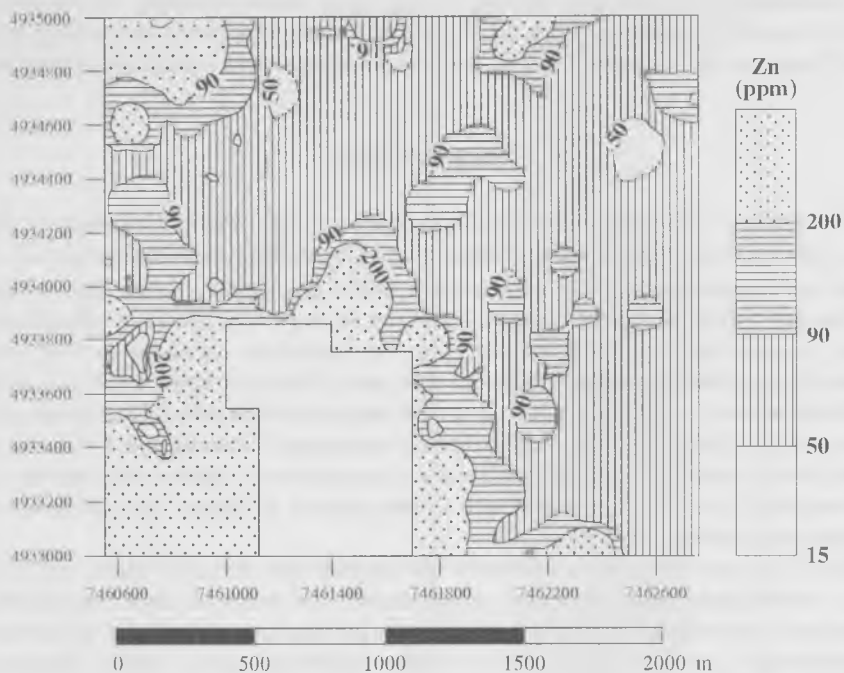
Слика о просторној геостатистичкој расподели сагласна је, дакле, са статистичким параметрима популација олова, цинка и бабра. На основу вариограма нацртани су методом криговања карте контурне расподеле концентрација три елемента. Приказани су на сл. 9, 10 и 11. Бела површина је неузорковано подручје. На свим картама у југозападном делу запажа се подручје највише концентрације. Она се генерално смањује у правцу севера и североистока.



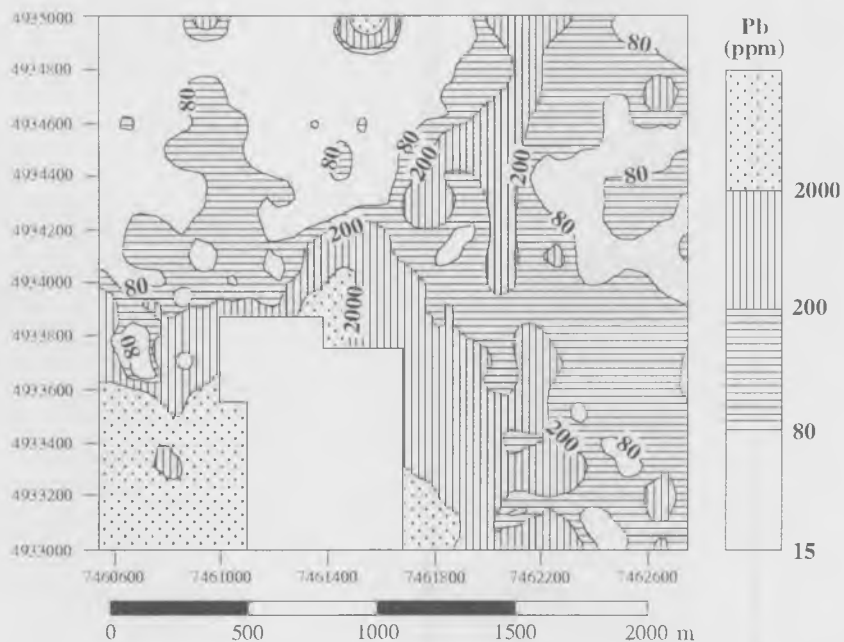
Сл. 9. Контурна карта садржаја бабра у кори распадања лежишта Бабе.

Fig. 9. Contour map of cooper content in the Weathering Zone of Babe ore deposit.

По монотоности расподеле на првом месту је бакар (сл. 9) затим цинк (сл. 10), док се код олова (сл. 11) већ запажају контрастне промене. На карти олова, која је



Сл. 10. Контурна карта садржаја цинка у кори распадања лежишта Бабе.  
 Fig. 10. Contour map of zinc content in the Weathering Zone of Babe ore deposit.



Сл. 11. Контурна карта садржаја олова у кори распадања лежишта Бабе.  
 Fig. 11. Contour map of lead content in the Weathering Zone of Babe ore deposit.

посебно интересантна, лепо се истиче тренд пада концентрације од богате зоне на југоистоку према северу и истоку. Мада знатно мање упадљив, он постоји и код цинка а код бакра се не запажа. Његово порекло може бити предмет даљих истраживања.

### ЗАКЉУЧАК

Истраживање структуре геохемијске популације открива границе субпопулација које могу указати на порекло елемената. Структура популација олова, цинка и бакра из коре распадања Pb–Zn лежишта Бабе разложена је на две компоненте, субпопулације истог елемента али различитог минералног састава. Њихов међусобни однос је квантитативни израз отпорности галенита, сфалерита и халкопирита према површинском распадању. Просторна варијабилност три елемента, процењена из семивариограма, сагласна је различитим миграционим способностима елемената из субпопулација секундарних и примарних минерала. Степен хомогености, изведен из статистичких параметара дистрибуција, сразмеран је односу насумичне и структурне компоненте у укупној варијанси олова, цинка и бакра, као регионализованих геолошких варијабли.

Мада су статистички и геостатистички параметри модела у врло доброј сагласности са теоријским предикцијама, примењени поступак је прва апроксимација и тражи даље усавршавање. Експериментално одређивање минералног састава узорака из критичних региона било би од велике користи, али су ниске концентрације велика сметња.

Гeол. ан. Балк. полуос. Ann. Géol. Penins. Balk.	62	287-304	Београд, децембар 1998 Belgrade, Decembre 1998
---	----	---------	---

UDC 55:519.2:553.068.4:553.44(497.11) Original scientific paper

## THE GEOSTATISTICAL MODEL OF GALENA, SPHALERITE AND CHALCOPYRITE WEATHERING IN THE POLYMETALIC DEPOSIT BABE, KOSMAJ MOUNTAIN (SERBIA, YUGOSLAVIA)

by

Mihovil Logar\*, Biljana Zrnić\* and Dušan Sajić\*\*

The origin of the Pb, Zn and Cu distribution in the weathering zone of the polymetallic deposit Babe is from two population of minerals:

- a) secondary minerals, formed by the transformation of primary minerals during the weathering process,
- b) relics of primary minerals: galena, sphalerite and chalcopyrite.

The relationship between the distributions of these population suggest a model for galena sphalerite and chalcopyrite behavior in the weathering process.

**Key words:** geostatistic, weathering, galena, sphalerite, chalcopyrite, ore-deposit Babe, Kosmaj, Serbia, Yugoslavia.

### INTRODUCTION

The Pb, Zn deposit Babe is situated in the northern part of the Šumadija province (Serbia) and about 35 km south from Belgrade. The ore bodies are dominantly of the vein-type and lenticular shape. The mineralization is of the stockwork-impregnation type. The ore is deposited into hydrothermally changed Upper Cretaceous flysch sediments (sandstone and silty limestone). Seldom, it appears within the contact zone between these rocks and quartz latite dykes or breccias of rhyolitic composition (ignimbrites). Prominent minerals are galena with remarkable silver content and sphalerite. In addition, chalcopyrite, arsenopyrite, tetrahedrite and the other minerals appear in a considerably lower concentration (Rakić 1962; Radulović 1987; Zrnić, 1997). Pyrite is always present as the most extent mineral in the deposit.

According to the mining potential, the Babe deposit is one of the most perspective spaces within the ore-bearing field Kosmaj for the polymetallic Pb, Zn, Cu, Ag ore dis-

\* University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology, Djušina 7, 11000 Belgrade.

\*\* Geoinstitute, Rovinjska 12, 11000 Belgrade.

coveries. Until now, a major part of the proved ore is found at the depth of 250–400 m from the surface.

During the geochemical prospecting in the Glavčine district, 427 samples were collected from the area of 4.5 km<sup>2</sup> using the rectangular network with the sample points distance of 100 m in the both directions (north–south and east–west). Because the area is covered with a thick humic soil, samples were taken from the Miocene and the other beds which lay above the Upper Cretaceous sediments at the depth of 0.5 m. Rarely, samples were taken from the primary halo where the rocks exposures appeared on the sampling points. There are 22 samples from the primary halo. They were excluded from the data analysis except in the general population review.

The concentrations of lead, zinc and copper were determined in the laboratory of Geoinstitute – Belgrade. The geostatistic data analysis was performed by using the software packages implemented on PC 486 such as: GEOEAS, STATISTICA, WINSURF and other available for data preparing and manipulation (Logar & Cvetković, 1991).

### THEORETICAL PREDICTIONS

Leaching of the elements from the primary minerals in the weathering zone occurs through the following processes: the oxidation of primary minerals into the sulfates, their subsequent dissolution, transportation by the water circulation and finally, the secondary precipitation. These processes, naturally, are synchronized by the parent rock weathering. The first step can be expressed with the reactions presented at the Table 1. Although, the products of these reactions are not definitive, and depend of the water composition, the point is that the degree of the primary sulfides stability is proportional to the solubility of their sulfates.

It is obvious that the fine grains of minerals are more liable to the alteration than the coarse ones. During the process of alteration, the fine grained part of the primary sulfide population will be completely dissolved and removed. However, under the same conditions, the coarse grains will not be altered entirely, the central parts will remain as a relics.

Therefore, in the secondary dispersion halo of the Babe ore–deposit, Pb, Zn and Cu originated from two subpopulations: a) secondary minerals formed of the leached elements from the primary minerals: sphalerite, galena and chalcopyrite and b) of primary minerals relics.

The frequency distributions of these two subpopulations should have different statistical parameters:

1) The mean of the secondary subpopulation should be lower than the primary one, because the ions are able to migrate in a soluble form and can be easily removed by the water circulation in a wider geological environment.

2) For a similar reason the homogeneity of the secondary subpopulation must be higher than the primary subpopulation. Hence, the symmetrical distribution and a lower standard deviation would be expected.

3) As mentioned above, the primary subpopulation consists of a narrower grain–size range because the fine grains are dissolved. The distribution should be asymmetric.

4) The geostatistical theory consider regionalized variables as stationary or random (Perišić, 1980). The participation of these two components in the total population of regionalized variables in the geological space can be interpreted in the following way:

– Domination of the stationary part over the random one is expected for the subpopulation of primary minerals because of their low movability and low solubility. Therefore, the correlation between the geological variable and the distance need to be significant. Spatial distribution of variable can reflect the distribution in the primary halo if the migration of sediments in the secondary halo have been small enough.

– Prevalence of the random part means that the values of geological variable is uniform, without correlation with distance, and the connection with primary distribution in the parent rock should be lost. This type of distribution is expected for the elements from the secondary minerals subpopulation.

## RESULTS AND DISCUSSION

The histograms of frequency distribution of Pb, Zn and Cu are shown in the Fig. 1. It is obvious that concentrations of the highest frequency for Pb and Zn are in the interval of 0 to 500 ppm and 10 to 40 ppm for Cu. The differences between the minimum and maximum values of concentration are scattered widely and that is reflected on the mean and produce the enormous standard deviation of these elements. That is markedly expressed for Pb, less for Zn and the least for Cu.

The relationship between two subpopulations of Pb, Zn and Cu is indicative for the degree of weathering of galena, sphalerite and chalcopyrite in the supergene zone of the Babe ore-deposit. To find this relationship it was necessary to resolve the total population of a particular element on two subpopulations. The first step was to find the concentration range of the symmetric subpopulation. Concentrations over 500 ppm of Pb and Zn and 150 ppm of Cu were rejected, because this region couldn't be considered as a part of a continual distribution. The number of samples in the total populations becomes slightly smaller as shown in Fig. 1.

The populations were divided into classes of 30 ppm for Pb and 10 ppm for Zn and Cu. Then, distributions of the total populations were fitted. The range of secondary subpopulations, having a symmetrical distribution, were estimated from the skewness (Wetherburn, 1961). Thus, the symmetrical form has parts (Fig. 2) of Pb total population between 15–110 ppm, Zn 15–100 ppm and Cu 10–30 ppm. The frequencies in these ranges are 200, 300 and 360 for the three elements respectively, indicating a different participation of the secondary subpopulations in the total populations. The Gauss distribution functions were fitted to these ranges. The lognormal function was fitted to the remaining concentration range, including residuals of the secondary subpopulations, as they are covered' by the primary subpopulation. The quality of fitting was estimated using usual *goodness of fit*,  $\chi^2$  procedure. The participation of secondary populations in the total population has been calculated from the areas ratio. The results are summarized in Figs. 3 to 6.

**Lead.** The results of fitting are presented in the Fig. 3. The *goodness of fit* of the lognormal function to the total population ( $0.01 < p < 0.05$ ) is acceptable for a geoche-

mical population. The sum of the secondary and the primary subpopulations is in a good agreement with the distribution of the total population ( $p > 99 \%$ ). Means of the two subpopulations are resolved enough and we can draw the conclusion that a concentration smaller than 60 ppm belongs to the secondary and greater than 105 ppm to the primary subpopulation. However, there is a range between 60 and 90 ppm where the two subpopulations can't be distinguished. The content of the secondary subpopulation is 31 % (Table in Fig. 6).

**Zinc.** The Gauss function fits very well ( $0.3 < p < 0.5$ ) the data enclosing 78 % of the total area (Fig. 4). Only 22 % of the total population left for the primary subpopulation. The 22 % residuals couldn't be fitted reliably, so the parameters of the primary subpopulation (if it exists) were not determined. The difference between the means of the total population and the secondary subpopulation (Table in Fig. 6) comes from the rare samples with a high Zn concentration. We can infer that according to the high solubility of  $ZnSO_4$ , the population of Zn almost originates from the secondary minerals.

**Copper.** As in the case of Zn the Gauss function (Fig. 5) fits the distribution of the Cu population ( $0.3 < p < 0.5$ ), including almost all of the area (93 %). The means of the total population and the secondary subpopulation differ slightly as can be seen in Fig. 6. The primary subpopulation, practically doesn't exist.

In Fig. 6, the distributions of secondary populations of Pb, Zn and Cu and their features, are presented. The contents of the secondary subpopulations is in the accordance with degree of galena, sphalerite and chalcopyrite alteration. It seems obvious that sphalerite and chalcopyrite have mainly disappeared. Only in the case of Pb the subpopulation of galena relics can be resolved and it is a dominant part (69 %) of the total population. This is in agreement with galena and anglesite insolubility.

The distributions shape of the secondary subpopulations (Fig. 6) is the consequence of the migration ability of the corresponding ions. As it depends on minerals solubility, it was predictable that the standard deviation of Pb distribution would have the highest value.

The Cu and Zn distributions have the sharp profiles, with the small standard deviation, indicating relatively high level of homogeneity. The sulfates of copper and zinc are soluble and, hence, they are spread by the water circulation and redeposited during dry climate period.

Since the ion's dispersion depends of many factors (climate, rock permeability...) it is necessary to emphasize that three minerals were suffered to the same set of actions during the same time. Presented results express the different resistance of galena, sphalerite and chalcopyrite under the same conditions.

## SPATIAL DISTRIBUTION OF LEAD, ZINC AND COPPER

Considering the distribution of three elements over two-dimensional space, the fundamental question is: Do the spatial distributions of Pb, Zn and Cu correspond to the conclusion drawn from the former statistical analysis? First, it is necessary to establish do lead, zinc and copper behave stationary. The relative semivariograms of three elements are presented at Fig. 7. They were calculated for the total population in two directions, north-south and east-west, with the step (h) of 100 m as the network was projected.



The best fitting of copper semivariogram is to linear regression:  $\gamma(h)=ah+b$ . The angle between regression line is  $13^\circ$  indicating a weak connection with distance. The variance has a constant growth with increasing distance. So, it is not possible to assess a finite value of variance. This leads to the conclusion that the random component is dominant in the copper distribution.

Semivariogram of zinc is of the spherical type. The curve asymptotically approaches the value of variance. Range is 600 m and the anisotropy is obvious. In the direction of north semivariogram fits to linear function, but in the east fits to the spherical function. The contribution of random component is moderate,  $C_0/C = 1$ .

In the case of lead, semivariogram is of the spherical type. The participation of the random component is low,  $C_0/C=0.4$ . Anisotropy is less distinctive than in the case of zinc. We can resolve the total lead population on two subpopulations and semivariograms calculate separately. Obtained results are shown on the Fig. 8. As determined before, Pb concentrations between 15 and 85 ppm are of the secondary sub-population. Because of high mobility these concentrations are plausible in the most part of the explored area. Hence, semivariogram is represented by the straight line nearly parallel to the x-axis, with a dominant random effect. Pb concentration between 100 ppm and 500 ppm, originates from galena relics, is represented by the spherical semivariogram with the range of 300 m. The random effect is low, so the variable is maintained as stationary.

The feature of secondary subpopulation is the high degree of dispersion. Consequently, the unification of concentrations appears (homogeneity), which is expressed by small covariance with the distance. It is clear that the random effect grows up with an increasing content of secondary minerals subpopulation in the total population as can be seen from the Table 2. Thus, spatial geostatistic distribution is in accordance with statistical parameters of lead, zinc and copper populations.

Using data from semivariograms and Kriging method, the contour maps of three element concentrations were plotted (Figs. 9, 10 and 11). White areas on the maps represent the areas where the sampling was not performed. On all maps, a concentration maximum in the south-west part is noticeable. Generally, the concentration decreases in the north and north-east direction. On the scale of concentration monotony, the first place belongs to copper, second to zinc, while in the case of lead (Fig. 11) a contrast variation can be observed. The contour map of lead concentration expresses a trend of decreasing concentration from the rich territory on the south-east toward north and east. This trend is not recognizable on the maps of copper and zinc. Its origin could be the subject of a further investigation.

## CONCLUSION

The investigation of the structure of the geochemical population reveals the limits of the subpopulation which can indicate the origin of the elements. The structure of the particular Pb, Zn and Cu populations from the weathering zone of the Pb-Zn Babe ore-deposit, were resolved to two components, subpopulations of the same element, but of distinctive origin. The relationship between them is a quantitative parameter of galena, sphalerite and chalcopyrite resistance within the weathering zone.

The spatial fluctuation of three elements concentrations estimated from semivariograms is in the accordance with a different movability between secondary and primary mineral subpopulations. Degree of homogeneity, derived from the statistical parameters of distributions, is proportional to the relationship between random and structural part in the total variance of particular element.

In spite of a good agreement with theoretical predictions, the model is the first approximation which needs further improvement. Experimental determination of mineral's concentrations would be of great importance, but as they are low, the analysis becomes extremely cumbersome.

*Translated by the authors*

### ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

- Dobrovolsky V. V., 1969: Geography and paleogeography of weathering crust in the USSR.– "Mysl", 1–257, Moskva (In Russian).
- Logar M. & Cvetković Lj., 1991: Application of the QDF database system for ore minerals identification based on optical constants.– II Inter. Symp. Application of the mathematical methods and computers in geology, mining and metallurgy, 83–93, Beograd (In Serbian).
- Перишић М. (=Perišić). 1980: Примењена геостатика, књ. 1.– Руд. нист., 1–534, Београд.
- Radulović P., 1987: Polymetalic Pb–Zn deposit Babe–Kosmaj.– Radovi "Geoinstituta", 20, 115–127, Beograd (In Serbian).
- Rakić S., 1962: Klasifikacija genetskih tipova Pb–Zn ležišta tercijernog magmatizma Dinarida na osnovu karakteristika mineralnih parageneza.– Referati V savetovanja geologa Jugoslavije, 189–195.
- Weatherburn C. E., 1961: A first course in mathematical statistics.– Cambridge University Press, 1–277.
- Zrnčić B., 1997: Mineral paragenesis in the polymetalic Pb–Zn deposits of the ore field Kosmaj – Babe.– Doc. thesis, Faculty of Min. and Geol., 1–133, Belgrade (In Serbian, nepublikovano–unpublished).