

**INFORME DE PROYECTO DEL  
INSTITUTO DE GEOLOGIA ECONOMICA  
DE LA UNIVERSIDAD MAYOR  
DE SAN ANDRES DE BOLIVIA**

**No. 2**

**MARZO 1985**

**AGENCIA DE COOPERACION  
INTERNACIONAL DEL JAPON**

SDC

JR

86-038

国際協力事業団

受入  
月日 '86. 8. 22

702

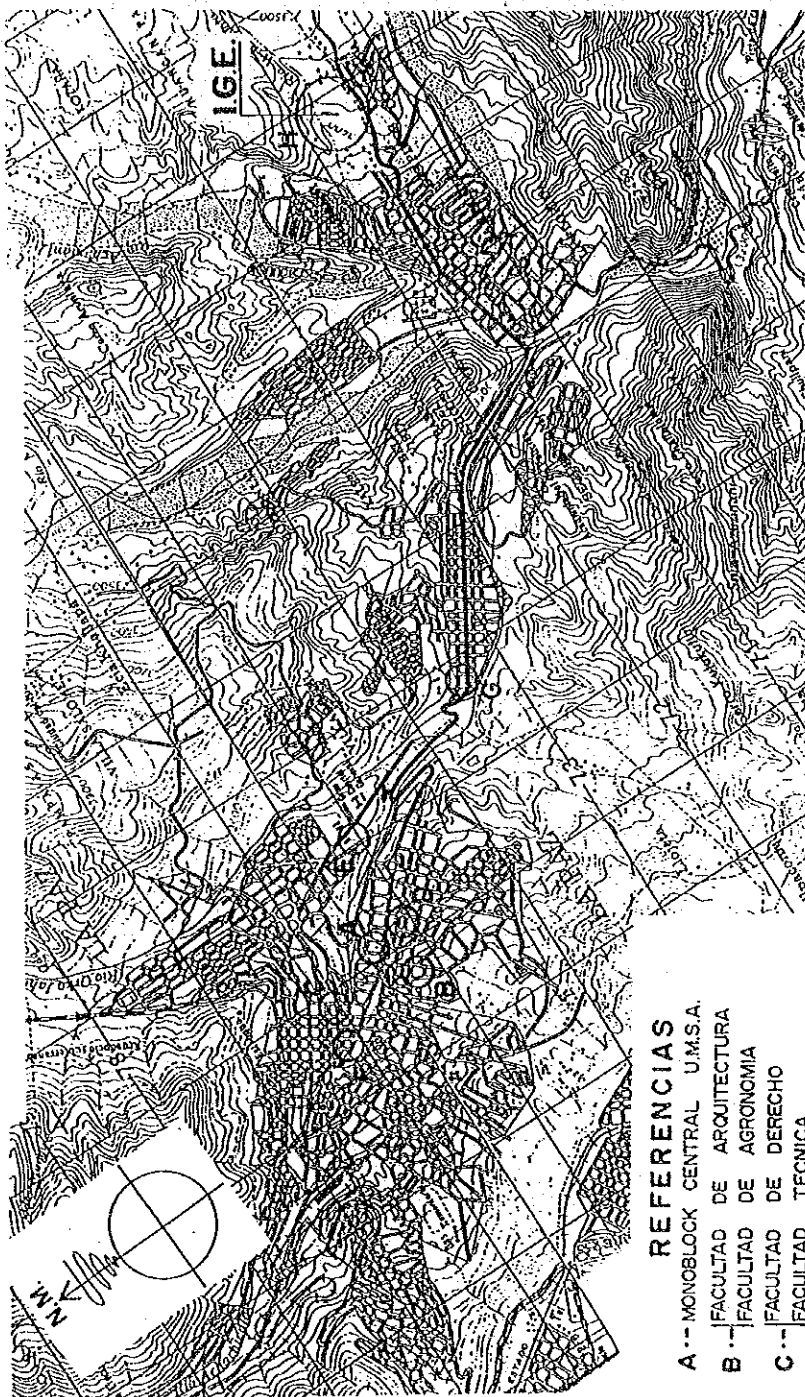
登録No. 15238

66-1

SDC



# PLANO DE LA CIUDAD DE LA PAZ



## REFERENCIAS

- A -- MONOBLOCK CENTRAL U.M.S.A.
- B -- FACULTAD DE ARQUITECTURA
- C -- FACULTAD DE AGRONOMIA
- C -- FACULTAD DE DERECHO
- C -- FACULTAD TECNICA
- D -- FACULTAD DE CIENCIAS GEOLOGICAS
- E -- PLANTA ADMINISTRATIVA U.M.S.A.
- F -- FACULTAD DE CIENCIAS DE LA SALUD
- F -- FACULTAD DE INGENIERIA
- G -- FACULTAD DE ARTES
- H -- CAMPUS UNIVERSITARIO COTA-COTA

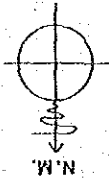
CAMPUS UNIVERSITARIO  
CENTRO DE INVESTIGACIONES GEOLOGICAS  
COTA-COTA CALLE 26  
TELEFONO 79-3392

JICA LIBRARY



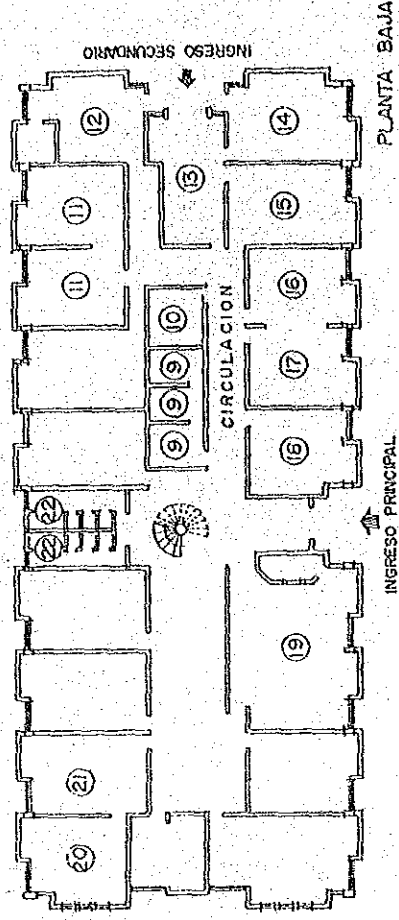
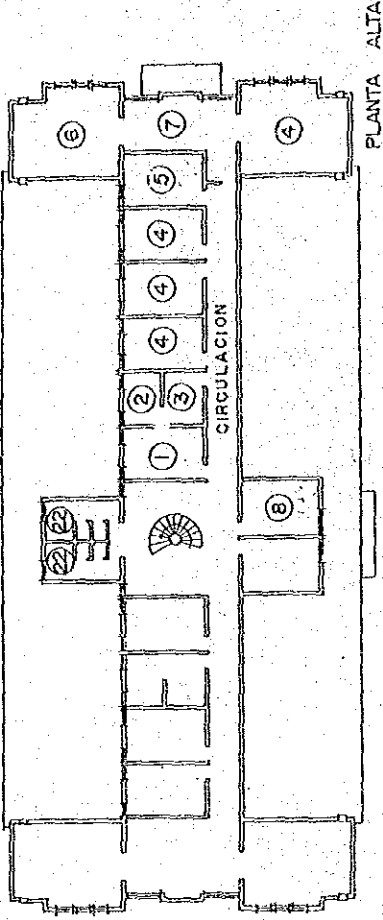
1054322[1]

# OFICINAS Y LABORATORIOS



## REFERENCIAS

- 1 - SECRETARIA
- 2 - JEATURA DE EXPERTOS
- 3 - DIRECCION I.G.E.
- 4 - OFICINAS DE EXPERTOS E INVESTIGADORES
- 5 - SALA DE FOTOCOPIAS
- 6 - BIBLIOTECA
- 7 - SALA DE DISEÑO Y DIBUJO
- 8 - SALA DE COMPUTACION
- 9 - LABORATORIO FOTOGRAFICO
- 10 - SALA DE BALANZAS
- 11 - LABORATORIO DE ANALISIS QUIMICO
- 12 - LABORATORIO PREPARACION DE MUESTRAS (CORTE Y PULIDO)
- 13 - DEPOSITO DE MUESTRAS
- 14 - RAYOS X FLUORESCENCIA
- 15 - RAYOS X
- 16 - LABORATORIO D.T.A. - D.T.G.
- 17 - LABORATORIO DE ESPECTROMETRIA
- 18 - DEPOSITO I.G.E.
- 19 - AUDITORIUM
- 20 - MICROSCOPIA
- 21 - MINERALOGIA E INCLUSIONES FLUIDAS
- 22 - BAÑOS



## INDICE GENERAL

### PARTE I

#### RESUMEN DE PROYECTO DEL INSTITUTO DE GEOLOGIA ECONOMICA

1. Esquema -----	1
2. Organizacion -----	2
3. Objetivos -----	7
4. Sistema del proyecto -----	9
5. Entrenamiento para investigacion -----	11
6. Facilidades de investigacion -----	14
7. Proyectos del Instituto de Geologia Economica	
Gestion 1984 -----	15

### PARTE II

#### INFORME DE INVESTIGACION

Application of the chemical potential diagrams	
Akira Yazawa -----	19
Minerales de plata de la veta "Don Mauricio" Mina Unificada Cerro Rico Potosi	
Orlando Sanjines, Asahiko Sugaki, Arashi Kitakaze -----	35
X-ray fluorescent analysis - Major elements of silicate rocks	
Masahiko Yamamoto, Reynaldo Sntivañez -----	58
Major element analysis of a Bolivian granite - Bolivian geochemical standard sample No. BG - 1	
Masahiko Yamamoto, Reynaldo Santivañez, Hugo Alarcon, Gary Beccar, Orlando Sanjines, Eduardo Soria -----	80

Clay minerals of some Bolivian ore deposits Shoji Higashi, Orlando Sanjines, Reynaldo Santivañez -----	92
Descripcion mineralogica de la ludlamita del yacimiento de Huanuni-Oruro, Bolivia Hugo Alarcón, Orlando Sanjines, Antonio Saavedra, Shoji Higashi -----	106
X-ray powder diffraction, DTA and TG data of the common alteration minerals from Bolivian ore deposits Shoji Higashi, Mario Blanco -----	118
Resultados preliminares sobre la mineralogia y paragenesis de la parte central del yacimiento de San Jose-Oruro, Bolivia Hugo Alarcon, Orlando Sanjines -----	134
Observations of Surface microtopographies for minute minerals by decoration method Morihiro Aoki -----	148
Statistics and data analysis in geology by John C. Davis - A manual and rewritten programs Masahiko Yamamoto -----	161
Mineralogia y paragenesis de la veta "D" section Itos Mina San Jose Oruro Orlando Sanjines, Freddy Saavedra -----	166
Petrologia del stock de Itos yacimiento de San Jose Antonio Saavedra, Gary Beccar -----	199
Microtectonica de la seccion "Itos" vetas "J" y "D" Mina San Jose Alberto Sanchez -----	242
Trabajos presentados en el Primer Coloquio del Instituto de Geologia Economica (abstracto) -----	256
K-Ar ages of mineralization at the Caracoles, Siglo xx, Colquechaca, Colavi, Huarí Huarí, Unificada, Tasna, Inocentes and Buena Vista mines in Bolivia. -----	270

## 1. E S Q U E M A

A solicitud de la Universidad Mayor de San Andrés en 1977, se inicia la cooperación técnica en el campo de la Geología Económica con el arribo de expertos japoneses y equipos a través de la Agencia de Cooperación Internacional del Japón (JICA).

En función de los resultados obtenidos en 1979 se formó el Instituto de Geología Económica como - unidad de la Universidad Mayor de San Andrés orientado fundamentalmente a la investigación genética de los yacimientos minerales de Bolivia.

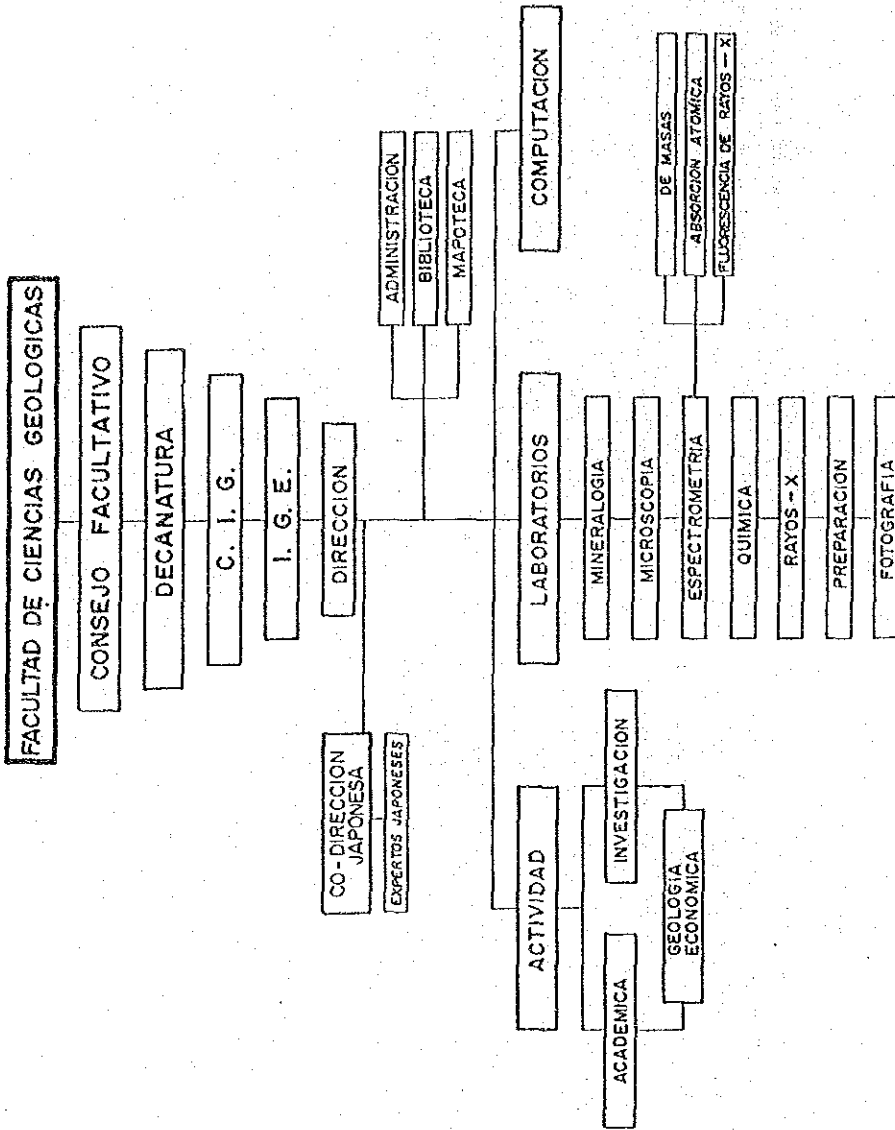
Debido al éxito alcanzado en las investigaciones de yacimientos mineros y luego de una larga negociación ante el Gobierno japonés, el 20 de Mayo de 1982 se insituye el proyecto de implementación del Instituto de Geología Económica según el acuerdo de cooperación técnica entre el Gobierno del Japón y el Gobierno de Bolivia, a través de la Agencia de Cooperación Técnica (JICA), con el propósito de continuar las investigaciones en el campo de la Geología Económica como base para la enseñanza, investigación y aplicación técnica a la industria minera del país.

Siendo Bolivia un país tradicionalmente minero desde la época colonial, sus principales reservas de minerales económicos están siendo agorados, lo que implica la urgente necesidad de obtener datos genéticos de los yacimientos como base para la complementación de estudios de prospección y exploración de nuevos depósitos en un futuro inmediato, con la aplicación de modernas técnicas inherentes a la Geología Económica.

Por otro lado las investigaciones facilitan la actividad docente de enseñanza especializada a estudiantes de la Universidad Mayor de San Andrés, profesionales y cursos de post-grado en un futuro inmediato.

Las relaciones profesionales entre investigadores del Instituto y técnicos estables en yacimientos mineros del país, permiten efectuar estudios conjuntos para su aplicación y uso actual de la información obtenida. El Instituto actualmente trabaja en esta forma con diferentes empresas de COMIBOL y otras.

2. ORGANIZACION





EXPERTOS JAPONESES

Dr. Shinpei Kano	Octubre 1982	-	Marzo 1984	Geología Económica-Jefe de Expertos
Dr. Masateru Nanbu	Noviembre 1982	-	Marzo 1983	Geología Económica
Dr. Setsuya Nakada	Octubre 1982	-	Octubre 1983	Petrología
Dr. Tadarō Mizota	Octubre 1982	-	Octubre 1983	Mineralogía
Dr. Asahiko Sugaki	Noviembre 1982	-	Diciembre 1982	Geología Económica
Dr. Ken-ichiro Hayashi	Marzo 1983	-	Agosto 1984	Geología Económica
Dr. Masahiko Yamamoto	Octubre 1983	-	Octubre 1984	Petrología
Dr. Shoji Higashi	Octubre 1983	-	Octubre 1984	Mineralogía
Dr. Fumitoshi Hirowatari	Noviembre 1983	-	Diciembre 1984	Geología Económica
Dr. Akira Yazawa	Marzo 1984	-	Abril 1984	Geología Económica
Dr. Morihiro Aoki	Marzo 1984	-	Marzo 1985	Geología Económica-Jefe de Expertos
Dr. Asahiko Sugaki	Julio 1984	-	Septiembre 1984	Geología Económica
Dr. Hirotoomo Ueno	Agosto 1984	-	Enero 1985	Geología Económica
Dr. Kazuo Yoshikawa	Octubre 1984	-	Octubre 1985	Mineralogía
Dr. Koji Minoura	Octubre 1984	-	Octubre 1985	Petrología
Dr. Seiji Sugiura	Noviembre 1984	-	Diciembre 1984	Mineralogía
Dr. Hiroshi Konno	Enero 1985	-	Mayo 1985	Geología Económica

EXPERTOS JAPONESES INDIVIDUALES (1977-1982)

Dr. Hirotoomo Ueno	Geología Económica
Dr. Nobutaka Shimada	Geología Económica
Dr. Munetomo Nedachi	Geología Económica
Dr. Isao Kusachi	Geología Económica
Dr. Masateru Nanbu	Geología Económica

INVESTIGADORES DE LA CONTRAPARTE BOLIVIANA

Ing. Orlando Sanjines V.

Universidad Mayor de San Andrés

Ingeniero Geólogo

Director del I.G.E. 1978 - 1982

Especialidad: Geología Económica

Profesor: Mineralogía-Cristalografía

Ing. Antonio Saavedra M.

Universidad Mayor de San Andrés

Ingeniero Geólogo

Decano de la Facultad de Ciencias Geológicas 1978 - 1982

Director del I.G.E. 1982 - 1983

Director de Estudios Facultad de Ciencias Geológicas 1984

Especialidad: Petrología - Mineralogía

Profesor: Petrología

Ing. Reynaldo Santivañez G.

Universidad Mayor de San Andrés

Ingeniero Geólogo

Director del I.G.E. 1983 - 1984

Becario del Japón 1984 - 1985

Especialidad: Petrografía

Profesor: Petrografía

Lic. Oscar Velarde V.  
Universidad Nacional de La Plata-Argentina  
Licenciado en Geología  
Investigador I.C.E. 1981  
Especialidad: Mineralogía  
Profesor : Mineralogía

Lic. Hugo Alarcón B.  
Universidad Federal de Río de Janeiro - Brasil  
Licenciado en Geología  
GEOBOL 1976 - 1984  
Director del I.C.E. 1985  
Especialidad: Minerografía - Mineralogía  
Profesor: Mineralogía Óptica

Lic. Gary Beccar M.  
Universidad Mayor de San Andrés  
Licenciado en Geología  
Investigador del I.C.E. 1982  
Especialidad: Petrología - Mineralogía  
Profesor : Petrología

Lic. Mario Blanco C.  
Universidad Mayor de San Andrés  
Licenciado en Geología  
Becario del Japon 1984 - 1985  
Especialidad: Geología de Minas  
Profesor : Geología estructural

Ing. Alberto Sanchez  
Universidad Mayor de San Andrés  
Ingeniero Geólogo  
Investigador del I.C.E. 1981  
Especialidad: Mineralogía  
Profesor : Petrografía

CONTRAPARTE BOLIVIANA BECADA AL JAPON

Dr. Luis Alberto Rodrigo	Octubre	1983	Inspección Universidades del Japon
Ing. Oscar Velarde	Octubre	1983 - Septiembre 1984	Universidad de Tohoku - Facultad de Ciencias.
Ing. Alberto Sanchez	Noviembre	1983 - Septiembre 1984	Universidad de Tohoku - Instituto de tratamiento de Minerales y Metalurgia
Lic. Pablo Ramos Sanchez	Agosto	1984	Inspección sistema universitario del Japon.
Ing. Reynaldo Santivañez	Octubre	1984 - Septiembre 1985	Universidad de Kyushu - Facultad de Ciencias.
Ing. Mario Blanco	Octubre	1984 - Septiembre 1985	Universidad de Tohoku - Facultad de Ciencias.
Ing. Orlando Sanjines	Octubre	1985 -	Universidad de Kyushu - Facultad de Ciencias.
Ing. Hugo Alarcon	Octubre	1985 -	Universidad de Tohoku - Facultad de Ciencias.

### 3. O B J E T I V O S

Los principales objetivos del Instituto son:

- 1) Enseñanza
- 2) Investigación
- 3) Asesoramiento
- 1) ENSEÑANZA

- a) Instrucción a estudiantes de la Facultad de Ciencias Geológicas, para preparar profesionales adecuadamente formados en el campo de la Geología Económica y ramas relacionadas.
- b) Preparar investigadores, que fortalezcan el sistema actual y que sean capaces de generar una dinámica científica en el campo de la Geología Económica.
- c) Imparte cursos de actualización para profesionales geólogos, que por su condición de trabajo no están al tanto de los avances científicos en el campo de la Geología Económica.
- d) Transmite, para la contraparte nacional a través de investigaciones y estudios conjuntos con los expertos japoneses, una reeducación en los métodos de investigación, así como cursos de post-grado en universidades del Japón.
- e) Implementa cursos de entrenamiento sobre el manejo y principio de equipos nuevos que se instalan en el Instituto.

#### 2) INVESTIGACION

- Definir e investigar las condiciones y características genéticas de los depósitos minerales de Bolivia, basados en trabajos de campo y laboratorio para conocimiento del origen de las soluciones mineralizantes.
- Determinar las condiciones físico-químicas de los iones metálicos que pudieron ser transportados.

- Estudiar los mejores lugares de deposición desde el punto de vista geológico.
  - Conocer las características y propiedades de las rocas y minerales metálicos que deben ser utilizados para la prospección.
- 3) ASESORAMIENTO Y OTROS
- a) Aplicar la Geología Económica y los métodos de prospección avanzados, a la exploración y explotación de yacimientos en nuestro país.
  - b) Realizar programas de investigación conjunta con otras Instituciones nacionales y privadas en yacimientos mineralógicos específicos del rubro de la industria minera.



4. SISTEMA DEL PROYECTO

CRONOGRAMA PARA 5 AÑOS

4-1. Expertos japoneses

Periodos largos (mes/12)

a) GEOLOGIA ECONOMICA

Incluye: Dep. Minerales, Génesis de Dep. minerales

b) MINERALOGIA

Incluye: Min. Opacos, Textura

c) PETROLOGIA

Incluye: Petrografía, Pet. Ignea, (alteración hidrotermal).

d) GEOLOGIA MINERA

Periodos cortos

e) PROFESORES VISITANTES

f) MISION

4-2. Programa de entrenamiento en el Japón

Periodos largos

a) GEOLOGIA ECONOMICA

b) MINERALOGIA

c) PETROLOGIA

Periodos cortos

a) GEOLOGIA ECONOMICA

b) MINERALOGIA

c) PETROLOGIA

	1982	1983	1984	1985	1986
a) GEOLOGIA ECONOMICA	—	—	—	—	—
b) MINERALOGIA	—	—	—	—	—
c) PETROLOGIA	—	—	—	—	—
d) GEOLOGIA MINERA	—	—	—	—	—
e) PROFESORES VISITANTES	—	—	—	—	—
f) MISION	—	—	—	—	—
a) GEOLOGIA ECONOMICA	—	—	—	—	—
b) MINERALOGIA	—	—	—	—	—
c) PETROLOGIA	—	—	—	—	—
a) GEOLOGIA ECONOMICA	—	—	—	—	—
b) MINERALOGIA	—	—	—	—	—
c) PETROLOGIA	—	—	—	—	—

4-3. Educación y entrenamiento (Post-Grado)

- a) MICROSCOPIA
- b) ANALISIS QUIMICOS VIA HUMEDA Y OTROS
- c) ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS-X
- d) FLUORESCENCIA, DTA. etc
- e) MICROSCOPIA
- f) MICROSCOPIO ELECTRONICO , INCLUSIONES FLUIDAS

1982	1983	1984	1985	1986
██████████	██████████	██████████	██████████	██████████
██████████	██████████	██████████	██████████	██████████
	██████████	██████████	██████████	██████████
	██████████	██████████	██████████	██████████
	██████████	██████████	██████████	██████████

4-4. Inspección

Durante el transcurso del convenio de implementación del Instituto de Geología Económica, se lleva a cabo el seguimiento de la ejecución del proyecto, los mismos que se efectúan periódicamente por misiones oficiales del Gobierno Japonés, para determinar y verificar que tanto los expertos, contraparte y equipos cumplen estrictamente con los objetivos trazados.

4-5. Equipos

La donación y provisión de equipos y materiales para el Instituto de Geología Económica se realiza en base a sus fines y objetivos, los mismos que comprenden instrumentos ópticos, Rayos X, espectrometría de masas, análisis térmico diferencial, repuestos, servicio , etc.

## 5. ENTRENAMIENTO PARA INVESTIGACION

### PLAN MAESTRO

El principal propósito y objetivo del Instituto es proveer entrenamiento teórico y práctico en el campo de la Geología Económica, así como ejecutar proyectos de investigación en el mencionado campo, especialmente sobre los mecanismos de la formación de los minerales, estudio de las condiciones de formación de los depósitos mineralógicos y la geoquímica de las soluciones mineralizantes, etc, en yacimientos bolivianos.

Los campos de investigación y entrenamiento son los siguientes métodos:

- a) Microscopía (Mineralogía y petrología)
  - Determinación de minerales y rocas por microscopía de polarización
  - Identificación de minerales de uena, observación de texturas y paragénesis de los minerales
- Medida de la reflectividad y microdureza.
- Determinación de la microtextura de los minerales.
- Determinación de las propiedades físicas.
- b) Rayos-X, Fluorescencia de Rayos-X (Mineralogía)
  - Identificación de minerales y determinación de las estructuras cristalinas mediante el uso Rayos-X, difracción y cámaras Guinier , Debye Scherrer y precisión.
  - Determinación de los elementos componentes de los minerales, por el uso de fluorescencia de Rayos-X
- c) Químicos
  - Análisis de rocas, para determinar su composición química
  - Determinación de la composición de los minerales formadores de rocas y minerales metálicos.
- d) Análisis térmicos y electromagnéticos
  - Identificación de minerales no metálicos por termogravimetría

- Medición de radio isotópico de azufre de los minerales y rocas por espectrometría de Masas
- e) Estudio de inclusiones fluidas
  - Estimación de las temperaturas de formación de los minerales en platina de calentamiento.
  - Determinación de la composición de los fluidos mineralizantes en platina de enfriamiento.

INVESTIGACIONES BASICAS EN YACIMIENTOS BOLIVIANOS

- a) Mapeo de campo en un área minera
  - Mapeo geológico regional de superficie e interior mina.
  - Muestreo de rocas y minerales
- b) Estudio de la relación entre la mineralización formada en depósitos minerales y la actividad ígnea.
  - Estudio de las actividades ígneas
  - Investigación de los cuerpos de rocas ígneas relacionadas con los depósitos.
  - Investigación de las etapas de la mineralización en el tiempo geológico
  - Secuencia y zonamiento de la mineralización
  - Estudio de las alteraciones hidrotermales de las rocas circundantes a la mineralización
- c) Paragénesis mineral de minerales de mena
  - Asociación mineralógica de las menas
  - Textura de los minerales y sus intercrecimientos
  - Condiciones de formación de los minerales
- d) Génesis de los depósitos de minerales
  - Determinación de las temperaturas de formación de los depósitos mineralógicos
  - Estimación de la presión total de formación y fugacidad de azufre y oxígeno de los depósitos mineralógicos.
  - Composición de la solución mineralizante.

- Mecanismos de formación de los yacimientos
  - Investigación del origen de los depósitos mineralógicos
- e) Métodos de prospección desde el punto de vista de la génesis de los depósitos mineralógicos.

6. FACILIDADES DE INVESTIGACION

El Instituto cuenta con los siguientes equipos que facilitan las investigaciones:

Rayos-X (3)

- Goniometro

- Cámara de Precisión

- Cámara Debye-Scherrer

Espectrometro de fluorescencia de Rayos-X

Espectrometro de masas

Analizador térmico diferencial

Analizador termogravimétrico diferencial

Espectrometro de Absorción atómica

Microscopio reflectométrico

Microdurómetro

Microscopios ópticos (6)

Espectrofotometro de absorción atómica

Espectrofotolorímetro

Separador magnético isodinámico

Laboratorio de química por vía húmeda

Laboratorio de preparación de muestras

Laboratorio fotográfico



7. PROYECTOS DEL INSTITUTO DE GEOLOGIA ECONOMICA - GESTION 1984

A GEOLOGIA ECONOMICA DEL YACIMIENTO SAN JOSE - OROURO

Continuando con las investigaciones en el yacimiento de San José, depósito polimetálico típico de los depósitos asociados a stocks intrusivos subvolcánicos, se desea obtener del mismo a través de las investigaciones realizadas en el campo de la Geología Económica las relaciones del mecanismo en el proceso ígneo y la mineralización.

Las rocas ígneas en este depósito se hallan fuertemente alteradas y estudios futuros permitirán efectuar un modelo genético del mismo en base a los siguientes estudios:

- 1.- Ocurrencia de las rocas ígneas que conforman el depósito
- 2.- Propiedades geoquímicas del stock
- 3.- Tipo de alteraciones y su significado en el rol de las soluciones mineralizantes
- 4.- Mineralogía y génesis de las menas.

B ESTUDIO INTEGRADO DEL INTRUSIVO DE ICHUCOTA

El Instituto de Geología Económica cuenta con equipos analíticos modernos para proceder con el análisis completo de rocas y minerales, los mismos que comprenden:

- 1.- Análisis químicos por vía húmeda
- 2.- Análisis químicos por absorción atómica
- 3.- Análisis químicos por Fluorescencia de Rayos-X

De acuerdo a los planes establecidos en las investigaciones realizadas en yacimientos mineros, se pretende obtener datos analíticos de rocas y minerales para establecer relaciones físico-químicas en los procesos genéticos.

- 1.- Confeccionar estándares de rocas asociadas a yacimientos mineralógicos
- 2.- Obtener datos analíticos de rocas y minerales que permitan establecer las relaciones genéticas entre las rocas y la mineralización.

### C ESTUDIO DE LOS DEPOSITOS DE ESTANO TIPO MANTO

El yacimiento de Colavi-Cañutillos según algunas investigaciones es considerado como un depósito del tipo estratiforme o sea de origen singenético contra otros que poseían el mismo de origen epigenético.

Investigaciones recientes, efectuadas por el método de espectrometría de masas para S y O en importantes depósitos del mundo de tipo interstratificados fueron definidos como de origen singenético.

Se sabe que en Bolivia existen dos épocas de mineralización de estaño (mesozoico y terciario). Si el depósito de Colavi tiene un origen singenético, determinaría otra época de mineralización, esto es Cretácico ya que se encuentra emplazado en estos sedimentos.

Por lo tanto el estudio y definición del depósito de Colavi es muy importantes no sólo desde el punto de vista geológico, sino también, como una base sólida para la exploración de otros yacimientos en áreas donde esten presentes estas rocas de edad cretácica.

La base de investigación de este proyecto esta dada en el estudio de isótopos de S de cuyos resultados se determinará el origen del azufre en la pirita asociada íntimamente con casiterita.

El azufre tiene cuatro isótopos estables estos son  $S^{32}$ ,  $S^{33}$ ,  $S^{34}$ ,  $S^{36}$ , todos estos existen en la naturaleza, de los cuales la relación de isótopos dominantes son  $S^{32}/S^{34}$ , lo que determina, en términos de transformación, un dato importante para determinar y definir la génesis de los depósitos de minerales.

De estos datos isotópicos, se considera y define el origen de las sulfosales, si estos son provenientes directamente de una fuente magmática, agua de mar, etc.

D ESTUDIO DE ALTERACIONES HIDROTHERMALES EN LOS YACIMIENTOS DE SAN JOSE Y HUANUNI

1.- Alteración de la roca encajonante del depósito de San José

2.- Minerales arcillosos y alteración hidrotermal del depósito de Huanuni

Los minerales arcillosos son comunmente productos de alteración asociados con los depósitos de minerales hidrotermales.

Las propiedades mineralógicas son consideradas como íntimamente relacionadas con la mineralización, así como las condiciones físico-químicas de las soluciones mineralizantes.

El objetivo principal de este proyecto es realizar estudios mineralógicos en minerales alterados de San José y Huanuni por ser los depósitos más importantes del distrito de Óruro que se caracterizan por la mineralización del sistema Pb-Zn-Sn-Ag y Sn respectivamente.

La relación entre los modos de ocurrencia y las propiedades, térmicas, químicas y de Rayos-X de los minerales de alteración nos determinan datos muy útiles como parámetros de comparación, comportamiento y correlación, o las diferencias asociadas a los procesos de mineralización entre estos dos depósitos.

Estos datos servirán también para determinar las diferentes zonas de alteración relacionadas con mineralización en sí y el magmatismo de la zona.



# APPLICATION OF CHEMICAL POTENTIAL DIAGRAMS

Akira YAZAWA

Research Institute of Mineral Dressing  
and Metallurgy (SENKEN), Tohoku University, Sendai, 980, Japan

## I Ion Equilibria in Dissolution-Precipitation Reaction.

### 1 Dissolution-Precipitation Reaction of Hydroxide.

In the equilibrium reaction of hydroxide,  $M(OH)_2$ , participating ion species are generally  $M^{2+}$ ,  $HMO_2^-$  and  $MO_2^{2-}$ . Citing such typical case, general procedure to evaluate ion equilibria will be first explained.

The total metal component concentration  $m_M$  is,

$$m_M = [M^{2+}] + [HMO_2^-] + [MO_2^{2-}] \quad (1)$$



$$K_{HMO_2^-} = \frac{[HMO_2^-] \cdot [H^+]^3}{[M^{2+}]} \quad (3)$$



$$K_{MO_2^{2-}} = \frac{[MO_2^{2-}] \cdot [H^+]}{[HMO_2^-]} \quad (5)$$

Shall we introduce  $pH$  and  $pK$  defined as follows:

$$pH = -\log [H^+], \quad pK = -\log K \quad (6)$$

Thus,

$$[HMO_2^-] = 10^{3 pH - pK_{HMO_2^-}} \cdot [M^{2+}] \quad (7)$$

$$[MO_2^{2-}] = 10^{4 pH - pK_{HMO_2^-} - pK_{MO_2^{2-}}} \cdot [M^{2+}] \quad (8)$$

Accordingly, eq. (1) can be expressed by one component concentration,  $[M^{2+}]$ ,

$$m_M = (1 + 10^{3 pH - pK_{HMO_2^-}} + 10^{4 pH - pK_{HMO_2^-} - pK_{MO_2^{2-}}}) [M^{2+}] \quad (9)$$

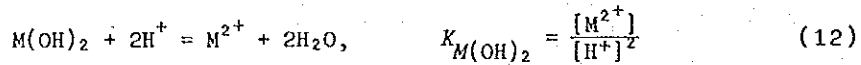
$$m_M = F_{M^{2+}} \cdot [M^{2+}] \quad (10)$$

Using  $F_{M^{2+}}$ , called total concentration coefficient, existence fractions of each component are :

$$\begin{aligned}
 N_{M^{2+}} &= \frac{1}{F_{M^{2+}}} \\
 N_{HMO_2^-} &= \frac{10^3 \cdot 10^{-pH-pK_{HMO_2^-}}}{F_{M^{2+}}} \\
 N_{MO_2^{2-}} &= \frac{10^4 \cdot 10^{-pH-pK_{HMO_2^-}-pK_{MO_2^{2-}}}}{F_{M^{2+}}}
 \end{aligned}
 \tag{11}$$

Predominant soluble components are evaluated from these equations as shown in Fig. 1 for Zn-H<sub>2</sub>O and As<sup>III</sup> - H<sub>2</sub>O systems under the condition where the existence of solid phase is negligible.

Except of extreme dilute solution, however, solid phases of hydroxide or oxide should be taken into account.



Combining this with eq. (10) ,

$$m_M = F_{M^{2+}} \cdot 10^{-2 \cdot pH - pK_{M(OH)_2}}
 \tag{13}$$

Thus, in the precipitation equilibrium of hydroxide, the total concentration of metal components in aqueous phase represents a definite value depending on pH. Fig. 2 shows such dissolution-precipitation equilibria for various metal hydroxide. In the lower pH region, increase in pH results

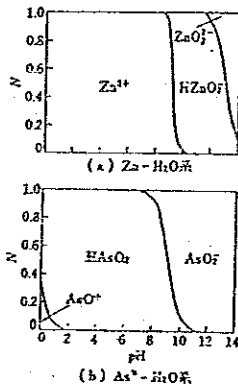


Fig. 1 Proportions of predominant species plotted against pH

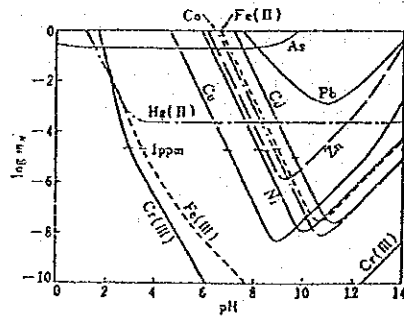


Fig. 2 Removal of various metallic ions by hydrolysis precipitation



in decrease in dissolved metal ion, on the other hand, redissolution is observed in the higher  $pH$  region with inverse tendency of  $pH$ .

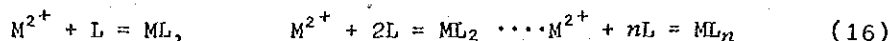
## 2 Effect of Complex Formation

Ion equilibria is markedly changed by the existence of some ligand such as  $CN^-$ ,  $NH_3$ ; When ligand  $L$  forms complex component  $ML_n$  in the  $M-H_2O$  system,

$$m_M = [M^{2+}] + [HMO_2^-] + [MO_2^{2-}] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n] \quad (14)$$

$$m_M = F_{M^{2+}} \cdot [M^{2+}] + \sum_1^n [ML_n] \quad (15)$$

Equilibrium relation between metal ion and ligand must be considered.



Equilibrium constants  $\beta_n$  for these reaction,

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M^{2+}] \cdot [L]^n} \quad (17)$$

Accordingly, eq. (15) can be changed,

$$m_M = (F_{M^{2+}} + \sum_1^n 10^{-p\beta_n} \cdot [L]^n) [M^{2+}] \quad (18)$$

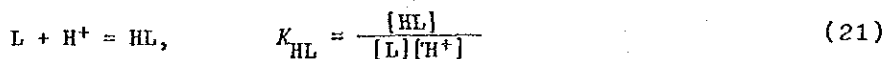
When hydroxide is precipitated,  $[M^{2+}]$  is defined by eq. (13),

$$m_M = (F_{M^{2+}} + \sum_1^n 10^{-p\beta_n} \cdot [L]^n) \cdot 10^{-2pH - pK_{s(OH)_2}} \quad (19)$$

On the other hand, total ligand concentration is,

$$[L_T] = [L] + [HL] + \sum_1^n n[ML_n] \quad (20)$$

Taking into account also following reaction,



Using the total concentration coefficient for ligand,  $F_L$ , following equation is derived from eq. (20)

$$-[L_T] + (F_L + 10^{-p\beta_1 - 2pH - pK_{s(OH)_2}}) [L]$$

$$+ \sum_{2}^{n} \cdot 10^{-p\beta_n - 2p\beta - pK_{M(OH)_2}} \cdot [L]^n = 0 \quad (22)$$

From this equation, soluble concentration of metal component  $m_M$  can be derived under existence of ligand. Fig. 3 shows an example of such result of calculation.

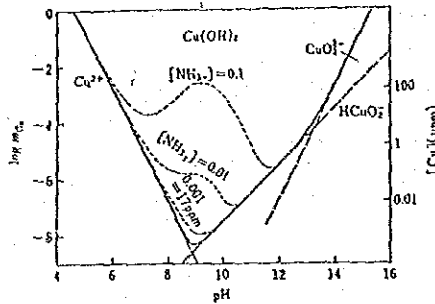


Fig. 3 Effect of pH or removability of copper in Cu-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O aqueous solution

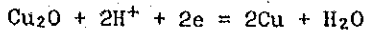
## II Potential-PH Diagram

As has been described in the various text books, in hydrometallurgical processes redox potential is used conveniently instead of free energy change. Moreover, most hydrometallurgical processes are influenced largely by pH value. Accordingly, useful knowledges are supplied by so called pH-potential diagram which was applied firstly for corrosion problems by Pourbaix. Using this figure we can grasp at a glance the equilibrium conditions in which each phase can exist stably.

Oxidation-reduction reaction in aqueous solution may be expressed in general as follows:



where, O and R are oxidant and reductant, respectively, and x, y, z, m and n are coefficients. In practical example,



Free energy change is expressed,

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \sum \ln a$$

$$\sum \ln a = -x \log a_o + y \log a_R + m \text{pH} \quad (24)$$

Moreover,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ \quad (25)$$

Thus, 
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \sum \ln a \quad (26)$$

Inserting  $T = 298$ ,  $R = 1.987$  and  $F = 23062$ ,

$$E = E^\circ + \frac{0.06}{n} (x \log a_o - y \log a_R - m \text{pH}) \quad (27)$$

or,

$$\frac{nE}{0.06} + \log K = x \log a_o - y \log a_R - m \text{pH} \quad (28)$$

Accordingly, when standard electrode potential  $E^\circ$  or equilibrium constant  $K$  is known, we can express the activity relations between O and R on the figure in which pH and potential  $E$  are taken as abscissa and ordinate, respectively.

For example, under 1 atm of  $\text{H}_2$  gas,

$$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2 \quad E = -0.06 \text{ pH} \quad (29)$$

Moreover, under 1 atm of  $\text{O}_2$  gas,

$$2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \quad E = 1.229 - 0.06 \text{ pH} \quad (30)$$

These relations are expressed in pH-potential diagram illustrated in Fig.4 with lines (1) and (2). In a thermodynamical sense, water may be stable only the range between lines (1) and (2).

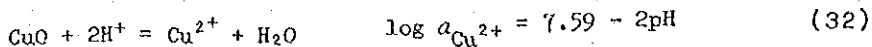
In the next place, shall we discuss about Cu- $\text{H}_2\text{O}$  system.

$$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu} \quad E = 0.34 + 0.03 \log a_{\text{Cu}^{2+}} \quad (31)$$

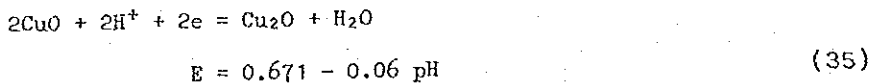
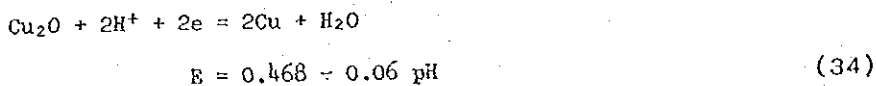
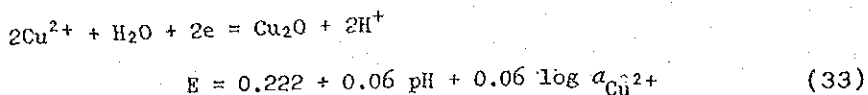
This is so called Nernst equation, being not related with  $\text{H}^+$ , so the line does not depend on pH as shown in Fig.4 with line (3). 0.34 corresponds to so called standard single electrode potential for copper when  $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$ .

Of course decreasing activity of copper result in decreasing E value. In the range above this line  $\text{Cu}^{2+}$  may be stable, while under this line metallic copper is stable phase.

In next,



The relation should be represented by parallel line with potential axis because e is not included in the reaction equation. The line for  $a_{\text{Cu}^{2+}} = 0.1$  is illustrated in Fig.4 with line (4). In the similar way,



These are illustrated with inclined lines because the equations contain both of  $\text{H}^+$  and e.

In summary, we can construct pH-potential diagram for Cu-H<sub>2</sub>O system as is shown in Fig. 4. As you can see, decreasing  $a_{\text{Cu}^{2+}}$  results in increasing range of stable for  $\text{Cu}^{2+}$ .

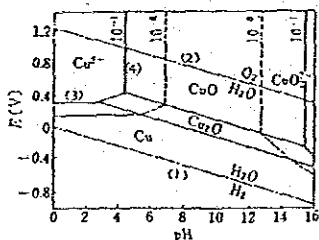


Fig.4 Potential-pH diagram for Cu-H<sub>2</sub>O system

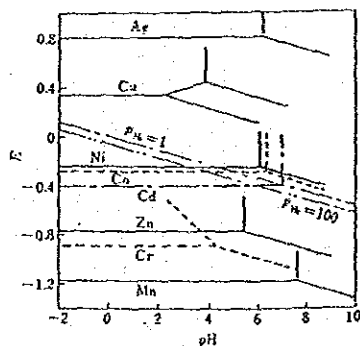


Fig. 5 Potential-pH diagram for explanation of metal extraction from aqueous solution

Fig. 5 shows the relation with eq. (29), hydrogen evolution line, and single electrode potentials for various metals. Based upon this figure, we can explain several problems of hydrometallurgical process. For example,

(1) Electrolysis of copper may be easy, this problem will be discussed in exercise problem.

(2) Electrolysis of nickel may be carried out in the pH range of 4-6.

(3) Electrolytic extraction of zinc can not be realized without the phenomena of hydrogen over voltage.

(4) Hydrogen reduction method expressed by following reaction may be possible theoretically from Cu to Cd in acidic solution.

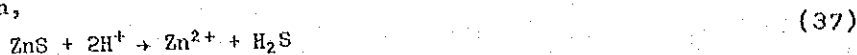


### III Special Diagrams between pH and Potential

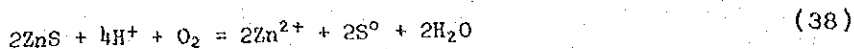
Although the basic explanations on pH-potential diagram were already given in the previous paragraph, some kinds of variation important in hydrometallurgy should be discussed.

Combined diagram of M-H<sub>2</sub>O systems is useful for understanding the hydrometallurgy of sulfide minerals. As the simple example, shall we discuss the construction of pH-potential diagram for Zn-S-H<sub>2</sub>O system. Simple pH-potential diagrams for Zn-H<sub>2</sub>O and S-H<sub>2</sub>O systems are first illustrated in Fig. 6 and 7, and fundamental data are given in the respective figure. In Fig. 6 the shift of equilibrium lines depending on ion activity is illustrated. Activities of the component of sulfur in aqueous solution, H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, are always taken as 0.1, because the solubility of H<sub>2</sub>S under 1 atm of gas is approximately 0.1 m.

Combining these two figures with other necessary data, potential-pH diagram for Zn-S-H<sub>2</sub>O system can be constructed as shown Fig. 8. The region of stable solid phase of ZnS is newly established. Judging from the figure, leaching reaction under lower potential will be realized by equation,



The dissolution of ZnS under high potential will require some oxidizing reagent, and the leaching reactions may be described as follows:



In the similar way, dissolution-precipitation equilibria in M-H<sub>2</sub>O system are generally changed markedly by the existence of a ligand such as NH<sub>3</sub>, Cl<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, etc. Defining the potential of ligand, we can construct the potential diagrams among E-pH-pL for explanation of equilibria in M-L-H<sub>2</sub>O system. As an example, Fig. 9 shows potential diagrams for Cu-Cl-H<sub>2</sub>O system in which the species of CuCl(s) and CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> are newly added to those described in Fig. 2.

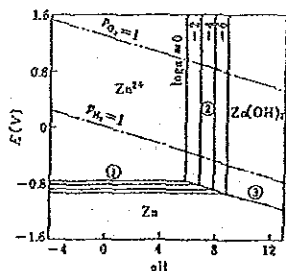


Fig. 6 Potential-pH diagram for Zn-H<sub>2</sub>O system

- ①  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}, \quad E = -0.761 + 0.0295 \log a_{\text{Zn}^{2+}}$
- ②  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn(OH)}_2 + 2\text{H}^+, \quad \text{pH} = 5.86 - \frac{1}{2} \log a_{\text{Zn}^{2+}}$
- ③  $\text{Zn(OH)}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}, \quad E = -0.0591 \text{pH} - 0.416$

Fig. 7 Potential-pH diagram for S-H<sub>2</sub>O (activity levels of dissolved species are 0.1)

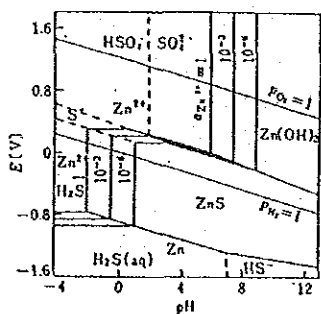
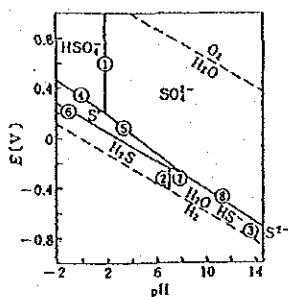
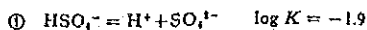
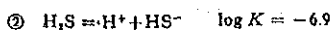


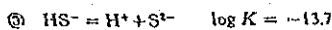
Fig. 8 Potential-pH diagram for Zn-S-H<sub>2</sub>O system (activity levels of dissolved sulfur species are 0.1)



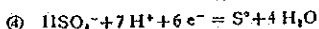
$$\text{pH} = 1.9 + \log \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{HSO}_4^-}}$$



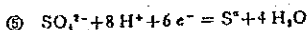
$$\text{pH} = 6.9 + \log \frac{a_{\text{HS}^-}}{a_{\text{H}_2\text{S}}}$$



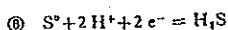
$$\text{pH} = 13.7 + \log \frac{a_{\text{S}^{2-}}}{a_{\text{HS}^-}}$$



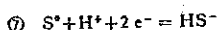
$$E = 0.339 - 0.0693 \text{ pH} + 0.0099 \log a_{\text{HSO}_4^-}$$



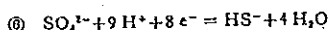
$$E = 0.357 - 0.079 \text{ pH} + 0.0099 \log a_{\text{SO}_4^{2-}}$$



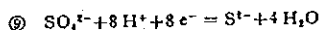
$$E = 0.142 - 0.0591 \text{ pH} - 0.0295 \log a_{\text{H}_2\text{S}}$$



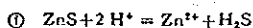
$$E = -0.065 - 0.0295 \text{ pH} - 0.0295 \log a_{\text{HS}^-}$$



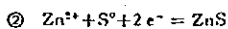
$$E = 0.252 - 0.0665 \text{ pH} + 0.0074 \log \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{HS}^-}}$$



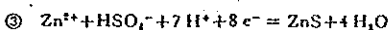
$$E = 0.148 - 0.0591 \text{ pH} - 0.0074 \log \frac{a_{\text{S}^{2-}}}{a_{\text{SO}_4^{2-}}}$$



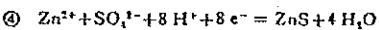
$$\text{pH} = -2.08 - \frac{1}{2} \log a_{\text{Zn}^{2+}} - \log a_{\text{H}_2\text{S}}$$



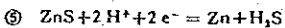
$$E = 0.265 + 0.0295 \log a_{\text{Zn}^{2+}}$$



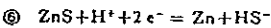
$$E = 0.32 - 0.0517 \text{ pH} + 0.0074 \log a_{\text{Zn}^{2+}} + 0.0074 \log a_{\text{HSO}_4^-}$$



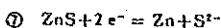
$$E = 0.334 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0074 \log a_{\text{Zn}^{2+}} + 0.0074 \log a_{\text{SO}_4^{2-}}$$



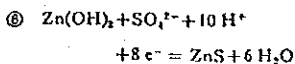
$$E = -0.88 - 0.0591 \text{ pH} - 0.0295 \log a_{\text{H}_2\text{S}}$$



$$E = -1.09 - 0.0295 \text{ pH} - 0.0295 \log a_{\text{HS}^-}$$



$$E = -1.50 - 0.0295 \log a_{\text{S}^{2-}}$$



$$E = 0.42 - 0.074 \text{ pH} + 0.0074 \log a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

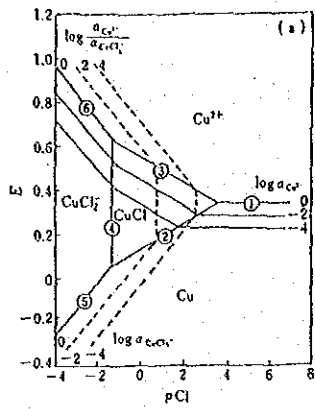
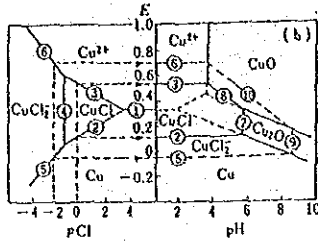


Fig. 9 Potential-pH pCl diagrams for Cu-Cl-H<sub>2</sub>O system



- ①  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$   $E = 0.345 + 0.0295 \log a_{\text{Cu}^{2+}}$
- ②  $\text{CuCl} + \text{e}^- = \text{Cu} + \text{Cl}^-$   $E = 0.124 + 0.0591 \text{pCl}$
- ③  $\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{e}^- = \text{CuCl}$   $E = 0.566 - 0.0591 \text{pCl} + 0.0591 \log a_{\text{Cu}^{2+}}$
- ④  $\text{CuCl} + \text{Cl}^- = \text{CuCl}_2^-$   $\log a_{\text{CuCl}_2^-} = -1.19 - \text{pCl}$
- ⑤  $\text{CuCl}_2^- + \text{e}^- = \text{Cu} + 2\text{Cl}^-$   $E = 0.194 + 0.1182 \text{pCl} + 0.0591 \log a_{\text{CuCl}_2^-}$
- ⑥  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{e}^- = \text{CuCl}_2^-$   $E = 0.495 - 0.1182 \text{pCl} + 0.0591 \log a_{\text{Cu}^{2+}}/a_{\text{CuCl}_2^-}$
- ⑦  $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+ = 2\text{CuCl} + \text{H}_2\text{O}$   $\text{pCl} = 5.82 - \text{pH}$
- ⑧  $\text{CuO} + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{CuCl} + \text{H}_2\text{O}$   $E = 1.016 - 0.1182 \text{pH} - 0.0591 \text{pCl}$
- ⑨  $\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{Cl}^- + 2\text{H}^+ = 2\text{CuCl}_2^- + \text{H}_2\text{O}$   $\log a_{\text{CuCl}_2^-} = 4.63 - 2 \text{pCl} - \text{pH}$
- ⑩  $\text{CuO} + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{CuCl}_2^- + \text{H}_2\text{O}$   $E = 0.944 - 0.1182 \text{pH} - 0.1182 \text{pCl} - 0.0591 \log a_{\text{CuCl}_2^-}$

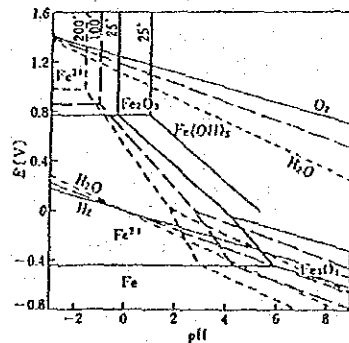


Fig. 10 Effect of temperature on potential-pH diagram for Fe-H<sub>2</sub>O system



Stereographical expression of E-pH-pCl diagram is rather difficult, but two dimensional diagrams of E-pCl and E-pH are useful enough to understand the equilibrium relations. Fig. 9 (a) shows the E-pCl diagram in which triangle CuCl(s) region surrounded by Cu, Cu<sup>2+</sup> and CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> is characteristic. Judging from this figure, it is suggested that Cu<sup>2+</sup> ion possible to be precipitated as CuCl under the existence of chlorine in medium level, and redissolution will be realized by addition of excess amount of chlorine ion. Similar relations are observed in Fig. 9 (b) in which the effect of chlorine ion addition on the E-pH diagram is illustrated under the conditions of pCl = 0 and pCl = -2. The region of stable precipitant of CuCl is shown in limits surrounded by (2), (7), (8), and (3) in the figure under pCl = 0, but disappear when pCl < -1.2. Under the condition of pCl = -2, CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> ion is predominant species in the region surrounded by (5), (9), (10) and (6).

In recent year, hydrometallurgy at elevated temperature above 100°C has become important. Potential-pH diagram for high temperature aqueous solution system can be also constructed using high temperature free energy data. Fig. 10 shows E-pH diagram for Fe-H<sub>2</sub>O system at 25°, 100° and 200°C. The equilibrium lines generally shift to lefthand with increasing temperature, and hence, precipitation of iron ions become easy, while, dissolution of iron oxides would be difficult at higher temperature.

It should be noticed that the dissociation constant of water for the reaction  $H_2O = H^+ + OH^-$  is different depending on temperature. For example,  $-\log K_w = pK_w = 14$  at 25°C,  $= 11.27$  at 200°C. Thus, the relation  $pH_{200} = 0.805 pH_{25}$  is derived for a given solution.

#### IV Potential Diagrams for Pyrometallurgy

Many kinds of potential diagrams are considered relating to the pyrometallurgical process, and several examples such as free energy-temperature diagram or t-c-p diagram are given in the text books.

As an example of the relation between phase diagram and potential diagram, Fig. 11 shows the temperature-composition diagram (a) and temperature-chemical potential diagram (b) for Fe-O system. As explained in text book, chemical potential of a given component *i* is generally expressed as  $\mu_i = RT \ln a_i = 4.575T \log a_i$ , and at a definite temperature  $\log a_i$

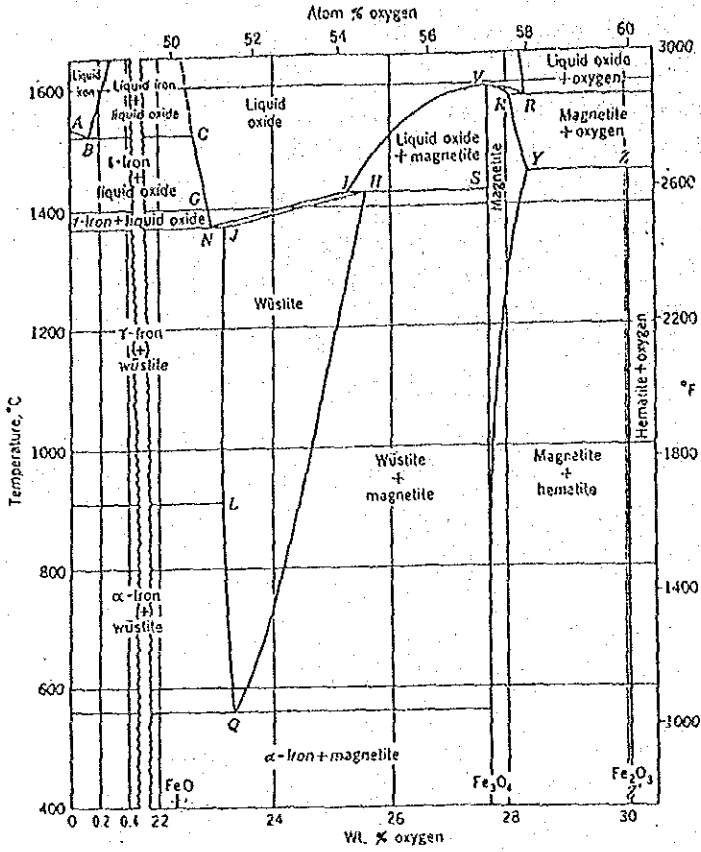


Fig. 11 Relation between composition-temperature and oxygen potential-temperature diagrams for Fe-O system

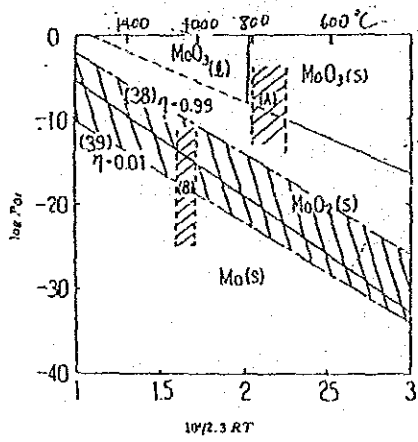


Fig. 12 Oxygen potential diagram for Mo-O system to explain hydrogen reduction of MoO (A) : 1st step reduction (B) : 2nd step

corresponds to chemical potential. For the reaction in metal-oxygen system,

$$2M + O_2 = 2MO, \quad \Delta G^\circ = A + BT = -RT \ln \frac{a_{MO}^2}{a_M^2 \cdot p_{O_2}} \quad (41)$$

if the activities of condensed phases are unity,

$$\Delta G^\circ = A + BT = RT \ln p_{O_2} = 4.575T \log p_{O_2} \quad (42)$$

$RT \ln p_{O_2}$  is so called oxygen potential and at a given temperature it is proportional to  $\log p_{O_2}$ . Moreover, the dependence of  $\log p_{O_2}$  on temperature is,

$$\log p_{O_2} = \frac{A}{4.575T} + \frac{B}{4.575} = \frac{\alpha}{T} + \beta \quad (43)$$

Thus, in Fig. 11 (b),  $\log p_{O_2}$  is plotted against  $\frac{1}{T}$ . The coexistence conditions of three condensed phases (nonvariant) are illustrated by marks of number, and are shown with horizontal lines in (a), while with each one point in (b). Stable range of a compound without solid solution is usually shown with a single vertical line in c-t diagram, such as  $Fe_2O_3$  in (a), while, with wide area in chemical potential diagram as shown in (b).

As another example of oxygen potential-temperature diagram, Fig. 12 shows the potential diagram for Mo-O system, which illustrates hydrogen reduction of molybdenum oxides. In the hydrogen reduction process, the availability of hydrogen,  $\eta$ , for the following reaction is defined,

$$MO + H_2 = M + H_2O, \quad \eta = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} + p_{H_2O}} \quad (44)$$

From, the free energy data for the dissociation of  $H_2O$ ,

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

$$\Delta G^\circ = -4.575T \log \frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2 \cdot p_{O_2}} = -117700 + 26.24T \quad (45)$$

Thus,

$$\log p_{O_2} = 5.74 - \frac{25730}{T} + 2 \log \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \quad (46)$$

Hence,

$$\eta = 0.99 \quad \log p_{O_2} = 9.73 - \frac{25730}{T} \quad (47)$$

$$\eta = 0.001 \quad \log p_{O_2} = 1.75 - \frac{25730}{T} \quad (48)$$

These two equations are also illustrated in Fig. 12 with dash-dot lines.

Judging from the inclinations of respective reactions in the figure, reduction of  $MoO_3$  will proceed as  $MoO_3 \rightarrow MoO_2 \rightarrow Mo$ , and the first step of  $MoO_3$  to  $MoO_2$  would be favorable thermodynamically at lower temperature; on the contrary, the second step of  $MoO_2$  to  $Mo$  would be advantageous at higher temperature. Moreover,  $MoO_3$  has a strong tendency to fuse and volatilize at higher temperature. Accordingly, a two-step hydrogen reduction method is applied in practice, that is,  $MoO_3$  is reduced at around  $700^\circ C$  with discard waste gas, and the resulting  $MoO_2$  is reduced at above  $1000^\circ C$  to metallic molybdenum with exhausting gas to be recycled.

To understand the thermodynamics of sulfide metallurgy, both chemical potentials of sulfur and oxygen must be taken into account. As a simple example, a sulfur-oxygen potential diagram for the Cu-S-O system is illustrated in Fig. 13 at a fixed temperature of  $680^\circ C$ . Such a  $\log p_{S_2} - \log p_{O_2}$  diagram is very useful to know the equilibrium relations among the condensed phases and the gaseous phase because of the following advantages.

(1) Stable regions and conditions of respective species can be grasped at a glance similar to the pH-potential diagram.

(2) Participating species are arranged in order of oxygen or sulfur potentials such as Cu,  $Cu_2O$ , CuO, CuO-CuSO<sub>4</sub>, and CuSO<sub>4</sub> in Fig. 13.

(3) Iso-pressure lines of  $SO_2$ ,  $SO_3$ , etc. are represented with inclined straight lines, and hence partial pressures of all important gas species can be easily evaluated at any arbitrary point in the figure.

(4) Thermodynamically valid equilibrium relations can be found from the figure, and a reasonable reaction process is predicted. For example, the chemical reaction  $Cu_2S + 2O_2 = 2CuO + SO_2$  can be written as an equilibrium equation and the equilibrium constant is possible to be derived, but judging from Fig. 13,  $Cu_2S$  cannot change directly into CuO.

(5) If necessary, partial pressure or activity represented by a condensed phase is possible to be illustrated in the diagram.

To construct such diagram, the knowledges of equilibrium constants derived from  $\Delta G^\circ$  are combined with those of phase relations and other equilibrium relations. Oxidation process of sulfide minerals is pursued in such potential diagram along the line of  $p_{\Sigma O} = 0.1$  or  $0.2$ , where  $p_{\Sigma O} = p_{SO_2} + p_{SO_3} + p_{O_2}$ , i.e., summation of gas species caused by oxygen in air.

Roasting process of copper sulfide at  $680^\circ\text{C}$  is understood from Fig. 13 along the line of  $p_{\Sigma O} = 0.1$ . At this temperature,  $\text{CuS}$  seems to be decomposed into  $\text{Cu}_2\text{S}$  easily, and oxidation of  $\text{Cu}_2\text{S}$  would proceed as follows:



The appearance of  $\text{Cu}$  or  $\text{CuO}$  may change delicately depending on the value of  $p_{\Sigma O}$ , but the possibility of existence of metal phase is characteristic in this system. Final product in the roaster under the existence of gaseous phase containing several per cent of  $\text{SO}_2$  and  $\text{O}_2$  would be  $\text{CuSO}_4$  at this temperature. So-called direct sulfatization,  $\text{CuS} \rightarrow \text{CuSO}_4$  or  $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4$ , is difficult to occur under normal pressure.

Similar diagram constructed at  $900^\circ\text{C}$  will be suggesting that metal phase increases stablesness, but final product in the roaster would be  $\text{CuO}$ .

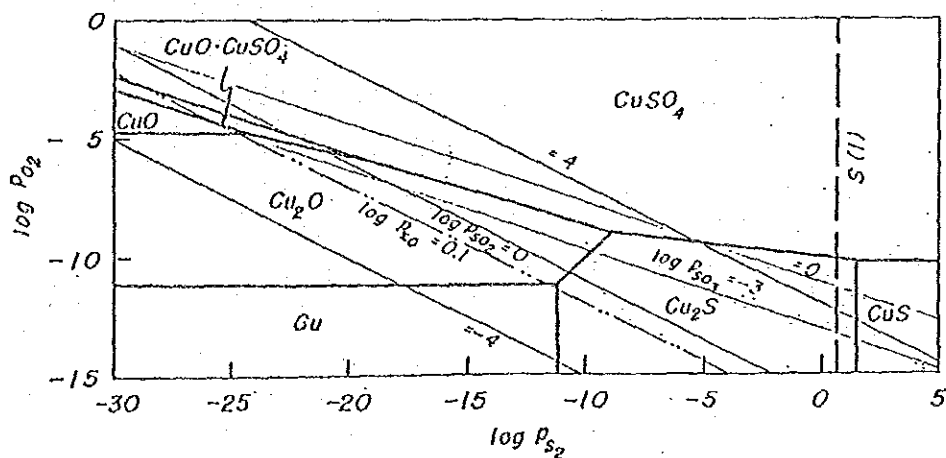


Fig. 13 Sulfur-oxygen potential diagram for Cu-S-O system at  $680^\circ\text{C}$

It should be noticed from the standpoint of user of such diagram that there might be some species not described in the figure. In the  $\log p_{S_2}$  -  $\log p_{O_2}$  diagram, for example, the existence of  $SO$ ,  $S$ ,  $S_4$ ,  $S_6$  or  $S_8$  must be considered depending on conditions, and as a matter of fact, the range of righthand from dash line, i. e., higher pressure range than  $\log p_{S_2} = 0.6$  atm, is meaning<sup>^</sup>less because of appearance of liquid sulfur phase.

As the similar representation to  $\log p_{S_2}$  -  $\log p_{O_2}$  diagram,  $\log p_{SO_2}$  -  $\log p_{O_2}$  diagram has been used by several researchers, and this style is especially convenient for understanding sulfatization process. In the general use for sulfide metallurgy, however, sulfur-oxygen potential diagram having  $\log p_{S_2}$  and  $\log p_{O_2}$  as both axes would be more useful.

As another example of potential diagram taking two chemical potentials as both axes, Fig. 14. shows  $\log p_{Cl_2}$  -  $\log p_{O_2}$  diagram for M-O-Cl system at 1000°K. Judging from the location of lines showing the change from oxide to chloride, it is suggested that the oxide of copper or zinc is easily chloridized even under oxidizing circumstances, while, reducing condition will be necessary for chloridizing iron oxide.

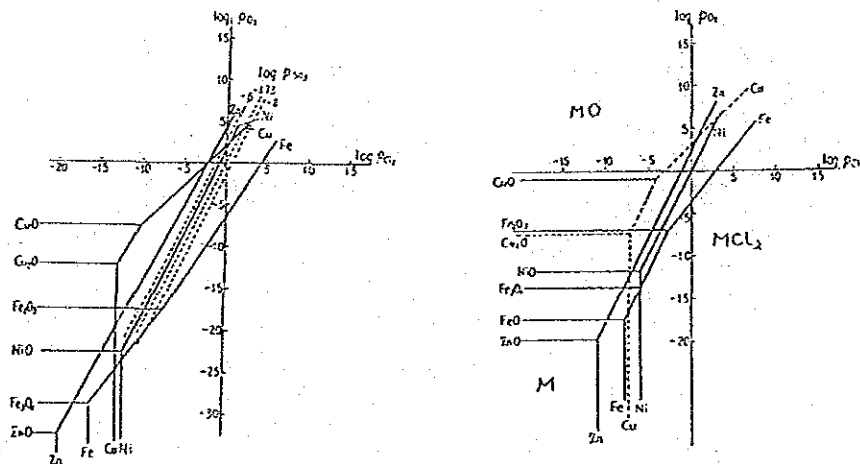


Fig.14 Potential diagrams for M-O-Cl system at 800 and 1200°K

MINERALES DE PLATA DE LA VETA " DON  
MAURICIO" MINA UNIFICADA CERRO RICO  
POTOSI

ORLANDO SANJINES\*  
ASAHIKO SUGAKI\*\*  
ARASHI KITAKAZE\*\*

\* Institute de Geologia Economica, UMSA, La Paz, Bolivia  
\*\* Universidad de Tohoku, Sendai, 980, Japon

## R E S U M E N

El Cerro Rico de Potosí es un símbolo de la ciudad de Potosí y a su vez fué la montaña más rica de Bolivia porque contenía inmensas cantidades de Plata y Estaño.

El contenido de plata de los minerales es de alto grado, se sabe que los valores varían entre 1.500 a 9.000 onzas por tonelada (4.25 a 23.4 % de Ag), por estudios anteriores se conoce más de 30 minerales de plata, principalmente las sulfosales. En el presente trabajo sobre la Veta Don Mauricio, se definieron la presencia de dos especies que no fueron identificadas anteriormente, estas son la fizielita y sulfoantimoniuro de plomo y plata del grupo de andorita y la semseyita, un sulfoantimoniuro de plomo se determinó la composición química, la estructura cristalina y sus parámetros cristalográficos. Así también se analizó el contenido de plata en la pirargirita, boulangerita y galena.

Esta yacimiento es hidrotermal del tipo relleno de fisura que ocurre en las pizarras ordovícicas y las dacitas piroclásticas miocénicas. Las vetas son de forma bandeada.

## A B S T R A C T

The Cerro Rico de Potosí is a symbol of Potosí city, and once was the most richest mountain of Bolivia due to its great silver and tin content.

The grade of silver in the bearing minerals is of high grade, it knows that these values vary between 1.500 to 9.000 Oz/Tn (4.25 to 23.5% Ag) For preceding studies it is know more than 30 silver bearing minerals mainly sulfosalts at Potosí mine. In the present study on "Don Mauricio" vein is defined the presence of two new species, whose presence were not described before, these are the FIZIELITE, a silver lead-bearing antimonium sulfide belonging to the andorite group, and the SEMSEYITE, a lead bearing antimonium sulfide chemical composition and crystallographic data has determined, also the silver content in the pirargyrite, boulangerite and galena was analyzed.

This ore deposits is polymetallic of hydrothermal fissure filling type occur in ordovician slate. and miocene dacitic pyroclastics. the ore veins form banding.



## I N D I C E

1.-	INTRODUCCION .....	38
2.-	GEOLOGIA .....	39
3.-	MINERALIZACION .....	40
4.-	DATOS MINERALOGICOS DE LOS MINERALES DE MENA. 45	
4.1	Casiterita .....	45
4.2	Fizielita .....	45
4.3	Pirargirita .....	48
4.4	Galena .....	49
4.5	Boulangerita .....	49
4.6	Semseyita .....	50
5.-	INCLUSIONES FLUIDAS .....	51
6.-	SECUENCIA PARAGENETICA .....	52
7.-	CONCLUSIONES .....	53
	AGRADECIMIENTOS .....	55
	BIBLIOGRAFIA .....	56

MINERALES DE PLATA DE LA VETA "DON MAURICIO"  
MINA UNIFICADA CERRO RICO, POTOSI

1.- INTRODUCCION

Cualquiera de los depósitos de estaño y estaño-plata, de la Cordillera Real en la parte Central y Sur, pueden ser definidos como ejemplo típico de minerales de deposición xenotermal producidos en un amplio rango de temperatura de alta a baja y poca profundidad.

El yacimiento del Cerro Rico de Potosí pertenece al denominado cinturón de estaño, el mismo que se extiende hasta el Suroeste de Bolivia, con una curvatura Norte-Sur a Nor-Oeste a Sur-Este, Ahlfeld (1946), con una longitud de 8.000 Kms. y un ancho de 100 a 130 Kms.

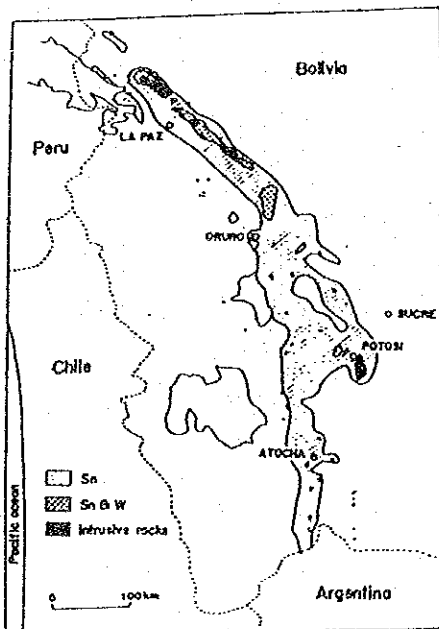


Fig. N° 1: Cinturón estañífero  
(Brockmann y Cabre 1979)

Los depósitos de esta zona son del tipo telescópico y consisten de varios tipos de minerales como la casiterita, wolframita, estannina, estibina, pirita, pirrotina, jamesonita, franckeita, etc. Se aduce que fueron formados por mineralización polimetálica, de soluciones hidrotermales originados por actividad ígnea ácida. El estaño y la plata son los principales metales recuperados en este depósito, pero también produce wolfram, plomo y zinc.

La mineralización está relacionada con la intrusión porfirítica terciaria del Mioceno tardío (13.6 m.a.) Grant et.al. (1979).



plegadas. Las formaciones miocénicas cubren a las ordovícicas en discordancia, consistente de conglomerado basal (Formación Pailaviri), toba dacítica y toba brechoide en orden ascendente las que corresponden a la serie Cerro Rico.

El stock dacítico del Cerro Rico intruye en las pizarras ordovícicas, las tobas dacíticas y las tobas brechoides de la serie Cerro Rico como se ve en la Fig. N° 2.

La roca encajonante principal es el stock porfido cuarzo. El stock intrusivo de Potosí cuya forma exterior es piramidal presenta una forma de embudo u hongo, decreciendo en sección de aproximadamente 1.500 m. en superficie a 100 m. en una profundidad de 550 ., el stock a esta profundidad cambia a dique, la roca contiene cuarzo de 3 a 5 mm de tamaño, ortoclasa y biotita en fenocristales de 0.5 a 1.0 mm pero se encuentran alteradas por efectos hidrotermales a sericita, caolinita y clorita, conservándose solamente el cuarzo, aunque la composición original del intrusivo esta enmascarada por una fuerte propilitización, sericitización, piritización y silicificación, la roca presenta un color gris a gris-blancuzco de forma maciva. Es difícil observar dacita fresca en interior mina debido a la intensa alteración hidrotermal, por observaciones microscópicas se determino que esta es dacita o cuarzo latita.

### 3.- MINERALIZACION

El depósito mineralógico de la mina del Cerro Rico de Potosí, esta compuesto de vetas hidrotermales que rellenan innumerables fisuras, desarrolladas en las pizarras ordovícicas, las dacitas tobaceas y la toba brechoide como también en el stock dacítico. Sin embargo, las vetas generalmente se desarrollan en el basamento ordovícico y el intrusivo dacítico, siendo menor en la toba dacítica y apenas en la toba brechoide de la formación Cerro Rico.

Las estructuras mineralizadas corren casi paralelas entre si, que corresponden a dos sistemas de fracturas, como es NNE-SSW ó en términos generales una dirección N-S y la otra con un rumbo NE-SW. En el nivel "0" ( Pailaviri) las vetas se desarrollan principalmente en la pizarra ordovícica y en la dacita alterada, rellorando fracturas de esfuerzos y fallas normales de pequeños desplazamientos, dentro éstas, las vetas tienden a tener una dirección NNE-SSW ó N-S en la formación ordovícica, pero unas cuantas que se presentan en el pipe dacítico el rumbo es NE-SW predominantemente.

Es posible que las facturas de direcciones NNE-SSW (N 15° - 30° E) ó N-S (N 0°-10° E ó W) hayan sido formadas por esfuerzos y por el contrario las de dirección NE-SW (N 40° - 50° E) por tensión.

Lo propio ocurre en el nivel-7, las vetas se dividen en dos sistemas, y la daci

ta intrusiva cambia su forma a dique.

El rumbo, buzamiento, longitud y ancho de algunas vetas observadas son dadas a continuación:

NIVEL	VEETA	RUMBO	BUZAMIENTO	LONGITUD (m)	ANCHO (m)
"0" (Pailarivi)	Bolivar 6	N 45° E	75° E	600	0.25
	Bolivar nueva	N 30° E	90°	200	0.10
	Bolivar 1	N 50° E	80° W	300	0.80
	Don Mauricio	N 20° E	80° W	700	0.20 - 0.50
	Exaltación	N 15-30° E	60°-80° W	300	1.50
" -7 "	Tajo Polo	N 15° W	80° W	500	1.00
	Don Mauricio	N S	80° W	200	0.30
	Exaltación	N 65° E	65° E	100	1.20

Estas vetas mineralizadas, generalmente de 10 a 15 cm., y algunas veces de 1.0 a 2.0 m. de ancho consisten de piritita, esfalerita, casiterita, arsenopiritita, calcopiritita, galena, marcasita, wurtzita y pequeñas cantidades de wolfranita, estannina, antimonita y algunos minerales de plata, etc. en íntima asociación con minerales de ganga como cuarzo, turmalina, alunita, caolinita, sericita, y siderita. Dentro de los anteriormente nombrados, los minerales esenciales son la piritita, esfalerita, casiterita, arsenopiritita, galena, cuarzo, alunita, caolinita y sericita.

#### MINERALOGIA DE LA MINA DEL CERRO RICO DE POTOSI

SULFUROS		SULFOSALES		OXIDOS Y OTROS	
Galena	PbS	Fizielita	$2PbS \cdot Ag_2S \cdot 3Sb_2S_3$	Casiterita	$SnO_2$
Esfalerita	ZnS	Senseita	$9PbS \cdot 4Sb_2S_3$	Wolfranita	$(Fe, Mn)WO_4$
Piritita	FeS	Pirargirita	$3Ag_2S \cdot Sb_2S_3$		
Calcopiritita	$CuFeS_2$	Andorita	$2PbS \cdot Ag_2S \cdot 3Sb_2S_3$		
Stannina	$Cu_2FeSnS_4$	Randohrita	$Pb_2AgSb_3S_7$	Cuarzo	$SiO_2$
Bismutinita	$Bi_2S_3$	Tetrahedrita	$(Cu, Ag, Zn, Fe)_{12}Sb_4S_{13}$	Alunita	$(K, Na)Al_3(OH)_6(SO_4)_2$
Estibina	$Sb_2S_3$	Bourmonita	$2PbS \cdot Cu_2S \cdot Sb_2S_3$	Yeso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Bornita	$Cu_5FeS_4$	Jamesonita	$4PbS \cdot FeS \cdot 3Sb_2S_3$	Siderita	$FeCO_3$

Las vetas por lo general muestran una estructura bandeada (Foto N° 1, A-D). En éste

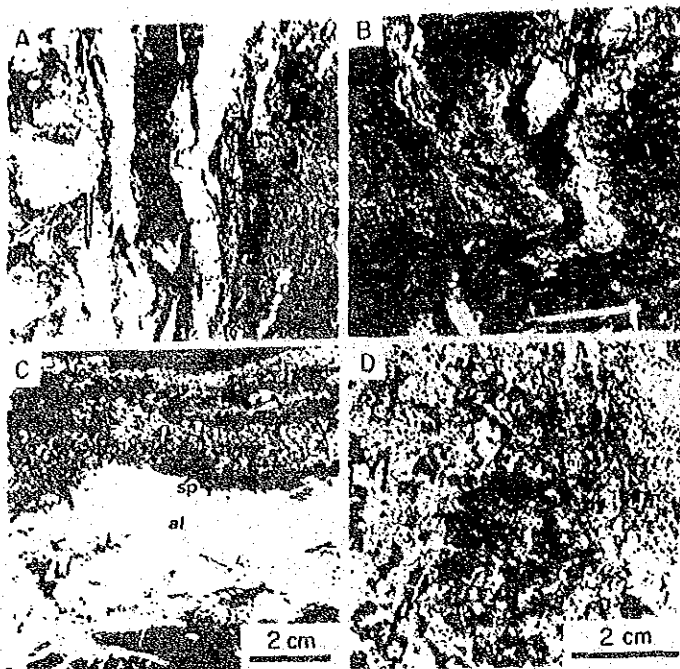


Foto N<sup>o</sup> 1 : Vetas y Menas minerales

- A.- Bandeamiento de pirita-esfalerita y casiterita, con las salvandas se nota la presencia de alunita
- B.- Pirita-esfalerita
- C.- Zonación de pirita (py) con esfalerita (sp) y casiterita con alunita (al).
- D.- Mena mineralizada de pirita (py) esfalerita, estannina.

caso la pirita y algunas veces la esfalerita con cuarzo, 5 a 20 cm. de ancho, comúnmente ocurre como bandas en ambos lados en la parte externa de la veta, mientras que la alunita, caolinita y algunas veces la sericita (5 -10 cm. de ancho) aparecen en la parte central de la zonación.

La casiterita se encuentra frecuentemente como delgadas bandas, 2 a 5 mm de ancho entre la pirita de la zona exterior y el cuarzo, alunita ó caolinita (zona central interna), también asociada intimamente con la pirita, esfalerita y cuarzo en la zona exterior. La casiterita bandeada con agregados de cristales euhedrales a subhedrales de 0.1 a 0.3 mm de tamaño, presentando reflejos de color amarillo a marrón y comúnmente maclados. Bajo el microscopio se ve que la casiterita esta asociada generalmente con la pirita, esfalerita y cuarzo, ocasionalmente con la calcopirita.

Granos gruesos de esfalerita de 0.2 a 3.0 mm presentan un intercrecimiento con los cristales de casiterita (Fot N<sup>o</sup> 2-A) también la casiterita aparece como fenocristales y agregados (1 a 10 micrones) con la esfalerita, estannina y arsenopirita, como se ve en la veta Don Mauricio (Foto N<sup>o</sup> -2-B). La estannina se presenta frecuentemente entre los contactos de cristales de casiterita y esfalerita. La wolfranita algunas veces ocurre como cristales planos euhedrales de 5 a 10 mm, asociada al cuarzo, pirita, calcopirita y estannina justo en la banda interior de la casiterita, su composición expresada en porcentaje molar de  $WO_4$  Mn, varia de 4.6 a 7.1%. Bismutinita se presenta ocasionalmente en la esfalerita asociada con casiterita. La alunita que se presenta en forma de vetillas, frecuentemente corta a la casiterita, pirita, esfalerita y cuarzo y el contacto entre éstos y la alunita es aprovechado para la formación de marcacita y wurtzita.

Los minerales que contienen plata como la fizeilita, pirargirita, tetrahedrita, semseyita, boulangierita, galena, etc, son encontrados en la veta Don Mauricio en el nivel "0". Estos se presentan en tamaño microscópico excepto la semseyita y la tetrahedrita.

La fizeilita bajo observación microscópica muestra macla polistética característica y ocurre en agregados de granos finos en tamaños de 10 a 15 micrones, en íntima asociación con la galena, pirargirita, esfalerita, semseyita, boulangierita y pirita (Foto N<sup>o</sup> 2-D).

La pirargirita aparece ocasionalmente como formas irregulares en tamaños de 10 micrones y menores a lo largo de los contactos entre galena y fizeilita. La tetrahedrita se encuentra relleno de los interespacios de los agregados de pirita asociados con esfalerita y calcopirita, también se presentan como cristales euhedrales de formas tetrahedrales de 1 a 5 mm. de tamaño, en drusas dentro las

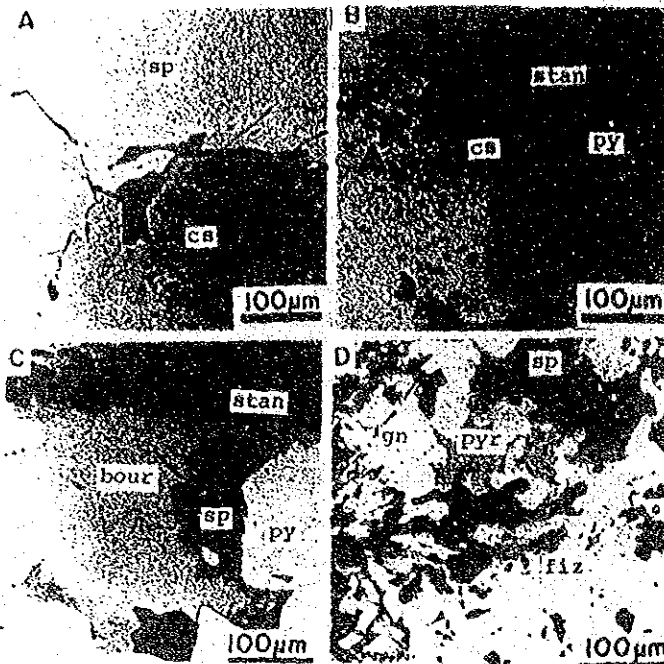


Foto N<sup>o</sup> 2 : Microfotografía de Menas

- A.- Casiterita Ideomórfica (cs) con granos gruesos de esfalerita (sp)
- B.- Granos finos de casiterita ideomórfica incluida en estannina (stan) y piritita (py)
- C.- Estannina (stan) asociada con piritita (py) esfalerita (sp) y bourmonita (bour).
- D.- Intima asociación de esfalerita (sp) galena (gn), pirargirita (pyr) y fizielita (fiz).



vetas. Microscópicamente se encuentra íntimamente asociada con estannina, boumonita, esfalerita, calcopirita y galena la cual está incrustada en los interespacios de los agregados de piritita, arsenopirita y cuarzo. En estas menas como ya se indicó, la estannina siempre se encuentra en íntima asociación con la piritita, calcopirita, boumonita, y casiterita (Foto N° 2-ByC). Gran cantidad de senseyita ocurre como mineral esencial en la veta Don Mauricio en el nivel "0", presentándose como agregados de cristales granulares de 2 a 4 mm de tamaño en íntima asociación con la piritita, esfalerita, galena, jamesonita, fizeilita y cuarzo, en observaciones microscópicas esta mena consistente de sulfosales no contiene casiterita.

Entre los minerales de ganga, la alunita y caolinita ocurren comúnmente en íntima asociación con los otros en la porción central de las vetas, pero algunas veces estos ocupan la parte exterior de las vetas (Bolivar 1), también aparecen como vetillas penetrando en la piritita y esfalerita. La sericita se presenta en asociación con la caolinita y alunita. Minerales carbonosos como la siderita, también aparece en forma de pequeñas vetillas de la última etapa de mineralización.

#### 4.- DATOS MINERALÓGICOS DE LOS MINERALES DE MENA

Investigaciones de los datos mineralógicos de la mena fueron llevados a cabo. Minerales que contienen estaño tales como casiterita, estannina y franckeita, minerales que contienen plata como fizeilita, andorita, randohrita, pirargirita, tetrahedrita que contiene plata y sulfoantimoniuros como la boulangerita, senseyita, zinckenita y jamesonita fueron analizadas.

Los análisis químicos de estos minerales fueron hechos con una microsonda (EPMA) según método descrito por Sugaki et.al. (1980,1981).

Datos de polvo por difracción de Rayos-X de algunos minerales fueron obtenidos por el método del polvo con las cámaras Guiner y de Precisión, usándose radiación de Cu K 1, los datos obtenidos son reportados a continuación.

##### 4.1 Casiterita

Se presenta en la Mina del Cerro Rico de Potosí, la composición varía de 95.7% a 97.6% wt de SnO<sub>2</sub> y 2.6% a 3.6% wt de Fe, como hierro total (4.3 a 6.0% Molar de FeO).

##### 4.2 Fizeilita

Se presenta en granos diminutos, en tamaños de 0.05 a 1.0 mm asociados con la senseyita, boulangerita, pirargirita, galena y esfalerita.

En estudio microscópico presenta pleocroísmo bajo, cambiando su color de gris amarillento a gris blanquesino con tintes amarillentos y una anisotropía bien

distintiva, pero estas propiedades ópticas son muy similares a las de la andorita y randohrita.

Los datos analíticos de la fizeilita de la Mina de Potosí, por microsonda son dados en la Tabla N<sup>o</sup> 1.

Tabla N<sup>o</sup> 1 Composición química de la fizeilita del Nivel "O", Veta Don Mauricio

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% Peso	Cu	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	Ag	0.2	0.1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.2	0.2
	Pb	51.9	52.0	52.4	51.5	51.1	52.6	51.4	52.4	51.3
	Sb	28.9	28.2	29.0	29.8	29.6	28.7	29.7	28.8	29.6
	S	18.4	18.5	18.3	18.3	18.4	18.3	19.4	18.3	18.6
	Total	99.4	98.9	100.1	100.0	99.5	100.0	100.1	99.8	99.8
% Atómico	Cu	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	Ag	0.2	0.1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.2	0.2
	Pb	23.6	23.6	23.7	23.3	23.1	23.8	23.1	23.8	23.0
	Sb	22.3	21.8	22.3	22.9	22.9	22.2	22.8	22.2	22.8
	S	54.0	54.5	53.5	53.4	53.7	53.6	53.5	53.7	54.0
% Molar	Cu <sub>2</sub> S	0.0	0.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	Ag <sub>2</sub> S	0.3	0.1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.6	0.2	0.5
	PbS	76.7	68.3	67.6	66.6	66.6	67.9	66.5	67.8	66.8
	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	31.1	31.5	31.8	32.8	32.8	31.5	32.7	31.7	32.8

Asimismo, la composición de la fizeilita se muestra en un diagrama ternario de PbS - (Cu,Ag)<sub>2</sub>S-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> de la Fig. N<sup>o</sup> 3, conjuntamente y con fines de relación y asociación con la andorita, randohrita y semseyita.

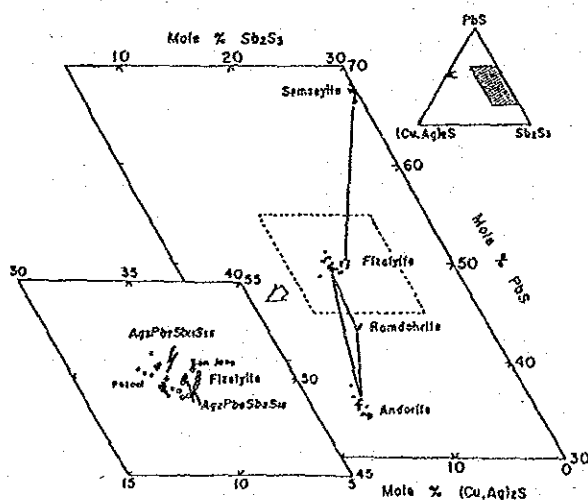


Fig. N<sup>o</sup> 3 : Composición de fizeilita de Potosí y San José en el Diagrama PbS-(Cu, Ag)<sub>2</sub>S-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Datos de polvo de fizeilita por Rayos-X obtenidos por la Cámara de Guinier están dados en la Tabla Nº 2.

(1)			(2)			(1)			(2)		
I	d(obs.)	hkl	I	d(obs.)	hkl	I	d(obs.)	hkl	I	d(obs.)	hkl
3	6.79	111	-	-	-	3	2.802	432	-	-	-
12	6.23	120	-	-	-	3	2.586	602	-	-	-
6	5.804	211	-	-	-	4	2.545	720	2	2.536	270
10	5.440	220	-	-	-	3	2.498	151	-	-	-
3	5.170	301	-	-	-	2	2.431	342	2	2.420	432
5	5.062	321	-	-	-	5	2.414	800	5	2.401	080
4	4.607	320	-	-	-	-	-	-	20	2.298	460
6	4.149	012	5	4.12	102	20	2.2911	712	15	2.290	712
2	4.082	321	-	-	-	-	-	-	5	2.284	181
3	3.991	230, 202	2	3.96	022	-	-	-	2	2.252	502
13	3.893	420	5	3.88	240	13	2.2380	632	-	-	-
45	3.820	212	30	3.79	122	30	2.1856	004	30	2.177	004
35	3.802	212	-	-	-	-	-	-	5	2.140	620
3	3.574	122	-	-	-	18	2.1301	352	15	2.127	532
15	3.497	312	45	3.47	132	15	2.1347	352	-	-	-
50	3.478	312	-	-	-	7	2.1152	740	-	-	-
100	3.332	520	100	3.32	250	20	2.0932	812	20	2.079	182
30	3.291	040	55	3.29	400	20	2.0815	812	-	-	-
12	3.242	140	5	3.24	410	2	2.0602	623	-	-	-
11	3.219	600	2	3.21	060	12	2.0401	642	8	2.041	542
4	3.178	322	5	3.16	232	7	2.0107	703	-	-	-
4	3.161	322	-	-	-	2	1.9569	460	8	1.996	640
4	3.098	032	5	3.11	420	-	-	-	5	1.949	503
30	3.052	132	25	3.05	312	11	1.9322	10,0,0	10	1.924	0,10,0
60	2.953	132	-	-	-	20	1.9087	560	20	1.906	650
55	2.943	232	55	2.939	322	14	1.8996	742	10	1.900	382
25	2.892	670	30	2.883	260	4	1.8744	362	-	-	-
35	2.797	332	30	2.782	332	5	1.8621	561	-	-	-
40	2.784	332	-	-	-	20	1.8479	813	-	-	-
2	2.662	303	-	-	-	25	1.8217	044	20	1.820	254
2	2.639	701	-	-	-	5	1.7973	940	-	-	-

(1) From Potosí mine,  $a=19.323$ ,  $b=13.163$ ,  $c=8.744$ ,  $\beta=90.40^\circ$ .  
 (2) From Kisbanya, Hungary,  $a=13.167$ ,  $b=19.246$ ,  $c=8.700$ .

Tabla Nº 2 : Datos de Rayos-X de Polvo de Fizeilita de la Mina de Potosí y Kisbanya.

La Tabla anterior nos muestra los datos de Rayos-X de la fizeilita de Potosí y su comparación con la de KISBANYA, Hungría (JCPDS; 23-753), también sus parámetros de su celda elemental fueron determinados por el método del cristal unitario y dados en la Tabla siguiente:

CRISTALOGRAFICOS DE LA FIZIELITA DE POTOSI

COMPOSICION	$(Cu_{0.06}, Ag_{3.02})_3 \cdot 08 Pb_{6.97} Sb_{10.77} S_{25.18}$	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$P2_1$ or $P2_1/m$	
Parametros de la celda	$a_0 =$	19.323 (2) Å
	$b_0 =$	13.163 (2) Å
	$c_0 =$	8.744 (1) Å
	=	90.40 (1)°
Densidad calculada	5.81 g/cm <sup>3</sup>	
Z	2	

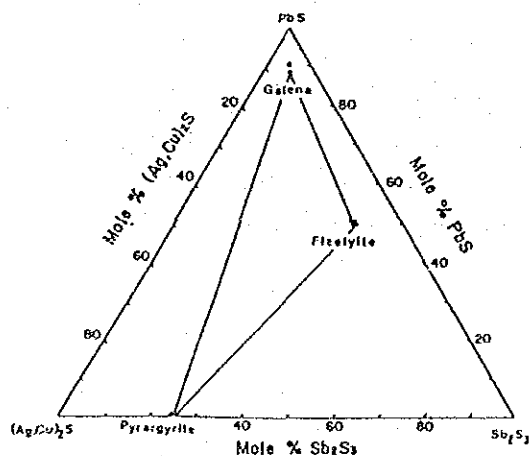
4.3 Pirargirita

Denominada también plata oscura de formas piramidales, en cristales agrupados de numerosas facetas y muy maclados intimamente asociada a la galena y la fizielita (Foto N° 2-D), su composición química es expresada en porcentaje en peso, atómico y molar. Se nota que esta casi corresponde exactamente a la fórmula estequiométrica de la pirargirita con 59.2% en peso de Ag como se aprecia en la Tabla, asimismo, los valores obtenidos fueron ploteados en el diagrama ternario del sistema  $PbS-(Ag,Cu)_2S-Sb_2S_3$ .

Datos analíticos de la Pirargirita  
Veta Don Maurico-Potosí

	1	2	
% PESO	Cu	0.0	0.0
	Ag	59.2	59.2
	Pb	0.0	0.0
	Sb	23.4	23.0
	S	17.4	17.7
	Total	100.0	99.9
% ATOMICO	Cu	0.0	0.0
	Ag	42.8	42.5
	Pb	0.0	0.0
	Sb	15.0	14.6
	S	42.3	42.8
% MOLAR	$Cu_2S$	0.0	0.0
	$Ag_2S$	74.1	74.4
	$PbS$	0.0	0.0
	$Sb_2S_3$	25.9	25.6

Composición de la galena-pirargirita-fizielita-Veta Don Maurico en el Diagrama  $PbS-(Ag,Cu)_2S-Sb_2S_3$



En secciones pulidas muestra una anisotropía fuerte de rojo traslucido con fuertes reflejos internos a gris de plomo.

#### 4.4 Galena

Se presenta en hábitos cúbicos y también como trisoctaedros, con un buen desarrollo de maclas, se encuentra como incrustación y rellenando los interespacios de los agregados de pirita, arsenopirita y cuarzo.

Por la relación e íntima asociación de la galena con los minerales de plata se efectuaron análisis para determinar su composición exacta y además determinar si ésta contine plata y ser considerada como galena argentífera, los valores de plata varían de 0.2 a 4.8 % en peso como se muestra en la siguiente tabla:

Datos analíticos de la galena-Veta Don Mauricio-Potosí

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% Peso	Cu	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.0	0.1	0.2	0.2
	Ag	0.2	0.5	0.7	0.5	3.0	4.7	4.3	4.7	3.6
	Pb	80.9	81.0	81.1	81.0	79.6	72.2	74.1	74.1	76.5
	Sb	4.4	4.5	4.2	4.8	4.3	7.1	5.9	5.6	4.8
	S	13.6	13.6	13.6	13.7	14.0	14.5	14.3	14.5	14.2
	Total	99.2	99.7	99.8	100.1	101.0	99.5	98.7	99.1	99.3
% Atómico	Cu	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.0	0.2	0.3	0.4
	Ag	0.2	0.5	0.8	0.5	3.1	4.8	4.5	4.8	3.8
	Pb	45.7	45.5	45.5	45.3	43.4	38.6	40.0	39.6	41.6
	Sb	4.2	4.3	4.0	4.6	4.0	6.5	5.4	5.1	4.4
	S	49.7	49.3	49.3	49.5	49.3	50.1	49.9	50.1	49.9
	% Molar	Cu <sub>2</sub> S	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.0	0.2	0.4
Ag <sub>2</sub> S		0.2	0.6	0.8	0.6	3.3	5.5	5.0	5.4	4.1
PbS		95.2	94.8	94.7	94.5	92.2	87.2	88.8	88.5	90.7
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		4.4	4.5	4.2	4.8	4.2	7.3	6.0	5.7	4.8
S										

Cabe hacer notar que los valores de Ag de las muestras 5 a 10 son muy altos y por lo tanto anómalos, es posible que estos contenidos no sean de Ag como solución sólida dentro la estructura molecular de la galena, y tenga diminutos cristales de minerales de plata, razón por la cual dan valores tan altos, por el contrario los valores de las muestras 1 a 4, contienen de 0.2 a 0.7% en peso corresponden a soluciones sólidas y las galenas son del tipo argnetífero.

#### 4.5 Boulangerita

Este sulfoantimoniuro de plomo se presenta en la veta como masas finamente graneadas a fibrilares, íntimamente asociada a la senseyita galena y fizielita. Según se aprecia en los datos analíticos éste mineral contiene Ag de 0.2 a 0.6% en peso. En sección pulida se presenta con un color blanco grisáceo con tono azulado, pleocroismo débil y una anisotropía visible.

Los valores de análisis son dados en la tabla siguiente:

Datos analíticos de la boulangerita-Veta Don Mauricio Potosí

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% peso	Cu	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	Ag	0.4	0.2	0.3	0.5	0.2	0.4	0.2	0.4	0.4
	Pb	55.3	55.0	55.3	55.8	55.8	55.4	54.8	56.0	56.4
	Sb	25.6	25.9	25.0	24.9	25.8	24.6	24.9	25.1	24.9
	S	18.9	18.8	18.7	18.7	18.5	18.7	18.8	18.4	18.5
	Total	100.3	100.0	99.3	100.0	100.4	99.2	98.8	100.0	100.0
% Atómico	Cu	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3
	Ag	0.3	0.2	0.3	0.4	0.2	0.4	0.2	0.4	0.3
	Pb	24.9	24.9	25.2	25.3	25.4	25.3	25.0	25.6	25.3
	Sb	19.6	19.9	19.4	19.2	20.0	19.1	19.3	19.5	19.3
	S	55.0	54.9	55.1	54.9	54.4	55.1	55.4	54.4	54.8
	% Molar	Cu <sub>2</sub> S	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Ag <sub>2</sub> S		0.5	0.2	0.4	0.6	0.2	0.5	0.3	0.5	0.5
PbS		71.2	71.1	71.9	71.9	71.4	72.1	71.8	71.8	72.0
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		29.1	28.5	27.7	27.3	28.1	27.2	27.8	27.4	27.0

La composición química se representa también en un diagrama ternario del sistema PbS-(Ag,Cu)<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

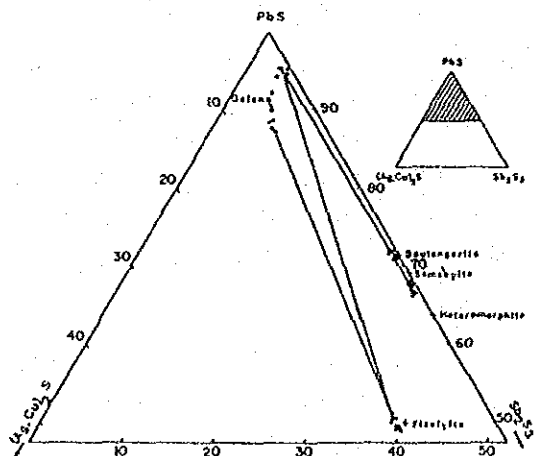
Como en el caso anterior este mineral contiene plata en solución sólida, se puede apreciar que la composición obtenida corresponde casi exactamente a la fórmula estequiométrica de la relación PbS-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

#### 4.6 Senseyita

Ocurre en la veta Don Mauricio en grandes cantidades como mineral esencial de la mena, se presenta como agregados de cristales granulares en tamaños de 2 a 4 mm, en íntima asociación con la pirita, esfalerita, galena, jamesonita, fizeilita y cuarzo.

En estudio microscópico presenta un color blanco con tono verdoso, con pleocroismo débil y anisotropía

Composición de la boulangerita-senseyita-fizeilita-galena. Veta Don Mauricio. Diagrama PbS-(Ag,Cu)<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>



debil.

Los datos analíticos son mostrados en la Tabla siguiente:

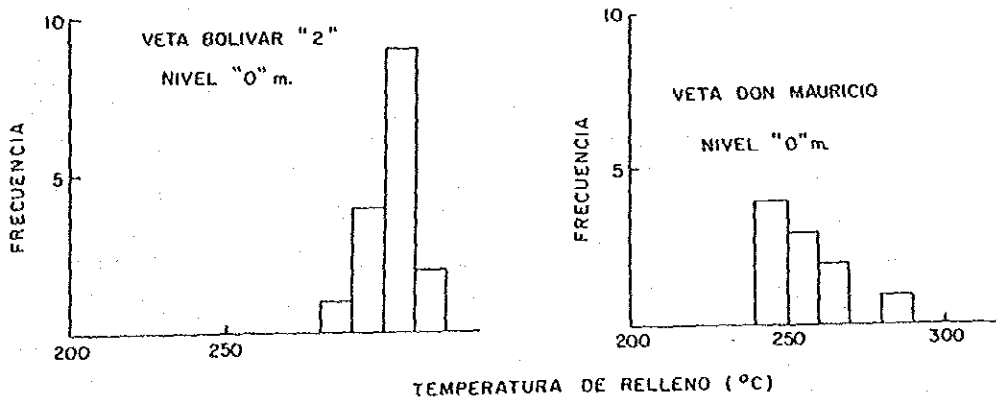
Datos analíticos de la senseyita-Veta Don Mauricio, Potosí

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% Peso	Cu	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	Ag	0.2	0.1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.2	0.2
	Pb	51.9	52.0	52.4	51.5	51.1	52.6	51.4	52.4	51.3
	Sb	28.9	28.2	29.0	29.8	29.6	28.7	29.7	28.8	29.6
	S	18.4	18.6	18.3	18.3	18.4	18.1	18.4	18.3	18.6
	Total	99.4	98.9	100.1	100.0	99.5	100.0	100.1	99.8	99.8
% Atómico	Cu	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	Ag	0.2	0.1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.2	0.2
	Pb	23.6	23.6	23.7	23.3	23.1	23.8	23.1	23.8	23.0
	Sb	22.3	21.8	22.3	22.9	22.8	22.1	22.8	22.2	22.6
	S	54.0	54.5	53.5	53.4	53.7	53.6	53.5	53.7	54.0
	% Molar	Cu <sub>2</sub> S	0.0	0.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Ag <sub>2</sub> S		0.3	0.1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.6	0.2	0.5
PbS		76.7	68.3	67.6	66.6	66.6	67.9	66.5	67.8	66.8
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		31.1	31.5	31.8	32.8	32.8	31.5	32.7	31.7	32.8

Como los minerales anteriores, la senseyita contiene también en su composición plata (0.1 a 0.5%) posiblemente como solución sólida.

### 5.- INCLUSIONES FLUIDAS

Inclusiones fluidas frecuentemente son observadas en cuarzo, esfalerita, y casiterita en las secciones delgadas en los estudios microscópicos. Las temperaturas de relleno de las inclusiones fluidas en cuarzo asociada con la casiterita de la veta Bolivar 2 y en cuarzo asociado a pirita y calcopirita de la veta Don Mauricio, en el nivel "0" fueron medidas en una platina de calentamiento (TH-600 LINKAM Co.) y los resultados obtenidos son mostrados en la Fig. N<sup>o</sup>

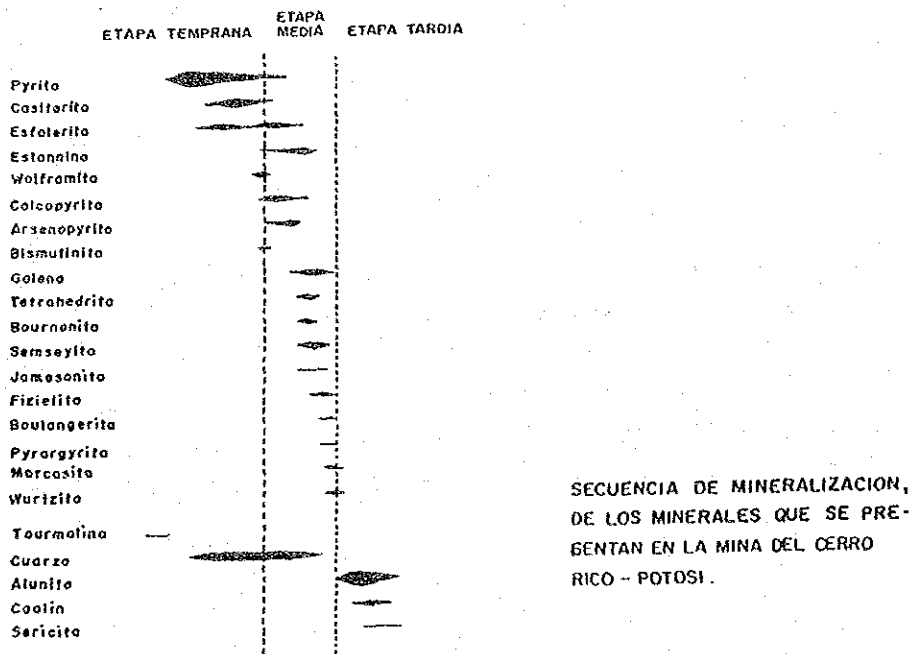


Los valores de la veta Bolivar 2 indican una temperatura mayor que los de la veta Don Mauricio.

También, se determinó la salinidad de las inclusiones líquidas de las temperaturas de congelamiento en las mismas muestras anteriores dando los siguientes resultados: Veta Bolivar 2, 13.0 a 13.3 % en peso equivalente de cloruro de sodio (NaCl) ; Veta Don Mauricio, 4.8 a 10.8% en peso equivalente de cloruro de sodio (NaCl).

#### 6.- SECUENCIA PARAGENETICA

Por los datos obtenidos de la ocurrencia, estructura, textura, asociación mineralógica, el arreglo de las vetas y la paragénesis mineralógica en las menas determinadas por estudios microscópicos, la secuencia de cristalización y formación generalizada de las menas y minerales de ganga de la mina del Cerro Rico de Potosí se muestra en la figura.



Como se indica en la figura, la tourmalina y algo de cuarzo fueron formados en una etapa primaria de la mineralización o también la pirita, y esfalerita cristalizaron principalmente en la primera etapa después de la tourmalina. La casiterita fue producida en la banda incrustada después de la pirita al término de la etapa primaria, asimismo, alguna casiterita ocurre conjuntamente con la pirita y esfalerita en la etapa primaria y la estannina en la etapa intermedia.

La wolframita ha sido formada relativamente en la etapa tardía en comparación con la mineralización principal de la casiterita.



En la etapa intermedia de mineralización como el cuarzo, estannina, galena, bismutina, calcopirita, arsenopirita con pirita y esfalerita fueron cristalizados, luego los sulfosales como la tetrahedrita, bourmonita, senseyita, jamesonita, pirargirita y fizielita también fueron producidos:

La alunita, caolinita y sercita que son los principales minerales de ganga fueron formados por mineralización en la etapa tardía.

## 7.- CONCLUSIONES

El yacimiento del Cerro Rico de Potosí es del tipo hidrotermal, el mismo que notablemente consiste de menor polimetálicos de casiterita, wolframita, estannina, pirita, arsenopirita, esfalerita, sulfosales como la jamesonita, fizielita, senseyita, pirargirita, andorita, etc.

Estos minerales muestran una zonación telescoping por la coexistencia y ocurrencia de minerales de alta y baja temperatura, lo que sugiere que las condiciones físicas y químicas de las soluciones ascendentes cambiaron abruptamente a poca profundidad cerca de la superficie.

Las vetas mineralizadas ocurren en formación ordovícicas y miocénicas y stock intrusivo en las anteriores. Las etapas de mineralización son consideradas anteriores a los stocks que tienen una edad de 13.3 - 13.8 m.a, Everden et.al. (1979) y 13.2 a 14.1 m.a, Grant et.al. (1979), esta última podría ser como edad absoluta del periodo de mineralización de las vetas de la mina de Potosí. Por tanto se cree que la producción de las menas polimetálicas se formaron en una edad más joven, tal vez en el mioceno tardío, como una post-acción ígnea del stock dacítico.

La fizielita de Potosí a diferencia de la descrita en los libros clásicos de mineralogía cuya composición es sólo un sulfoantimoniuro de plomo y plata ( $Ag_2Pb_5Sb_8S_{18}$ ) contiene cobre en su composición, entre 0.2 a 0.4% molar como  $Cu_2S$ . Asimismo, hasta el presente estudio, se indica que la fizielita cristaliza en el sistema ortorrómbico, por estudios cristalográficos de polvo, en la cámara de precisión se define que cristaliza en el sistema monoclinico cuyo ángulo beta es  $90.40^\circ$ .

Se determinó la composición química de la pirargirita, galena, senseyita, y la boulangerita, notándose que estos minerales contienen cierta cantidad de plata posiblemente esta se presente como soluciones sólidas.

Por las observaciones microscópicas se ve que los minerales contenedores de plata como la fizielita, pirargirita, boulangerita, jamesonita y galena no contienen casiterita.

Por el tipo de vetas de Potosí, muchas menas y minerales de ganga ocurren y es

notable que minerales de alta temperatura como casiterita, wolfranita y turmalina coexisten con minerales de baja temperatura como la estibina, jamesonita y los minerales de plata, wurtzita, etc, en la misma estructura, esto indica la formación telescoping.

Se supone que las soluciones hidrotermales que formaron las vetas, se volvieron ácidos en la última etapa, ésto por la ocurrencia de la marcasita, wurtzita, caolinita, etc.

La mineralización que produce las menas polimetálicas como se mencionó fueron generadas por actividad ígnea miocénica, debido a intrusiones de poca profundidad. Las menas telescoping en las cuales coexisten minerales de alta y baja temperatura, sugieren que el depósito de Potosí fué producido bajo condiciones xenotermales, similar a los depósitos polimetálicos de la Cordillera Oriental de Bolivia.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores hacen patente su agradecimiento a JICA, por haber implementado los laboratorios del Instituto de Geología Económica de la Facultad de Ciencias Geológicas y de esta manera fué posible realizar los diferentes análisis y llegar a conclusiones que puedan ser un aporte en el conocimiento de la geología del país.

Asimismo, queremos agradecer a COMIBOL por permitirnos la visita y toma de muestras en el yacimiento del Cerro Rico de Potosí. En forma muy especial a los geólogos de la Empresa Minera Unificada del Cerro Rico de Potosí, por su valiosa cooperación y guía en el trabajo de campo.

## B I B L I O G R A F I A

- CLAURE, H.V. and MINAYA, E.R. (1979): Mineralización de los Andes Bolivianos en relación con la Placa de Nazca. Servicio Geol. Bolivia, La Paz.
- EVANS, D.L. (1940): Structure and mineral zonation of Pailaviri section, Potosí, Bolivia. Econ. Geol., 35, 737, 756.
- EVERDEN, J.F., KRIZ, S.J. and CHERRONI, M.C. (1977): Potassium-argon ages of some Bolivia rocks. Econ. Geol. 72; 1042, 1061.
- FRANCIS, P.W. BAKER, M.C.W. and HALLS C., (1981): The Kari Kari, Bolivia and Cerro Rico stock. Jour Volcanology Geothermal Res., 10, 103, 124.
- GRANT, J.N. HALLS, C. AVILA, W. and SNELLING, N.J., (1979a): Potassium-argon ages of some Bolivian rocks, a discussion. Econ. Geol. 74. 702, 703.
- GRANT, J.N. HALLS, C., AVILA, W. and SNELLING, N.J., (1979b): Potassium-argon ages of igneous rocks and mineralization in part of the Bolivian tin belt Econ. Geol., 74, 838, 581.
- MENDEIETA, G., BLANCO, F., SOLIZ, N., CLAURE, M. DAVILA, J., VARGAS, E., SANCHEZ, V. and CARO, E., (1963): Cuadrángulo de Cucho Ingenio. Servicio Geol. Bolivia.
- MURILLO, J., CORDERO, G., and BUSTOS A., (1968): Geología y Yacimientos minerales de la región de Potosí, II Servicio Geol. Bolivia, Bol. 11, La Paz.
- RIVAS, S., and CARRASCO, R., (1968): Geología y Yacimientos Minerales de la región de Potosí, I. Servicio Geol. Bolivia, Bol. 11, La Paz.
- SUGAKI, A., UENO, H., KITAKASE, A., HAYASHI, K., SHIMA, H., SANJINES, O.V. and SAAVEDRA, A.M. (1981a): Geological and Mineralogical investigation on polymetallic hydrothermal deposits in Andes Area of Bolivia, Report of Overseas Scientific Survey, Sendai.

- SUGAKI, A., UENO, H., SHIMADA, N., KITAKAZE, A., HAYASHI, K., SHIMA  
H., SANJINES, O.V. And SAAVEDRA, A.M. (1981b):  
Geological study on polymetallic hydrothermal  
deposits in the Oruro district, Bolivia Sci.  
Rept. Tonoku Univ., ser 3, 15, 1-52.
- SUGAKI, A., UENO, H., and SAAVEDRA, A.M. (1981 c): Mineralization  
and mineral zoning in the Avicaya and Bolivar  
mining district, Bolivia Sci. Rept. Tohoku Univ.  
ser. 3, 15 53-63.
- SUGAKI, A., KITAKAZE, A., and SANJINES, O.V., (1981d): Study on the  
ore minerals from Bolivian Tin deposits (I),  
cassiterite and stannite from the mines in the  
Oruro district. Sci. Rept. Tohoku Univ. ser 3,  
15, 65-77.
- TURNEAURE, F.S., (1960): A comparative study of major ore deposits of  
central Bolivia Econ. Geol., 55, 217-254, 576-  
606.
- TURNEAURE, F.S., (1971): The Bolivian tin-silver province. Econ. Geol.,  
66, 215-225.

X-RAY FLUORESCENT ANALYSIS  
— MAJOR ELEMENTS OF SILICATE ROCKS —

By

M. Yamamoto\* and R. Santivanez\*\*

\* Department of Geology, Kagoshima University, Kagoshima, 890, Japan.

\*\* Instituto de Geologia Economica, UMSA, La Paz, Bolivia

Working curves in X-ray fluorescent analysis were semi-quantitatively determined for nine major elements, iron, manganese, titanium, calcium, potassium, phosphor, silicon, aluminium and magnesium, of silicate rocks. Analyzed silicate rocks are a Bolivian granite and a Bolivian andesite and their mechanical mixtures, and external standards for each element are mixtures of oxide, carbonate or chloride and sodium chloride. Optimum conditions of measurement and regression equations of working curve are summarized in Tables I0 and II, respectively. A computer program is also listed in Appendix I.



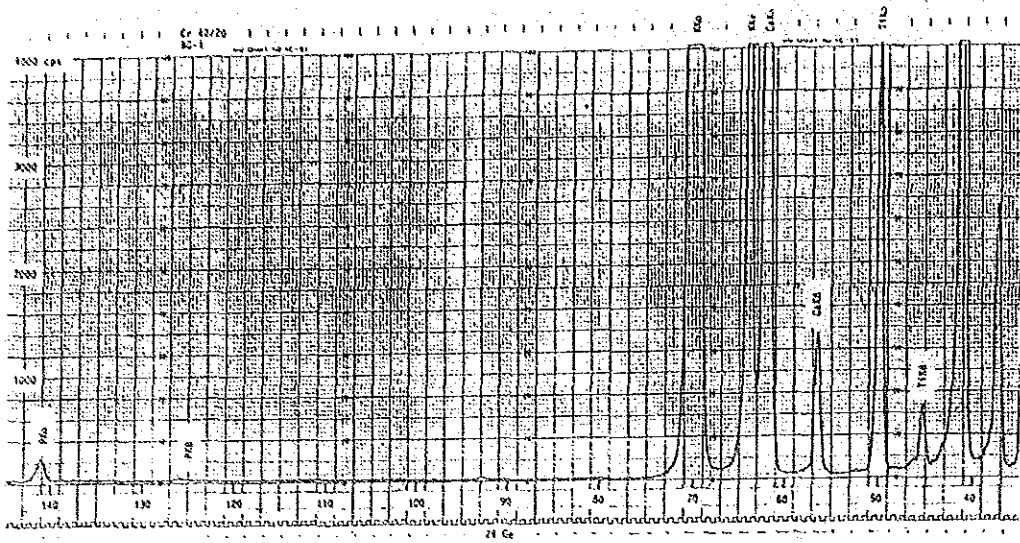


Fig. 3. Qualitative analysis of a granite No. BG-1.  
Analyzing crystal: Ge.

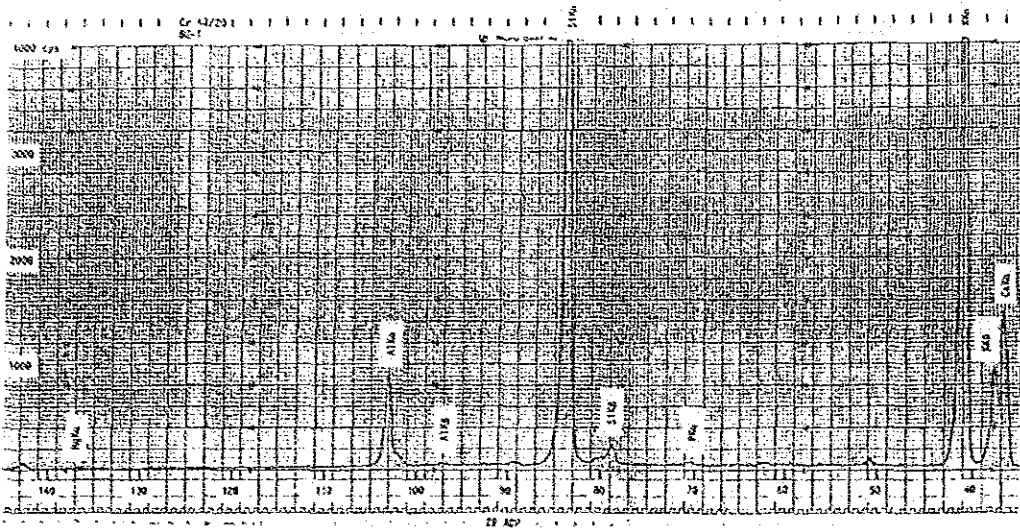


Fig. 4. Qualitative analysis of a granite BG-1.  
Analyzing crystal: ADP.



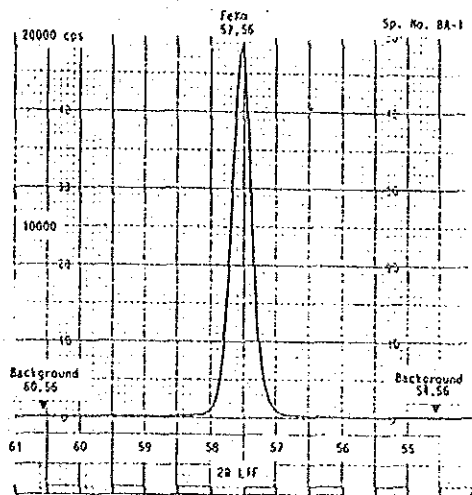


Fig. 5. Peak position of iron K $\alpha$  radiation.

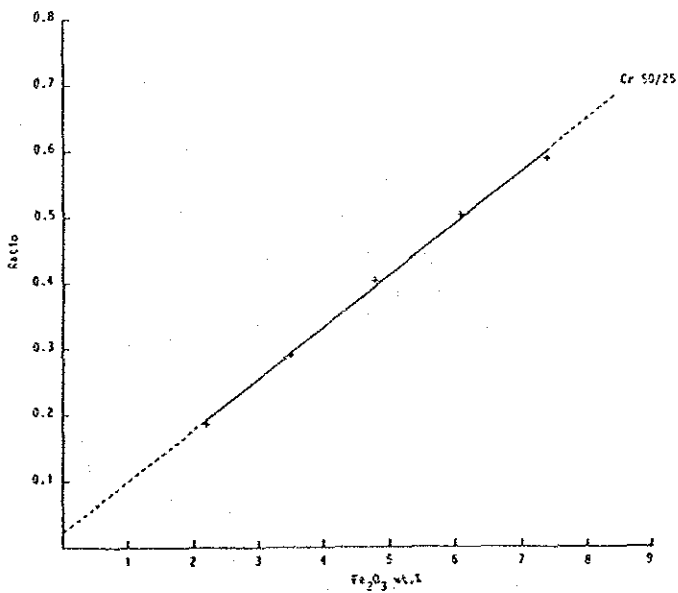


Fig. 6. Calibration curve of total iron as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Table 1. Analytical data of total iron as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

\*\*\*\*\* X-RAY FLUORESCENT ANALYSIS \*\*\*\*\*

DATE	1984.09.03.
ANALYST	M. YAMAMOTO
ELEMENT	FE
SPECTRUM	K ALPHA
TARGET	CR
KV	50 KV
MA	25 MA
CRYSTAL	LIF
DETECTOR	SC
FIXED TIME	20 SEC
MODE	DIFF
COARSE GAIN	6
BASE LINE	100
WINDOW	210
RATEMETER	40000 CPS
TIME CONST	.5 SEC
CHART SPEED	10 MM/SEC
2 THETA FOR PEAK	57.56
2 THETA FOR BACKGROUND	54.56
2 THETA FOR BACKGROUND 2	60.56

SP. NO.	STANDARD	BA-1	BA/8031	BA/8011	BA/8013	80-1
--- COUNTS OF STANDARD AND SAMPLES ---						
PK 1	648273	382474	326814	267473	195071	121762
PK 2	647979	382476	327549	263033	193497	121762
PK 3	646621	380597	327490	261765	195429	121013
PK 4	645841	382229	327001	261337	195816	121919
PK 5	646649	381092	326105	261369	164837	121750
BG 1	914	885	916	945	858	832
BG 2	876	902	912	949	847	794
BG 3	943	853	907	853	868	845
BG 4	916	922	967	867	858	821
BG 5	921	891	892	914	839	856
BG 1	513	519	511	493	477	494
BG 2	548	545	547	503	498	454
BG 3	506	502	493	510	510	496
BG 4	521	504	493	496	493	450
BG 5	529	486	466	477	469	448
--- AVERAGE COUNTS OF STANDARD AND SAMPLES ---						
SMP*	647075.60	381773.40	327007.60	261995.60	189410.00	121806.60
S18*	914.00	899.60	918.80	935.60	855.00	825.60
S19*	872.60	911.00	902.60	895.80	893.40	858.40
INT*	646358.90	381072.60	326297.40	261294.70	188735.40	121164.60
--- RATIOS FOR SAMPLES ---						
RATIO*	0.58957	0.50482	0.40426	0.29200	0.18744	
--- CONTENTS OF ELEMENT ---						
FE2O3 CONTENT (%)	7.234	6.163	4.890	3.469	2.165	

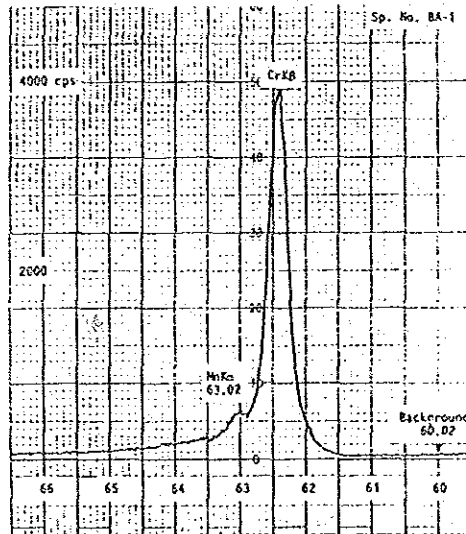


Fig. 7. Peak position of manganese K $\alpha$  radiation.

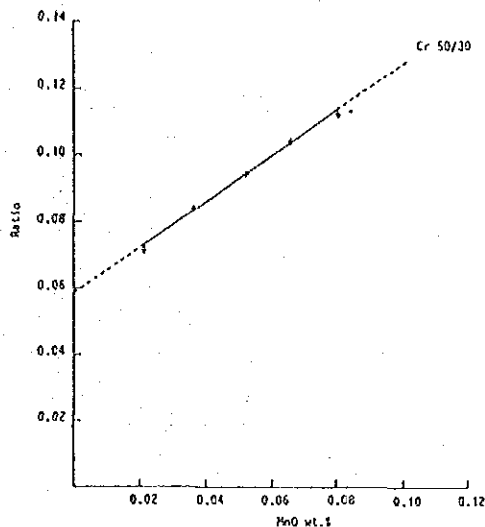


Fig. 8. Calibration curve of manganese.

Table 2. Analytical data of manganese

```

***** X-RAY FLUORESCENT ANALYSIS *****
DATE          1984.09.03.
ANALYST      N. YAMAMOTO

ELEMENT      MN
SPECTRUM     K ALPHA
TARGET       CR
KV           50 KV
HA           20 HA
CRYSTAL      LIF
DETECTOR     SC
FIXED TIME   20 SEC
MODE         DIFF
           COARSE GAIN 6
           BASE LINE   100
           WINDOW     220
RATEMETER    8000 CPS
TIME CONST   .5 SEC
CHART SPEED  10 MM/SEC

2 THETA FOR PEAK      43.02
2 THETA FOR BACKGROUND 60.02

SP. NO.   STANDARD  BA-1    BA/8031  BA/8011  BA/8013  BG-1
--- COUNTS OF STANDARD AND SAMPLES ---
PK 1      74208    9252     8619     7796     6955     6167
PK 2      74238    9259     8493     7527     6877     6206
PK 3      75820    9207     8360     7819     7071     5848
PK 4      75104    9164     8444     7078     6940     5972
PK 5      75411    9137     8753     7827     7033     6022

BG 1      340      749     484     462     486     429
BG 2      384      756     746     675     623     641
BG 3      359      737     727     678     620     652
BG 4      347      697     679     694     625     649
BG 5      374      708     734     656     610     603

--- AVERAGE COUNTS OF STANDARD AND SAMPLES ---
SXP=      75956.20  9223.40  8613.80  7827.40  6976.80  6043.00
SXB=      369.20   737.40  717.80  673.00  634.40  634.80
INT=      75587.00  8485.20  7896.00  7154.40  6342.40  5409.20

--- RATIOS FOR SAMPLES ---
RATIO=    0.11727  0.10446  0.09465  0.08391  0.07155

--- CONTENTS OF ELEMENT ---
MNO CONTENT (%)  0.078  0.067  0.052  0.037  0.019

```

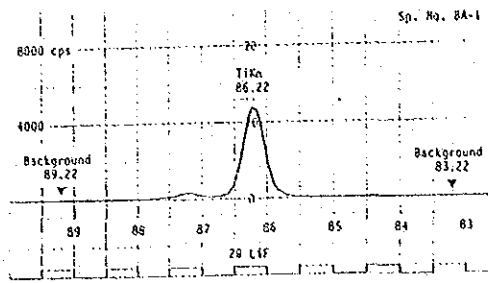


Fig. 9. Peak position of titanium K $\alpha$  radiation.

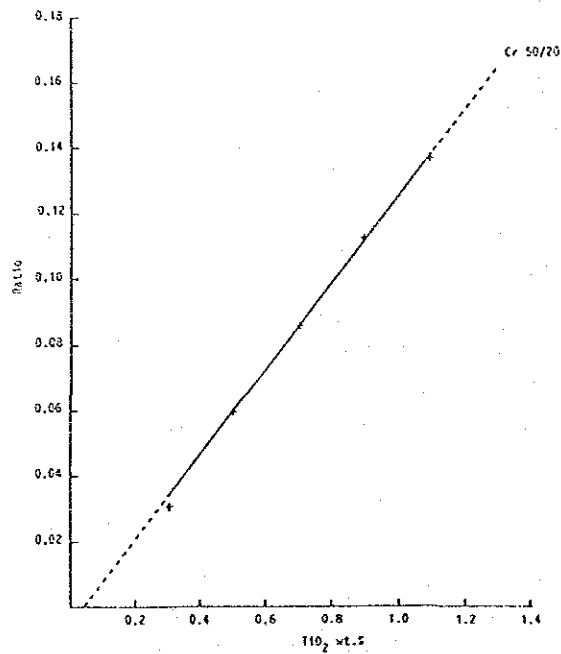


Fig. 10. Calibration curve of titanium.

Table 3. Analytical data of titanium

\*\*\*\*\* X-RAY FLUORESCENT ANALYSIS \*\*\*\*\*

DATE 1984.09.03.  
 ANALYST H. YAMAMOTO  
 ELEMENT TI  
 SPECTRUM K ALPHA  
 TARGET CR  
 KV 50 KV  
 MA 20 MA  
 CRYSTAL LIF  
 DETECTOR SC  
 FIXED TIME 20 SEC  
 MODE DIFF  
 COARSE GAIN 6  
 BASE LINE 100  
 WINDOW 220  
 RATEMETER 40000 CPS  
 TIME CONST .3 SEC  
 CHART SPEED 10 MM/SEC  
 2 THETA FOR PEAK 86.22  
 2 THETA FOR BACKGROUND 83.22  
 2 THETA FOR BACKGROUND 2 89.22

SP. NO. STANDARD BA-1 BA/BG31 BA/BG11 BA/BG13 BG-1

--- COUNTS OF STANDARD AND SAMPLES ---

PK 1	679770	92050	76548	59356	40721	22511
PK 2	678732	92940	75031	58066	40689	22666
PK 3	679500	92341	76410	59778	40674	22279
PK 4	679077	92897	76621	57995	40548	22643
PK 5	679325	92060	75049	59364	40846	22292
BG 1	404	185	176	187	190	140
BG 2	401	181	204	143	177	164
BG 3	404	186	170	175	167	172
BG 4	454	170	202	156	179	167
BG 5	415	216	182	170	161	172
BG 1	481	166	154	116	102	107
BG 2	538	158	150	118	113	93
BG 3	495	154	133	120	109	103
BG 4	482	137	149	132	144	110
BG 5	690	149	139	116	108	105

--- AVERAGE COUNTS OF STANDARD AND SAMPLES ---

SXP=	679780.80	92465.40	74251.80	59315.80	40695.40	22428.20
SXB=	416.40	187.60	186.80	178.20	174.80	163.00
SXB2=	501.20	152.60	145.00	120.40	115.80	103.60
INT=	678922.00	92295.40	76085.90	58164.50	40550.30	22294.90

--- RATIOS FOR SAMPLES ---

RATIO=	0.13596	0.11209	0.08549	0.05974	0.03284
--------	---------	---------	---------	---------	---------

--- CONTENTS OF ELEMENT ---

TI02 CONTENT (%)	1.093	0.910	0.706	0.506	0.299
------------------	-------	-------	-------	-------	-------

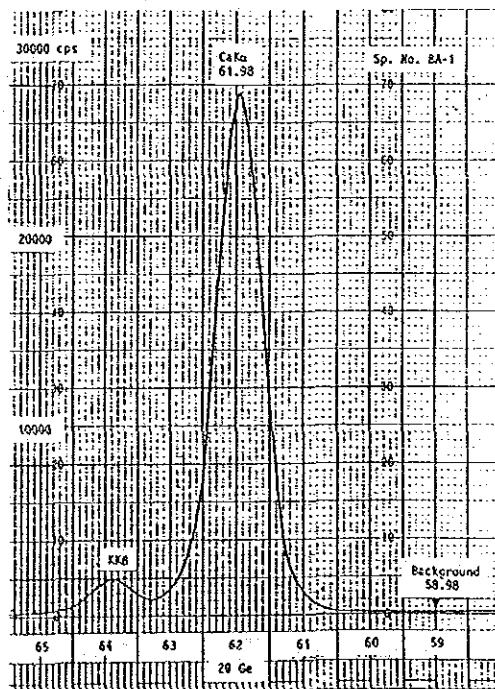


Fig. 11. Peak position of calcium K $\alpha$  radiation.

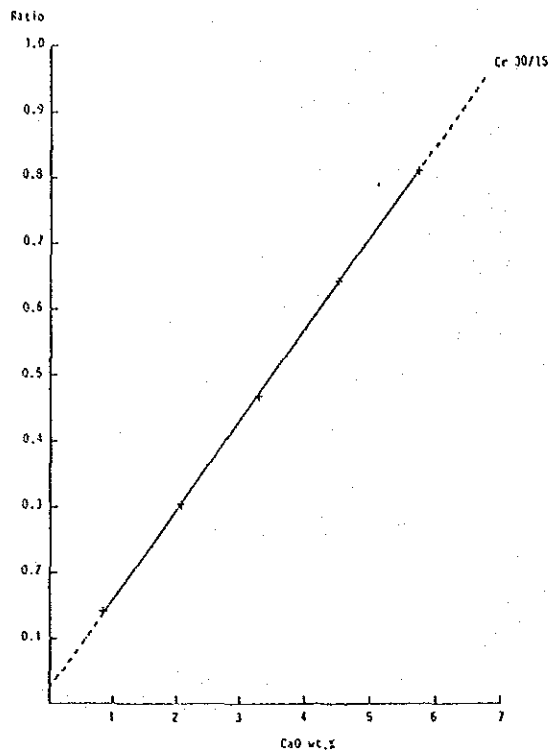


Fig. 12. Calibration curve of calcium.

Table 4. Analytical data of calcium

```

***** X-RAY FLUORESCENT ANALYSIS *****
DATE          1984.09.06.
ANALYST      M. YAMAMOTO
ELEMENT      CA
SPECTRUM    K ALPHA
TARGET      CR
KV          30 KV
PA         15 PA
CRYSTAL      GE
DETECTOR    PC
FIXED TIME  20 SEC
MODE        DIFF
          COARSE GAIN  6
          BASE LINE    100
          WINDOW      170
RATEMETER   40000 CPS
TIME CONST  .5 SEC
CHART SPEED  10 MM/SEC

2 THETA FOR PEAK      61.98
2 THETA FOR BACKGROUND 58.98

SP. NO.   STANDARD BA-1   BA/BG31   BA/B011   BA/B013   BG-1
--- COUNTS OF STANDARD AND SAMPLES ---
PK 1      471661   529945   490794   314135   204506   93231
PK 2      473614   540841   430749   314217   204459   93693
PK 3      473214   541371   429576   314490   204710   94011
PK 4      475003   540531   430597   313330   204006   93630
PK 5      474660   541092   430058   313973   204075   93929

BG 1      1549     1264     1077     870     610     425
BG 2      1563     1250     1089     937     628     448
BG 3      1501     1318     1160     978     677     423
BG 4      1517     1334     1105     980     675     453
BG 5      1539     1249     1091     872     648     450

--- AVERAGE COUNTS OF STANDARD AND SAMPLES ---
SYP=      473464.00  540914.00  430374.80  312997.00  204511.20  93704.00
SXB=      1539.80   1305.80   1104.20   959.40   647.60   443.80
INT=      472117.00  539607.20  429270.60  313137.60  203863.60  93261.00

--- RATIO OF SAMPLES ---
RATIO=          0.00205   0.63949   0.46590   0.30332   0.13976

--- CONTENTS OF ELEMENT ---
CAO CONTENT (%)   5.743   4.524   3.741   2.063   0.051

```

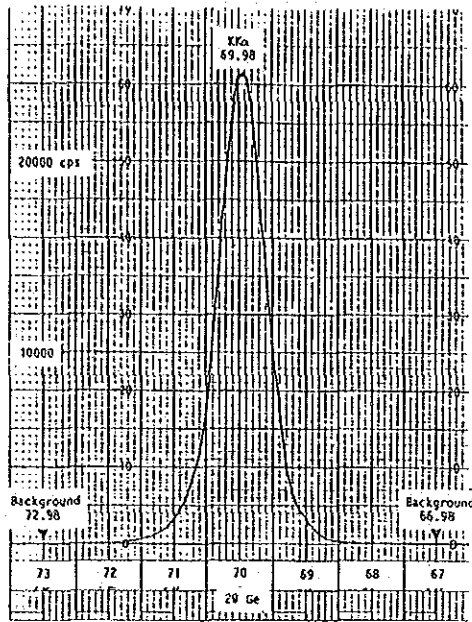


Fig. 13. Peak position of potassium  $\text{K}\alpha$  radiation.

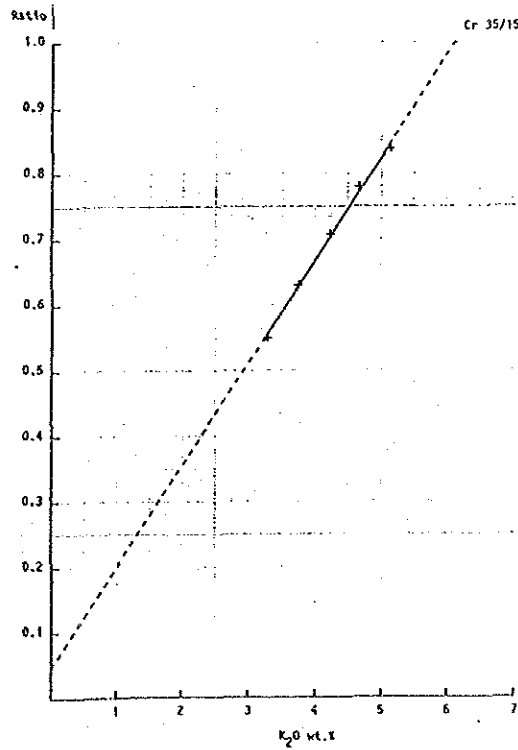


Fig. 14. Calibration curve of potassium.

Table 5. Analytical data of potassium

\*\*\*\*\* X-RAY FLUORESCENT ANALYSIS \*\*\*\*\*

DATE 1964.08.21.  
 ANALYST M. YAMAMOTO  
 ELEMENT K  
 SPECTRUM K ALPHA  
 TARGET CR  
 KV 35 KV  
 MA 15 MA  
 CRYSTAL GE  
 DETECTOR FC  
 FIXED TIME 20 SEC  
 MODE DIFF  
 COARSE GAIN 6  
 BASE LINE 100  
 WINDOW 180  
 RATEMETER 40000 CPS  
 TIME CONST -5 SEC  
 CHART SPEED 10 MM/SEC  
 2 THETA FOR PEAK 69.98  
 2 THETA FOR BACKGROUND 66.98  
 2 THETA FOR BACKGROUND 2 72.98

SP. NO.	STANDARD	BA-1	BA/BG31	BA/BG11	BA/BG13	BG-1
--- COUNTS OF STANDARD AND SAMPLES ---						
PK 1	582143	321280	366866	412596	456304	488640
PK 2	584096	321001	367507	413689	455525	489265
PK 3	582942	320981	367286	412679	453870	489278
PK 4	582913	322691	367246	412861	455209	489549
PK 5	582043	322209	365682	412492	453803	489201
BG 1	1244	1056	1072	1086	1103	1094
BG 2	1277	1002	1082	1126	1045	1136
BG 3	1302	1049	1031	1051	1065	1035
BG 4	1262	1024	1089	1082	1054	1078
BG 5	1248	1027	1043	909	1103	1056
BG 1	817	614	646	625	658	688
BG 2	858	662	629	661	719	648
BG 3	821	614	632	650	709	654
BG 4	834	678	659	657	661	690
BG 5	797	620	631	638	628	676
--- AVERAGE COUNTS OF STANDARD AND SAMPLES ---						
SXP*	583043.60	321624.40	366837.40	412063.40	454960.20	489786.60
STB*	1266.60	1031.60	1063.40	1066.60	1074.00	1079.80
SD2*	825.40	637.60	639.40	646.20	675.00	675.20
INT*	581997.40	320789.80	365986.60	412206.90	454085.70	487909.10
--- RATIOS FOR SAMPLES ---						
RATIO*	0.55119	0.62884	0.70826	0.76922	0.93834	
--- CONTENTS OF ELEMENT ---						
K2O CONTENT (%)	3.249	3.749	4.259	4.721	5.095	

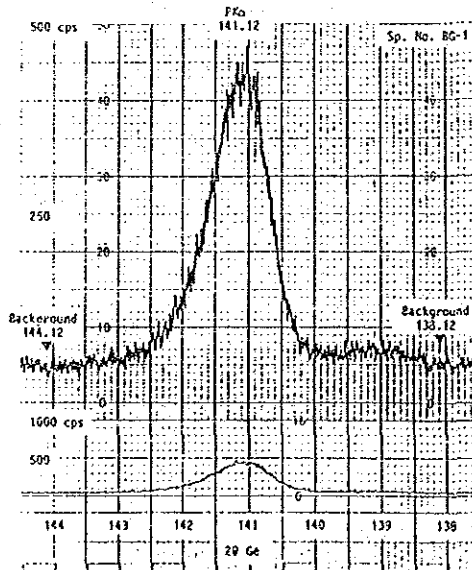


Fig. 15. Peak position of phosphorus  $K\alpha$  radiation.



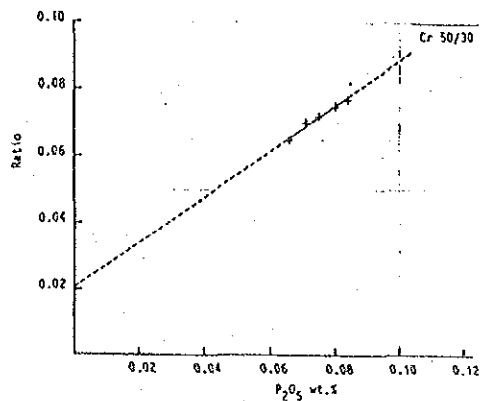


Fig. 16. Calibration curve of phosphor.

Table 6. Analytical data of phosphor

```

***** X-RAY FLUORESCENT ANALYSIS *****
DATE          1964.08.29.
ANALYST       H. YAMAMOTO

ELEMENT       P
SPECTRUM      K ALPHA
TARGET        CR
KV            50 KV
MA            20 MA
CRYSTAL       GE
DETECTOR      PC
FIXED TIME    20 SEC
MODE          DIFF
              6
COARSE GAIN   100
BASE LINE     180
WINDOW        10000 CPS
RATEMETER     5 SEC
TIME CONST    10 PUL/SEC
CHART SPEED   141.12

2 THETA FOR PEAK      130.12
2 THETA FOR BACKGROUND 134.12
  
```

SP. NO.	STANDARD	BA-1	BA/BG31	BA/BG11	BA/BG13	BG-1
--- COUNTS OF STANDARD AND SAMPLES ---						
Pk 1	120504	10010	9924	9461	9158	8457
Pk 2	120605	10298	9670	9604	9174	8576
Pk 3	120338	9984	9996	9499	9114	8451
Pk 4	119332	10170	9992	9306	9229	8584
Pk 5	119175	10097	9809	9448	9220	8475
BG 1	3931	1139	1137	1053	1056	1027
BG 2	3922	1166	1134	991	1046	963
BG 3	3920	1148	1069	1033	1031	914
BG 4	3743	1113	1112	991	1021	979
BG 5	3920	1091	1157	1058	1049	1013
BG 1	3098	1085	991	1025	866	967
BG 2	3171	1077	1052	993	987	891
BG 3	3133	1070	1043	1023	999	954
BG 4	2937	1062	1025	947	1021	956
BG 5	3248	1112	1071	1004	985	1027
--- AVERAGE COUNTS OF STANDARD AND SAMPLES ---						
SXP-	120035.00	10111.60	9858.20	9423.60	9179.00	8528.60
SXB-	3988.80	1131.20	1125.80	1025.20	1040.60	979.20
SXB2-	3117.40	1081.40	1038.40	1006.40	991.60	959.40
INT-	116531.70	9005.50	8776.10	8408.80	8162.90	7559.30
--- RATIOS FOR SAMPLES ---						
RATIO-		0.07728	0.07531	0.07216	0.07005	0.06487
--- CONTENTS OF ELEMENT ---						
P2O5 CONTENT (%)		0.083	0.080	0.076	0.072	0.065

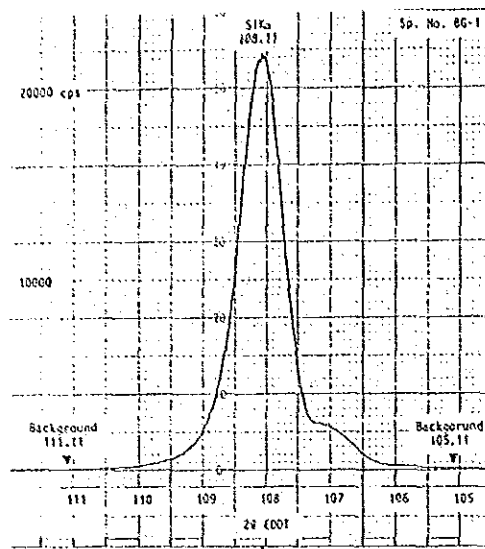


Fig. 17. Peak position of silicon K $\alpha$  radiation.

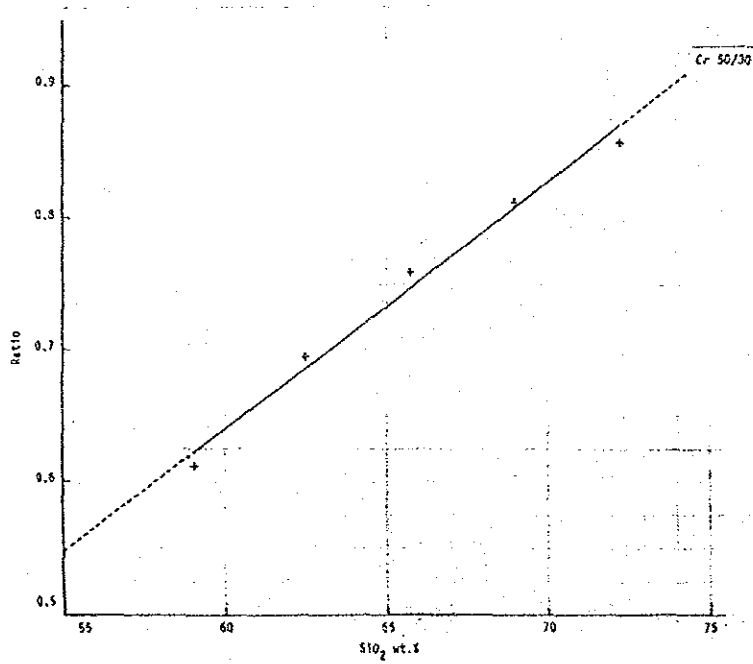


Fig. 18. Calibration curve of silicon.

Table 7. Analytical data of silicon

\*\*\*\* X-RAY FLUORESCENT ANALYSIS \*\*\*\*

DATE	1981.09.06.
ANALYST	M. YAMAMOTO
ELEMENT	SI
SPECTRUM	K ALPHA
TARGET	CR
KV	30 KV
MA	30 MA
CRYSTAL	EDOT
DETECTOR	PC
FIXED TIME	20 SEC
MODE	DIFF
COARSE GAIN	4
BASE LINE	100
WINDOW	190
RATEMETER	40000 CPS
TIME CONSTANT	5 SEC
CHART SPEED	10 IN/SEC
2 THETA FOR PEAK	108.11
2 THETA FOR BACKGROUND	105.11
2 THETA FOR BACKGROUND 2	111.11

SP. NO.	STANDARD	BA-1	BA/8031	BA/8011	BA/8013	80-1
--- COUNTS OF STANDARD AND SAMPLES ---						
Pk 1	497543	305516	345837	377739	405553	427063
Pk 2	498181	305108	345779	379554	405152	426905
Pk 3	498304	305454	345691	379089	405053	427454
Pk 4	498810	304921	345806	378576	404947	427626
Pk 5	498428	306606	346397	380382	405207	427162
BG 1	1342	1642	1156	1221	1349	1384
BG 2	1390	1030	1220	1283	1303	1356
BG 3	1302	1061	1147	1172	1304	1408
BG 4	1352	1037	1158	1280	1301	1339
BG 5	1343	1078	1134	1240	1390	1348
BG 1	1136	718	856	923	974	960
BG 2	1161	798	849	950	983	999
BG 3	1217	760	816	953	975	1013
BG 4	1498	769	844	894	973	1014
BG 5	1179	771	826	907	979	1014
--- AVERAGE COUNTS OF STANDARD AND SAMPLES ---						
SXP=	498257.20	305537.00	346102.00	379056.90	405182.40	427298.40
SXB=	1343.80	1050.00	1163.00	1239.20	1329.40	1347.00
SXB2=	1179.20	743.20	832.20	929.80	976.80	1004.00
INT=	496994.20	304630.40	345101.40	377974.30	404029.20	426112.90
--- RATIOS FOR SAMPLES ---						
RATIO=	0.61294	0.69437	0.76052	0.81294	0.85738	
--- CONTENTS OF ELEMENT ---						
SI02 CONTENT (%)	58.557	62.896	66.421	69.213	71.581	

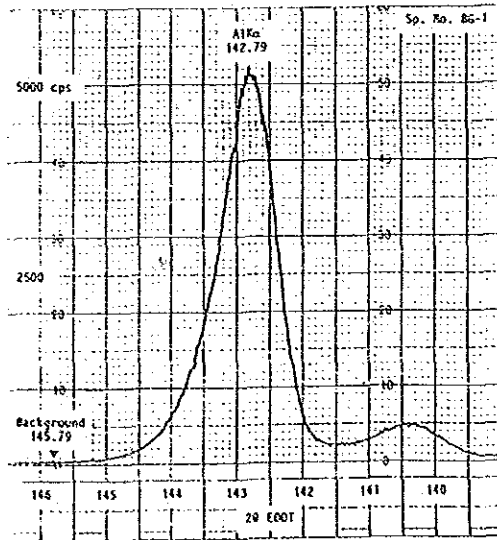


Fig. 19. Peak position of aluminium K $\alpha$  radiation.

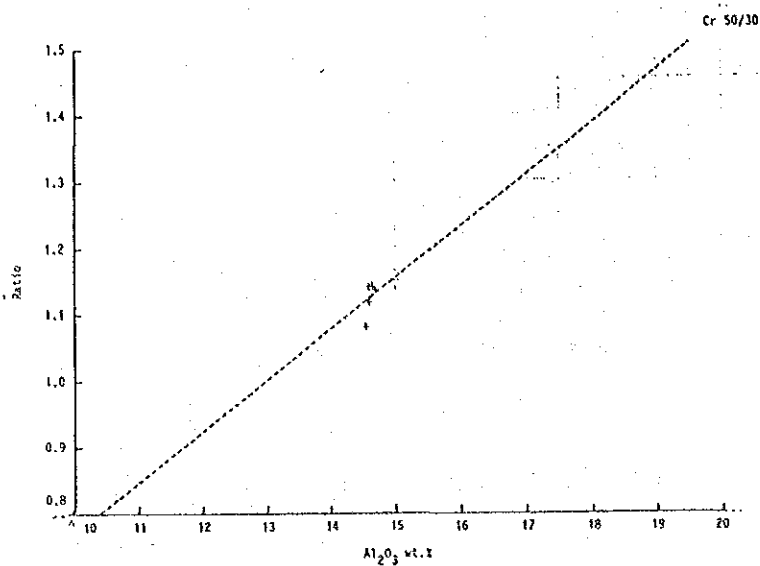


Fig. 20. Calibration curve of aluminium (tentative).

Table 8. Analytical data of aluminium

```

***** X-RAY FLUORESCENT ANALYSIS *****
DATE          1984.09.06.
ANALYST       N. YAMAMOTO
ELEMENT       AL
SPECTRUM      K ALPHA
TARGET        CR
KV            50 KV
MA            30 MA
CRYSTAL       EGOT
DETECTOR      PC
FIXED TIME    20 SEC
MODE          DIFF
COARSE GAIN   4
BASE LINE     100
WINDOW        210
RATEMETER     10000 EPS
TIME CONST    .5 SEC
CHART SPEED   10 MM/SEC

2 THETA FOR PEAK      142.79
2 THETA FOR BACKGROUND 145.79

SP. NO.   STANDARD  BA-1    BA/BG11  BA/2011  BA/B213  69-1
--- COUNTS OF STANDARD AND SAMPLES ---
PK 1      91473    99053    102383    104338    104322    103609
PK 2      90476    99133    101640    103931    103750    103402
PK 3      90258    98496    100966    102698    103473    102922
PK 4      90393    97836    100913    102540    103108    102379
PK 5      90214    97912    100927    102740    102597    102661

BG 1      483      624      656      619      678      676
BG 2      494      579      680      611      657      653
BG 3      472      671      634      634      686      654
BG 4      449      661      667      647      632      636
BG 5      475      620      635      635      632      679

--- AVERAGE COUNTS OF STANDARD AND SAMPLES ---
SXP= 90561.60  98496.00  101365.80  103249.40  103420.00  103034.60
SXB=  474.60   631.00   656.00   633.20   657.00   659.60
INI=  90087.00  97855.00  100709.80  102616.20  102793.00  102375.00

--- RATIOS FOR SAMPLES ---
RATIO= 1.08673  1.11792  1.13908  1.14104  1.13640

--- CONTENTS OF ELEMENT ---
AL2O3 CONTENT (%)  14.530  14.599  14.645  14.649  14.639

```

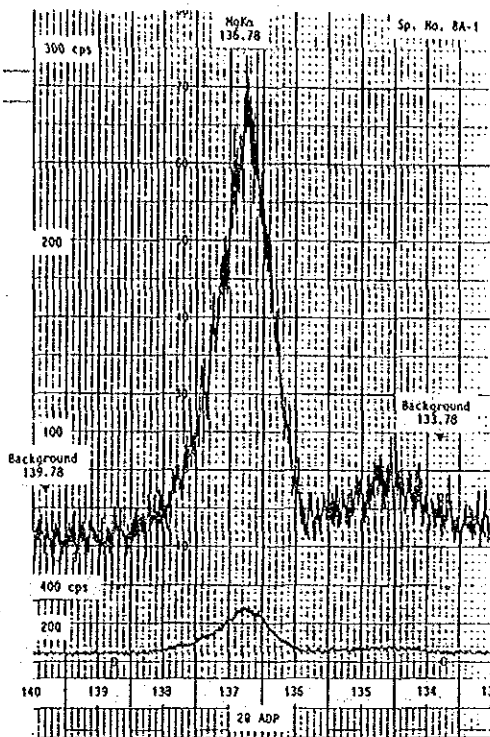


Fig. 21. Peak position of magnesium  $K\alpha$  radiation.

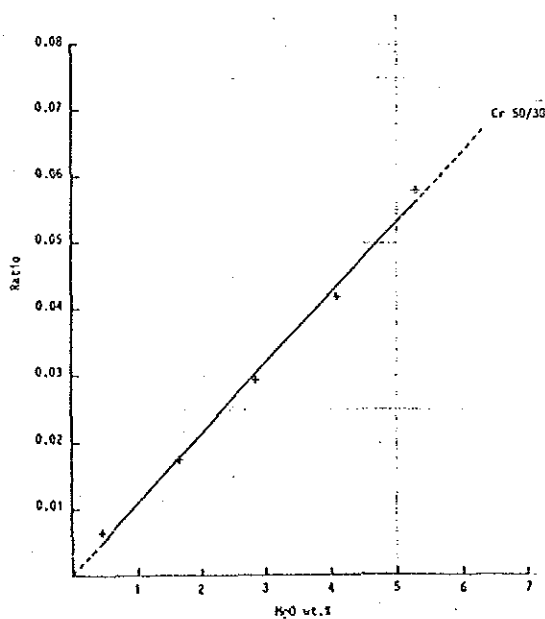


Fig. 22. Calibration curve of magnesium.

Table 9. Analytical data of magnesium

\*\*\*\*\* X-RAY FLUORESCENT ANALYSIS \*\*\*\*\*

DATE 1981.09.22  
 ANALYST N. YAMASOTO

ELEMENT MG  
 SPECTRUM K ALPHA  
 TARGET CR  
 KV 50 KV  
 MA 20 MA  
 CRYSTAL ADP  
 DETECTOR PC  
 FLOOD TIME 20 SEC  
 MODE 0IFF  
 COARSE GAIN 4  
 BASE LINE 100  
 WINDOW 200  
 RATEMETER 4000 CPS  
 TIME CONST .5 SEC  
 CHART SPEED 10 MM/SEC

2 THETA FOR PEAK 136.78  
 2 THETA FOR BACKGROUND 132.78  
 2 THETA FOR BACKGROUND 2 139.78

SP. NO.	STANDARD	BA-1	BA/BG31	BA/BG11	BA/BG13	BG-1
--- COUNTS OF STANDARD AND SAMPLES ---						
PK 1	76375	5017	3795	3794	1899	999
PK 2	75491	5122	3762	3717	1852	896
PK 3	75968	5208	3737	3820	1825	921
PK 4	75473	4933	3724	3769	1856	921
PK 5	75337	4961	3806	3725	1801	936
SG 1	2277	813	701	652	585	552
BG 2	2748	857	716	665	607	665
BG 3	2789	899	752	664	584	655
BG 4	2514	878	754	646	590	523
BG 5	2924	893	715	648	643	487
BG 1	1493	684	608	517	452	424
BG 2	1506	738	660	574	516	410
BG 3	1554	732	599	562	490	440
BG 4	1511	756	581	545	477	428
BG 5	1639	682	634	577	489	415
--- AVERAGE COUNTS OF STANDARD AND SAMPLES ---						
SMP#	75932.40	5052.20	3764.80	3764.00	1847.40	934.60
SMB#	2936.20	852.20	727.60	655.00	599.80	522.40
SMD1#	1542.63	718.40	616.20	555.00	484.80	422.40
INT#	73743.10	4264.90	3092.90	3129.00	1305.10	671.70
--- RATIOS FOR SAMPLES ---						
RATIO#	0.05798	0.04194	0.02929	0.01770	0.00840	
--- CONTENTS OF ELEMENT ---						
MOO CONTENT (%)	5.427	3.926	2.732	1.639	0.574	

Table 10. Optimum conditions of measurement

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
<u>Spectrum Generator</u>	FeKa	H <sub>2</sub> K <sub>2</sub>	TiKa	CaKa	KKa	PKa	SiKa	AlKa	MgKa
XV	50	50	50	30	35	50	50	50	50
mA	25	30	20	15	15	30	30	30	30
<u>Spectrometer</u>									
Crystal	LIF	LIF	LIF	Ge	Ge	Ge	EDOT	EDOT	ADP
Detector	SC	SC	SC	PC	PC	PC	PC	PC	PC
2θ for Peak Position	57.56	63.02	86.22	61.98	69.98	141.12	108.11	142.79	136.78
2θ for Background 1	54.56	60.02	83.22	58.98	66.98	138.12	105.11	145.79	133.78
2θ for Background 2	60.56	-	69.22	-	72.98	144.12	111.11	-	139.78
X-ray Path	Vacuum for all elements								
<u>P.H.A.</u>									
Mode	DIFF for all elements								
Coarse Gain	6 for all elements								
Base Line	100 for all elements								
Window	210	220	220	170	180	180	199	210	200
<u>Recorder</u>									
Rateometer (cps)	40000	8000	40000	40000	40000	10000	40000	10000	4000
Time Const (sec)	0.5 for all elements								
Chart Speed (mm/min)	10 for all elements								
<u>Fixed Time</u>									
Preset Time (sec)	20 for all elements								

Table 11. Regression equations, count efficiencies and maximum deviations

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
<u>Regression Equation</u>									
Term of First Order (x10 <sup>5</sup> )	1.96	1.92	1.13	1.10	1.10	1.25	10.7	14.4	128
Constant Term	-0.228	-0.085	0.046	-0.171	-0.293	-0.030	25.90	(0.0)	-0.030
<u>Count Efficiency (counts/K)</u>	74900	52200	88200	91200	90500	65900	9300	7000	780
<u>Maximum Deviation (%)</u>	0.12	0.00	0.01	0.03	0.06	0.00	0.72	0.41	0.16

## Appendix 1. List of computer program

```

100 *PRO HY-01 'XRAYS1'
110 PRINT
120 PRINT 'COMPUTE X-RAY FLUORESCENT ANALYSIS OF MAJOR ELEMENT OF SILICATE ROCKS'
130 PRINT
140 DIM X(1:5),XP(1:4,5),XB(1:4,5),SX(1:4,5),SXB(1:4),SX(2:1:6)
150 PRINT 'TYPE=1 INPUT COUNTS'
160 PRINT 'TYPE=2 INPUT RATIOS'
170 INPUT 'TYPE=';ITYPE
180 PRINT
190 PRINT '*** INPUT CONDITIONS OF MEASUREMENT ***'
200 PRINT
210 INPUT 'DATE=';IDAY
220 INPUT 'ANALYST=';IANE
230 INPUT 'ELEMENT=';IELE
240 IF ITYPE=2 GOTO 390
250 INPUT 'SPECTRUM=';ISP#
260 INPUT 'TARGET=';ITAR
270 INPUT 'KV=';IKV
280 INPUT 'MA=';IMA
290 INPUT 'CRYSTAL=';ICRS
300 INPUT 'DETECTOR=';IDES
310 INPUT 'FIXED TIME=';IFT
320 INPUT 'MODE=';IMOD
330 INPUT 'COARSE GAIN=';ICG
340 INPUT 'BASE LINE=';IBL
350 INPUT 'VHODU=';IVL
360 INPUT 'RATEMETER=';IRA
370 INPUT 'TIME CONST=';ITC
380 INPUT 'CHART SPEED=';ICS
390 PRINT
400 INPUT 'CORRECTION NEEDS OR NOT? (Y/N)';YNS
410 PRINT
420 IF YNS='Y' GOTO 190
430 IF ITYPE=2 GOTO 490
440 FOR I=1 TO 4
450 SX(I)=0
460 SXB(I)=0
470 SX(2+I)=0
480 NEXT I
490 PRINT 'NS=01 END OF JOB'
500 INPUT 'NUMBER OF SAMPLES';NS;'INS
510 IF NS=0 GOTO 3950
520 FOR I=1 TO NS
530 INPUT 'SPECIMEN NUMBERS=';IX(I)
540 NEXT I
550 PRINT
560 INPUT 'CORRECTION NEEDS OR NOT? (Y/N)';YNS
570 PRINT
580 IF YNS='Y' GOTO 490
590 NS1=NS+1
600 IF ITYPE=2 GOTO 1620
610 PRINT '*** INPUT DATA OF PEAK POSITION ***'
620 PRINT
630 INPUT '2 THETA OF PEAK POSITION=';ITP
640 INPUT 'NUMBER OF REPLICATIONS FOR STANDARD=';INPST
650 FOR J=1 TO NPST
660 INPUT 'COUNTS OF STANDARD=';IXP(I,J)
670 NEXT J
680 PRINT
690 INPUT 'CORRECTION NEEDS OR NOT? (Y/N)';YNS
700 PRINT
710 IF YNS='Y' GOTO 610
720 FOR J=1 TO NPST
730 SXP(I)=SXP(I)+XP(I,J)
740 NEXT J
750 SXP(I)=SXP(I)/NPST
760 INPUT 'NUMBER OF REPLICATIONS FOR SAMPLES=';INPSA
770 FOR I=2 TO NS1
780 I1=I-1
790 PRINT 'SAMPLE NO. 'I1
800 FOR J=1 TO NPSA
810 INPUT 'COUNTS OF SAMPLES=';IXP(I1,J)
820 NEXT J
830 PRINT
840 NEXT I
850 INPUT 'CORRECTION NEEDS OR NOT? (Y/N)';YNS
860 PRINT
870 IF YNS='Y' GOTO 760
880 FOR I=2 TO NS1
890 FOR J=1 TO NPSA
900 SXP(I1)=SXP(I1)+XP(I1,J)
910 NEXT J
920 SXP(I1)=SXP(I1)/NPSA
930 NEXT I
940 PRINT '*** INPUT DATA OF BACKGROUND POSITION ***'
950 PRINT
960 INPUT 'NUMBER OF BACKGROUND POSITION=';INB
970 PRINT
980 INPUT '2 THETA OF BACKGROUND=';IBR1
990 INPUT 'NUMBER OF REPLICATIONS FOR STANDARD=';INBST
1000 FOR J=1 TO NBST
1010 INPUT 'COUNTS OF STANDARD=';IXB(I1,J)
1020 NEXT J
1030 PRINT
1040 INPUT 'CORRECTION NEEDS OR NOT? (Y/N)';YNS
1050 PRINT
1060 IF YNS='Y' GOTO 940
1070 FOR I=1 TO NBST
1080 SXB(I)=SXB(I)+XB(I)
1090 NEXT I
1100 SXB(I)=SXB(I)/NBST
1110 INPUT 'NUMBER OF REPLICATIONS FOR SAMPLES=';INBSA
1120 FOR I=2 TO NBST
1130 I1=I-1
1140 PRINT 'SAMPLE NO. 'I1
1150 FOR J=1 TO NBSA
1160 INPUT 'COUNTS OF BACKGROUND=';IXB(I1,J)
1170 NEXT J
1180 PRINT
1190 NEXT I
1200 INPUT 'CORRECTION NEEDS OR NOT? (Y/N)';YNS
1210 PRINT
1220 IF YNS='Y' GOTO 1110
1230 FOR I=2 TO NBST
1240 FOR J=1 TO NBSA
1250 SXB(I1)=SXB(I1)+XB(I1,J)

```



```

1260 NEXT J
1270 SXB1(I)=SXB1(I)/NBSA
1280 NEXT I
1290 IF NB=1 GOTO 1700
1300 INPUT '2 THETA OF BACKGROUND 2 POSITION=';TB2
1310 FOR J=1 TO NBST
1320 INPUT 'COUNTS OF STANDARD=';XB2(I,J)
1330 NEXT J
1340 PRINT
1350 INPUT 'CORRECTION NEEDS OR NOT? (Y/N)';YH8
1360 PRINT
1370 IF YH8='Y' GOTO 1300
1380 FOR J=1 TO NBSA
1390 SXB2(I)=SXB2(I)+XB2(I,J)
1400 NEXT J
1410 SXB2(I)=SXB2(I)/NBST
1420 FOR I=2 TO NS1
1430 I=I-1
1440 PRINT 'SAMPLE NO. ',I
1450 FOR J=1 TO NBSA
1460 INPUT 'COUNTS OF BACKGROUND=';XB2(I,J)
1470 NEXT J
1480 PRINT
1490 NEXT I
1500 INPUT 'CORRECTION NEEDS OR NOT? (Y/N)';YH8
1510 PRINT
1520 IF YH8='Y' GOTO 1420
1530 FOR I=2 TO NS1
1540 FOR J=1 TO NBSA
1550 SXB2(I)=SXB2(I)+XB2(I,J)
1560 NEXT J
1570 SXB2(I)=SXB2(I)/NBSA
1580 NEXT I
1590 GOTO 1700
1600 PRINT '*** INPUT RATIOS ***'
1610 PRINT
1620 PRINT '*** INPUT RATIOS ***'
1630 PRINT
1640 FOR I=2 TO NS1
1650 I=I-1
1660 PRINT 'SAMPLE NO. ',I
1670 INPUT 'RATIO=';SXP(I)
1680 PRINT
1690 NEXT I
1700 LPRINT:LPRINT
1710 LPRINT '***** X-RAY FLUORESCENT ANALYSIS *****'
1720 LPRINT
1730 LPRINT 'DATE ' ;ID8
1740 LPRINT 'ANALYST ' ;IA8
1750 LPRINT
1760 LPRINT 'ELEMENT ' ;IEL8
1770 IF ITYPE=2 GOTO 1970
1780 LPRINT 'SPECTRUM ' ;ISP8
1790 LPRINT 'TARGET ' ;IAR8
1800 LPRINT 'KV ' ;IXV;'KV'
1810 LPRINT 'MA ' ;IRA;'MA'
1820 LPRINT 'CRYSTAL ' ;ICR8
1830 LPRINT 'DETECTOR ' ;ID8
1840 LPRINT 'FIXED TIME ' ;IFT;'SEC'
1850 LPRINT 'MODE ' ;IM8
1860 LPRINT 'COARSE GAIN ' ;ICG8
1870 LPRINT 'BASE LINE ' ;IBL
1880 LPRINT 'WINDOW ' ;WI
1890 LPRINT 'RATEDIETEX ' ;RAI;'CPS'
1900 LPRINT 'TIME CONST ' ;ITC;'SEC'
1910 LPRINT 'CHART SPEED ' ;ICS;'MM/SEC'
1920 LPRINT
1930 LPRINT '2 THETA FOR PEAK ' ;ITP
1940 LPRINT '2 THETA FOR BACKGROUND ' ;ITB1
1950 IF NB=1 GOTO 1970
1960 LPRINT '2 THETA FOR BACKGROUND 2 ' ;ITB2
1970 LPRINT:LPRINT
1980 LPRINT USING 'L ' ;'SP. NO. ' STANDARD '
1990 FOR I=1 TO NS
2000 LPRINT USING 'L ' ;IT8(I)
2010 NEXT I
2020 LPRINT:LPRINT
2030 IF ITYPE=2 GOTO 2230
2040 LPRINT '----- COUNTS OF STANDARD AND SAMPLES -----'
2050 LPRINT
2060 FOR I=1 TO NPSA
2070 LPRINT USING 'LL','PK',:LPRINT USING '88';I,:LPRINT USING 'L ' ;'I'
2080 FOR J=1 TO NS1
2090 LPRINT USING '8888888888';XPR(J,I)
2100 NEXT J
2110 LPRINT
2120 NEXT I
2130 IF NPSA=NPST GOTO 2160
2140 LPRINT USING 'LL','PK',:LPRINT USING '88';NPST,:LPRINT USING 'L ' ;'I'
2150 LPRINT USING '8888888888';XPR(I,NPST)
2160 LPRINT
2170 FOR I=1 TO NPSA
2180 LPRINT USING '88','BO',:LPRINT USING '88';I,:LPRINT USING 'L ' ;'I'
2190 FOR J=1 TO NS1
2200 LPRINT USING '8888888888';XB1(I,J)
2210 NEXT J
2220 LPRINT
2230 NEXT I
2240 IF NBSA=NBST GOTO 2260
2250 LPRINT USING '88','BO',:LPRINT USING '88';I,:LPRINT USING 'L ' ;'I'
2260 LPRINT USING '8888888888';XB1(I,NBST)
2270 LPRINT
2280 LPRINT
2290 IF NS=1 GOTO 2420
2300 FOR I=1 TO NPSA
2310 LPRINT USING '88','BO',:LPRINT USING '88';I,:LPRINT USING 'L ' ;'I'
2320 FOR J=1 TO NS1
2330 LPRINT USING '8888888888';XB2(I,J)
2340 NEXT J
2350 LPRINT
2360 NEXT I
2370 IF NBSA=NBST GOTO 2410
2380 LPRINT USING '88','BO',:LPRINT USING '88';I,:LPRINT USING 'L ' ;'I'
2390 LPRINT USING '8888888888';XB2(I,NBST)
2400 LPRINT
2410 LPRINT

```

```

2420 LPRINT '--- AVERAGE COUNTS OF STANDARD AND SAMPLES ---'
2430 LPRINT
2440 LPRINT USING 'A      'SXP=
2450 FOR I=1 TO NS1
2460 LPRINT USING '#####.##'SXP(I),
2470 NEXT I
2480 LPRINT
2490 LPRINT USING 'A      'SXB=
2500 FOR I=1 TO NS1
2510 LPRINT USING '#####.##'SXB(I),
2520 NEXT I
2530 LPRINT
2540 IF NS=1 GOTO 2600
2550 LPRINT USING 'A      'SXB2=
2560 FOR I=1 TO NS1
2570 LPRINT USING '#####.##'SXB2(I),
2580 NEXT I
2590 LPRINT
2600 IF NS=1 GOTO 2650
2610 FOR I=1 TO NS1
2620 SXP(I)=SXP(I)-(SXB(I)+SXB2(I))/2
2630 NEXT I
2640 GOTO 2680
2650 FOR I=1 TO NS1
2660 SXP(I)=SXP(I)-SXB(I)
2670 NEXT I
2680 LPRINT USING 'A      'INT=
2690 FOR I=1 TO NS1
2700 LPRINT USING '#####.##'SXP(I),
2710 NEXT I
2720 LPRINT LPRINT
2730 LPRINT '--- RATIOS FOR SAMPLES ---'
2740 LPRINT
2750 IF I=TYPE=2 GOTO 2790
2760 FOR I=2 TO NS1
2770 SXP(I)=SXP(I)/SXP(1)
2780 NEXT I
2790 LPRINT USING 'A      'RATIO=
2800 FOR I=2 TO NS1
2810 LPRINT USING '#####.#####'SXP(I),
2820 NEXT I
2830 LPRINT LPRINT
2840 IF EL(C)'P' GOTO 2960
2850 FOR I=2 TO NS1
2860 SXP(I)=SXP(I)*1.454-.0295
2870 IF SXP(I)>.1 THEN SXP(I)=1000
2880 NEXT I
2890 LPRINT '--- CONTENTS OF ELEMENT ---'
2900 LPRINT
2910 LPRINT USING 'A      'P205 CONTENT (X)
2920 FOR I=2 TO NS1
2930 LPRINT USING '#####.##'SXP(I),
2940 NEXT I
2950 LPRINT
2960 IF EL(C)'X' GOTO 3080
2970 FOR I=2 TO NS1
2980 SXP(I)=SXP(I)*4.427-.293
2990 IF SXP(I)>.6 THEN SXP(I)=1000
3000 NEXT I
3010 LPRINT '--- CONTENTS OF ELEMENT ---'
3020 LPRINT
3030 LPRINT USING 'A      'X20 CONTENT (X)
3040 FOR I=2 TO NS1
3050 LPRINT USING '#####.##'SXP(I),
3060 NEXT I
3070 LPRINT
3080 IF EL(C)'CA' GOTO 3200
3090 FOR I=2 TO NS1
3100 SXP(I)=SXP(I)*7.266-.171
3110 IF SXP(I)>.3 THEN SXP(I)=1000
3120 NEXT I
3130 LPRINT '--- CONTENTS OF ELEMENT ---'
3140 LPRINT
3150 LPRINT USING 'A      'CA0 CONTENT (X)
3160 FOR I=2 TO NS1
3170 LPRINT USING '#####.##'SXP(I),
3180 NEXT I
3190 LPRINT
3200 IF EL(C)'MO' GOTO 3320
3210 FOR I=2 TO NS1
3220 SXP(I)=SXP(I)*94.32-.03
3230 IF SXP(I)>.6 THEN SXP(I)=1000
3240 NEXT I
3250 LPRINT '--- CONTENTS OF ELEMENT ---'
3260 LPRINT
3270 LPRINT USING 'A      'MO0 CONTENT (X)
3280 FOR I=2 TO NS1
3290 LPRINT USING '#####.##'SXP(I),
3300 NEXT I
3310 LPRINT
3320 IF EL(C)'PN' GOTO 3440
3330 FOR I=2 TO NS1
3340 SXP(I)=SXP(I)*1.451-.085
3350 IF SXP(I)>.12 THEN SXP(I)=1000
3360 NEXT I
3370 LPRINT '--- CONTENTS OF ELEMENT ---'
3380 LPRINT
3390 LPRINT USING 'A      'PN0 CONTENT (X)
3400 FOR I=2 TO NS1
3410 LPRINT USING '#####.##'SXP(I),
3420 NEXT I
3430 LPRINT
3440 IF EL(C)'FE' GOTO 3560
3450 FOR I=2 TO NS1
3460 SXP(I)=SXP(I)*12.66-.228
3470 IF SXP(I)>.8 THEN SXP(I)=1000
3480 NEXT I
3490 LPRINT '--- CONTENTS OF ELEMENT ---'
3500 LPRINT
3510 LPRINT USING 'A      'FE203 CONTENT (X)
3520 FOR I=2 TO NS1
3530 LPRINT USING '#####.##'SXP(I),
3540 NEXT I
3550 LPRINT
3560 IF EL(C)'AL' GOTO 3690
3570 FOR I=2 TO NS1
3580 SXP(I)=SXP(I)*2.173+12.17
3590 IF SXP(I)>.16 THEN SXP(I)=1000
3600 IF SXP(I)<.19 THEN SXP(I)=1000
3610 NEXT I
3620 LPRINT '--- CONTENTS OF ELEMENT ---'
3630 LPRINT

```

```

3640 LPRINT USING "4          4" 'AL203 CONTENT (x)
3650 FOR I=2 TO NS1
3660 LPRINT USING "#####.###",SXP(I),
3670 NEXT I
3680 LPRINT
3690 IF EL(I)"I" GOTO 3810
3700 FOR I=2 TO NS1
3710 SXP(I)=SXP(I)+7.704+.046
3720 IF SXP(I)>1.2 THEN SXP(I)=1000
3730 NEXT I
3740 LPRINT "---- CONTENTS OF ELEMENT ----"
3750 LPRINT
3760 LPRINT USING "4          4" 'T102 CONTENT (x)
3770 FOR I=2 TO NS1
3780 LPRINT USING "#####.###",SXP(I),
3790 NEXT I
3800 LPRINT
3810 IF EL(I)"S" GOTO 3940
3820 FOR I=2 TO NS1
3830 SXP(I)=SXP(I)+33.28+25.9
3840 IF SXP(I)>75 THEN SXP(I)=1000
3850 IF SXP(I)<55 THEN SXP(I)=1000
3860 NEXT I
3870 LPRINT "---- CONTENTS OF ELEMENT ----"
3880 LPRINT
3890 LPRINT USING "4          4" 'S102 CONTENT (x)
3900 FOR I=2 TO NS1
3910 LPRINT USING "#####.###",SXP(I),
3920 NEXT I
3930 LPRINT
3940 GOTO 440
3950 END

```