HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Beiträge zur Kenntnis der chemischen Eigenschaften des Ludwigits von Hol-Kol bei Suan, Korea (Studien über japanischen Bormineralien. V)
Author(s)	Harada, Zyunpéi
Citation	Journal of the Faculty of Science, Hokkaido Imperial University. Ser. 4, Geology and mineralogy, 4(1-2), 165-171
Issue Date	1938
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/35783
Type	departmental bulletin paper
File Information	4(1-2)_165-172.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

BEITRÄGE ZUR KENNTNIS DER CHEMISCHEN EIGENSCHAFTEN DES LUDWIGITS VON HOL-KOL BEI SUAN, KOREA

(Studien über japanischen Bormineralien. V)

Von

Zyunpéi HARADA

Mitteilung aus dem geolog.- und mineralogischen Institut,
Naturwissenschaftliche Fakultät, Kaiserliche
Universität zu Hokkaidô. Nr. 196.

B. KOTŌ[1] untersuchte die Hol-Kol Kontakterzlagerstätten, bei Suan in Kōkaidō, Korea, beschrieb das Vorkommen der seidenglänzenden radialfaserigen Mineralaggregate, die dem Turmalin ähneln sind, in kontaktmetamorphem dolomitischem Kalkstein vorkommen, und bestimmte das Mineral als Ilvait. Später hielt nach mikroskopischen und paragenetischen Untersuchungen D. F. HIGGINS[2] dasselbe Mineral für ein stark eisenreiches Pyroxen der Hedenbergitgruppe und schlug für es den Namen "Collbranit" vor, zu Ehren des Besitzer der Hol-Kol Bergwerke, Collbran. Drei Jahre später wurde die chemische Analyse dieses Minerals von E. V. SHANNON[3] ausgeführt.

Er hielt:

TABELLE 1.

	Gw.%
Fe_2O_3	32.49
FeO	10.40
MgO	35.54
B_2O_3	16.80
SiO_2	0.40
Al_2O_3	2.32
MnO	0.36
CaO	1.86
H_2O	1.42
Summe	100.59

(1) B. KOTO: The Geology and Ore Deposits of the Hol-Kol Gold Mine, Suan District, Korea. Journ. Coll. Sci., Imp. Univ. Tokyo, **27**, Art. 12. (1910) 1–32.

(2) D. F. HIGGINS: Geology and Ore Deposits of Collbran Contact of the Suan Mining Concession, Korea. Econ. Geol. **13**, (1918) 1–13.

(3) E. V. SHANNON: Identification of Collbranite with Ludwigite. Am. Min. **6**, (1921) 86–88.

Es wurde auf Grund der oben angegebenen von SHANNON ausgeführten Analyse als mit normalem Ludwigit chemisch identisch befunden.

Dagegen bezweifelte N. HOSINA,[4] dass das von SHANNON analysierte Material mit dem Ilvait von KOTŌ und Collbranit von HIGGINS übereinstimmt, weil eingehende mineralogische Beschreibung fehlte. Aber T. WATANABE[5] bewies, dass der Ludwigit von SHANNON dem von KOTŌ beschriebenen Ilvait entspricht, weil diese Mineralart in Hol-Kol nur einheitlich vorkommt.

Unter diesen Umständen schien eine vollkommenere Untersuchung des Minerals durchaus notwendig, um seine Eigenschaften richtig zu erkennen. Obgleich die Untersuchung des Minerals mehr oder weniger vollkommen durchgeführt ist, so ist doch die Arbeit in keiner Weise vollständig zu nennen. Es fehlt bis jetzt eine kristallographische Untersuchung. Es fehlen auch genaue Bestimmungen der Hauptlichtbrechungsexponenten, da die gewöhnliche Art des Vorkommens nicht einladend für eine solche Untersuchung ist. Nur die chemische Analyse ist für die Diskussion der Zusammensetzung des Minerals brauchbar und so werden noch weitere Analysen sehr willkommen sein.

Vor einigen Jahren hat Herr Prof. T. WATANABE vom hiesigem Institut die Erzlagerstätten von Hol-Kol untersucht und den Ludwigit aus kontaktmetamorphem dolomitischem Kalkstein gesammelt, die über das Erzlager derselben Bergwerke geschichtet ist.

Das Untersuchungsmaterial wurde mir von meinen Kollegen T. WATANABE in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt. Hierfür sei an dieser Stelle mein bester Dank ausgesprochen.

Der kontaktmetamorphe dolomitische Kalkstein ist dicht und besitzt ein geflecktes Aussehen, das von den schwarzen Ludwigitbüscheln auf dem weissen Kalkspatuntergrunde herrührt. (Fig. 1).

Der Ludwigit tritt in sehr kleinen Fasern auf. Die Ludwigitfasern sind zwar gewöhnlich radial angeordnet, aber sie zeigen bisweilen in unregelmässigen Aggregaten andere Formen, während die Enden "Pinsel" feiner Fasern zeigen. Gelegentlich bilden solche Aggregate sehr grössere Massen in dem Muttergestein.

---

(4) M. HOSINA: Ludwigite from the Suan Gold Mine, Jour. Geogr. Soc. Tokyo, **33**, (1912) 576–578.

(5) T. WATANABE: On the Gold-Copper-Bismuth Ores of the New Ore Body, Hol-Kol Gold Mine, Suan, Korea, I. Journ. Geol. Soc. Tokyo. **40**, (1933). 80.

Unter dem Mikroskop sieht es ganz dunkel oder fast opak aus und die Absorption ist auch sehr stark, trotzdem der Schnitt sehr dünn ist. Daher sind genaue Messungen schwer zu erhalten.

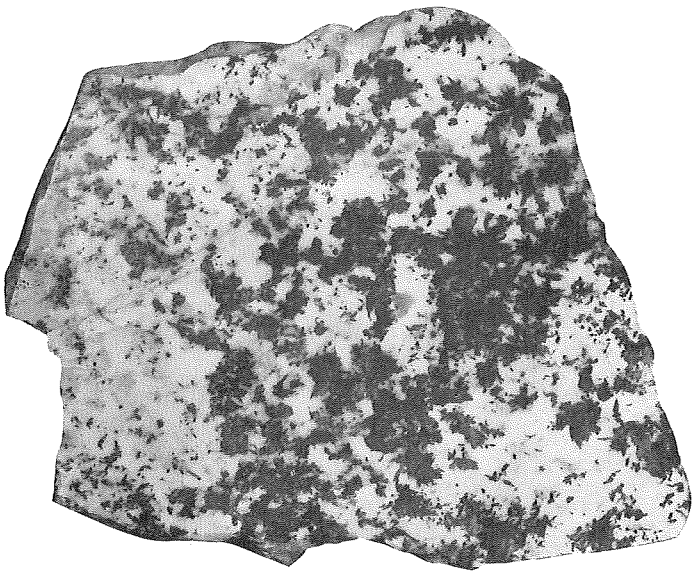

Fig. 1. $\times\frac{1}{2}$

Das Mineral besitzt einen sehr starken Pleochroismus, von dunkelgrün zu dunkelbraun oder fast opak; letztere Farbe erscheint immer in der Faserlängsrichtung. Die Auslöschungen sind auf allen Schnitten parallel. Das Mineral ist optisch positiv und der optische Charakter der Hauptentwicklungszone (Faserlängsrichtung) ist auch positiv, sodass die optische Achsenebene parallel zu Faserlängsrichtung verläuft, die mit der Richtung der kristallographischen c-Achse übereinstimmt. Die spitze Bisektrix steht parallel zu Faserlängsrichtung. Die Beziehung des Pleochroismus zu den kristallographischen Achsen gibt folgende Zusammenstellung.

$X = Y =$ Dunkelgrün

$Z =$ Dunkelbraun oder fast opak.

und $X = Y < Z$.

In Dünnschliffen zeigt der Ludwigit keine Einschlüsse. Das Material ist gewöhnlich rein.

Das spezifische Gewicht wurde mittels des Pyknometer bestimmt. Das auf den leeren Raum und auf Wasser von 4°C bezogene spezifische Gewicht des Ludwigits von Hol-Kol beträgt:

$$d_{13°/4°/v} = 3.907 \pm 0.003$$

Das Material für die Analyse wurde zuerst fein gepulvert, sorgfältig mit einem schwachen Magneten getrennt, und weiterhin von dem geringen Zusatz an beigemengtem Kalkspat unter dem Mikroskop ausgelesen.

Die chemische Analyse wurde von Herrn R. HIRATUKA, kaiserl. geol. Landesanstalt Japans unter Anleitung von Herrn Prof. S. YAMANE, Direktor der kaiserl. geol. Landesanstalt in liebenswürdiger Weise ausgeführt, wofür es mir gestattet sei, an dieser Stelle den genannten Herren meinen höflichsten Dank auszusprechen.

TABELLE 2.

	1.	2.	3.	4.
	Gw. %	Gw. %	Mol. Prop.	Verhält.
SiO_2	0.46	--	—	
Al_2O_3	3.02	3.48	0.0341	1.06
Fe_2O_3	28.92	33.37	0.2090	
FeO	8.52	9.83	0.1368	4.00
MnO	0.14	0.16	0.0023	
MgO	29.69	31.41	0.7790	
CaO	4.48	—	—	
B_2O_3	16.30	18.81	0.2701	1.18
H_2O	2.55	2.94		
CO_2	5.53	—		
Summe	99.61	100.00		

Die erste Spalte zeigt, dass das Material, geringe Beimengungen an Forsterit und Kalkspat besitz.

Die Zahlen der zweisten Reihe zeigen die nach Abzug des Forsterits und Kalkspats durch Umrechnung auf 100% sich ergebenden Werte.

Aus den erhaltenen Analysenresultaten lassen sich folgende Verhältnisse berechnen:

$$R^{II}O : Fe_2O_3 : B_2O_3 = 4.00 : 1.06 : 1.18$$

und es stimmt die neue Analyse gut zu dem Verhältniss

$$R^{II}O : Fe_2O_3 : B_2O_3 = 4 : 1 : 1,$$

so dass dem Ludwigit die Analysenformel $4R^{II}O.Fe_2O_3.B_2O_3$ zukommt. Nach den oben angeführten Analysenresultaten könnte man die Formel des Ludwigits von Hol-Kol durch den SHANNONschen Formeltypus $3MgO.B_2O_3.(0.6Fe,0.4Mg)O.Fe_2O_3$ ausdrücken, in welcher der Ludwigit von Hol-Kol also sich deutlich als eine isomorphe Mischung von Ferro-Ludwigit und Magnesio-Ludwigit erkennen lässt, in welcher 3 Teile Ferro-Ludwigit und 2 Teile Magnesio-Ludwigit enthalten sind.

Abgesehen vom hohen Wassergehalte stimmt die Analyse sehr nahe mit den oben angegebenen chemischen Analysenresultaten überein, die von E. V. SHANNON früher erhalten wurden.

Zum Vergleich mit der Analyse des Ludwigits von Hol-Kol stelle ich die anderen bekannten Analysen hier unten zusammen. (Tabelle 3.)

Den erhaltenen Wassergehalt des Ludwigits vom Originalfundort rechnete Whitfield, der dasselbe Mineral analysierte, zu den basischen Bestandteilen des Minerals, dagegen betrachtete V. T. SCHALLER den Wassergehalt, der in vielen Analysen angegeben wird, als für das Mineral nicht wesentlich, und bei der Berechnung hat er das gesammte Wasser unberücksichtigt gelassen.

E. V. SHANNON,[6] auf der W. F. HILLEBRANDschen Ansicht über das Wasser in Mineral fussend, erklärt, dass eine grosse Menge Wasser an dem faserigen Ludwigit durch seine grosse Oberfläche so fest adsorbiert ist, dass selbst bei Erhitzung über 110°C. noch ein merklicher Prozentsatz davon festgehalten wird.

Aus diesem Grund nahm E. V. SHANNON die Schallerschen Meinung an, und betrachtete den Wassergehalt als für das Mineral nicht wesentlich.

Aus diesem Standpunkt wird die aus der obigen Zusammenstellung ersichtliche Abweichung im Wassergehalt der beiden Analysen des Ludwigits von Hol-Kol seine Ursache wahrscheinlich in dem Umstande, dass verschiedene Mengen adsorbierten Wassers in verschiedenen faserigen Strukturen zurückgehalten worden sind. Diese Meinung wird noch dadurch gestützt, dass die beiden Analysen für die Hauptbestandteile dieselben Ergebnisse zeigen.

(6) E. V. SHANNON: Ludwigites from Idaho and Korea. Proc. U. S. Nat. Mus., No. 59 (1921). 674.

TABELLE 3.

Chemische Analysenresultate des Ludwigits.

	1.	2.	3.	4.	5.	7.	7.	8.
Fundort	Theor. $3MgO.B_2O_3$ $FeO.Fe_2O_3$	Ungarn	,,	,,	,,	Philipsburg, Montana	Hol-Kol, Korea	Yauli, Peru
Analytiker		Ludwig u. Sipöcz	,,	Whitfield	Schaller	Schaller	Shannon	Plews
SiO_2	—	—	—	—	—	—	0.40	3.80
Al_2O_3	—	—	—	—	—	2 27	2.32	0.92
Fe_2O_3	37.80	39.92	39.29	37.93	35.67	37.37	32.49	34.55
FeO	17.00	12.46	17.67	15.78	15.87	7.27	10.40	5.27
MnO	—	Spur	Spur	0.16	—	—	0.36	Spur
MgO	28.63	31.69	26.91	30.57	28.88	33.78	34.54	34.80
CaO	—	—	—	—	—	—	1.86	3.75
B_2O_3	16.57	16.09	15.06	12.04	[17.02]	16.94	16.80	14.00
$H_2O(+)$	—	—	—	} 3.62	0.82	<107° 1.24	1.42	>110° 0.25
$H_2O(-)$	—	—	—	}	0.51	>107° 1.13	—	—
CO_2	—	—	—	—	0.90	—	—	—
Unlöslich	—	—	—	—	0.36	—	—	2.66 (Unbest.)
Summe	100.00	100.16	98.93	100.00	100.00	100.00	100.59	100.00

2. 3) Ungarn; F. Ludwig u. L. Sipöcz, Tsch. Min. Mitt. **59** (1874)
4) Ungarn; J. E. Whitfield, Am. Journ. Sci. **34** (1887) 284.
5) Ungarn; W. T. Schaller, Z. X. **48** (1911) 578, U. S. Geol. Surv. Bull. 490, (1911), 31.
6) Philipsburg, Montana; wie oben. Z. X. **48** (1911) 546, U. S. Geol. Surv. Bull. 490, (1911), 29.
7) Hol-Kol, Korea; E. V. Shannon; Am. Min. **6** (1921) 88; U. S. Nat. Museum **59** (1921) 667–676.
8) Yauli, Peru; Anal. George Plews bei M. G. Edwards, Am. Journ. Sci. V Ser. **7** (1924) 487.

Aus den Beziehungen zwischen magnetischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung hatte E. V. SHANNON[7] auf das Vorhandensein des $FeO.Fe_2O_3$-Moleküls geschlossen.

Wird die Zusammensetzung des Ludwigits durch die Formel $3MgO.B_2O_3.FeO.Fe_2O_3$ ausgedrückt, so erhält man nach E. V. SHANNON eine Erklärung für das Vorhandensein der magnetischen Eigen-

schaften. Von den oben angegeben Analysenresultaten des Ludwigits von Hol-Kol erhält man eine Ludwigitformel, die mit der von SHANNON ganz übereinstimmt. Sie lautet

$$3MgO \cdot B_2O_3 \cdot (Fe, Mg)O \cdot Fe_2O_3 .$$

Aus den oben angestellteten erneuten Untersuchungen darf man schliessen, dass der Ludwigit von Hol-Kol, Korea, ein Ludwigit von nicht abnormaler Zusammensetzung ist, wie auch schon früher von E. V. SHANNON festgestellt wurde.

(7) E. V. SHANNON: loc. cit., 673.