

Kotoit, ein neues gesteinsbildendes Magnesiumborat.

Von TAKEO WATANABE (Sapporo, Japan).

Mit 9 Textfiguren.

Von der Kontaktlagerstätte Hol Kol in Korea wird ein neues Mineral Kotoit $Mg_3B_2O_6$ mit seinen kristallographischen und physikalischen Eigenschaften beschrieben. Dasselbe Mineral wurde auch in einem Marmor von Rézbánya festgestellt.

I. Einleitung.

Bei meinen Studien der Gold-Kupfer-Wismut-Vorkommen in der Grube Hol Kol bei Suan auf Korea fand ich Magnesiumorthoborat ($Mg_3B_2O_6$) als Kontaktmineral in metamorphosiertem dolomitischem Marmor. Dieses in der Natur bisher unbekannte Borat findet sich dort in einer Menge von sicherlich über 1000 Tonnen. Ich möchte es als „Kotoit“ bezeichnen zu Ehren des verstorbenen Prof. Dr. BUNDJIRÓ KOTÓ an der Universität Tokio, der 1910 zum ersten Male über die Lagerstätte von Hol Kol wissenschaftlich gearbeitet hatte. Im Verlauf der vorliegenden Arbeit habe ich auch einen Marmor aus Rézbánya mit dem seltenen Mineral Szaibelyit untersucht. Es war überraschend für mich, zu sehen, daß auch in diesem Marmor sehr viel Kotoit anwesend ist. Es ist anzunehmen, daß dieses Mineral auch in anderen Magnesium-Bor-Vorkommen auftritt, daß es aber wegen seiner optischen Ähnlichkeit mit Olivin und Pyroxenen bisher nicht richtig erkannt wurde.

Im Vorkommen von Hol Kol treten neben dem Kotoit noch weitere Magnesium-Bor-Mineralien wie Ludwigit, Fluoborit, Szaibelyit und andere auf.

Die vorliegende Arbeit wurde hauptsächlich im Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Dem Direktor des Institutes, Herrn Prof. Dr. P. RAMDOHR, der mir entgegenkommend die nötigen Hilfsmittel des Institutes zur Verfügung stellte und stets seine Anregungen und wertvollen Ratschläge gegeben hat, möchte ich hier meinen ergebensten Dank aussprechen. Mein ganz besonderer

Dank gilt weiterhin Herrn Dr. W. HARTWIG für seine Mithilfe bei der Darstellung des künstlichen Magnesiumorthoborates und Herrn Dr. H. STRUNZ für seine stetige Mithilfe bei den röntgenographischen Untersuchungen.

Ein Teil der Arbeit wurde im Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung durch das Entgegenkommen des Herrn Prof. Dr. W. EITTEL, des Direktors des Institutes, und des Herrn Dr. O. RADCZEWSKI ausgeführt, wofür ich den beiden Herren zu aufrichtigem Dank verpflichtet bin.

Herr J. SCHROETER von der Technischen Hochschule Berlin hat mir freundlicherweise viele Proben von seltenen und schwer erreichbaren Magnesium-Bor-Mineralien geschenkt, wofür ich ihm ebenfalls bestens danke.

II. Vorkommen.

a) Hol Kol.

(Literatur: HARADA [11], HIGGINS [13], KOTO [17], SHANNON [27,28],
WATANABE [30].)

Etwa 150 km nord-nord-westlich von Keizyô (Seoul), der Hauptstadt Koreas, liegt der seit langer Zeit bekannte Gold-Distrikt von Suan. Hier intrudierte in spätkretazischer Zeit ein granitisches Magma in die vor der Intrusion stark gefalteten und schwach metamorphosierten präcambrischen Sedimente. Am nördlichen Kontakt des „Suan-Granites“ befindet sich die Grube Hol Kol. Hier wurden magnesiareiche Carbonatgesteine unter Zufuhr von Si, Al, K, B, Cl, F, Au, Ag, Cu, Bi, Te, S aus dem granodioritischen ($\text{SiO}_2 = 68\%$) bis granitischen ($\text{SiO}_2 = 72\%$) Magma stark metamorphosiert. Zahlreiche Kontaktminerale wurden dabei neugebildet. Ein Skarnerkörper, der hauptsächlich aus Diopsid, Klinohumit und Phlogopit besteht, wurde vor 10 Jahren etwa 100 m vom Kontakt entfernt im dolomitischen Marmor entdeckt und Neuerzkörper genannt. Dieser Erzkörper hat im oberen Teil einen elliptischen bis kreisrunden Querschnitt und ist über 200 m weit in die Tiefe zu verfolgen, wobei er sich manchmal verzweigt. Obwohl die Form des Neuerzkörpers nach dem Umrisse der abgebauten Partien als ein ganz großer Erzschlauch oder eine steilefallende Pipe (mit dem Einfallswinkel $60-80^\circ$) betrachtet werden kann, ist sie doch an den Wänden des Abbaustoßes unter Tag sehr unregelmäßig verzweigt und gelappt (Fig. 1 u. 2¹).

¹) Bemerkungen zu Fig. 1 und Fig. 2. Die Richtung der Ludwigit-Bänder ist parallel der ursprünglichen Schichtung des Dolomits. Die Anordnung des Erzkörpers, der ungefähr parallel der Schicht des Nebengesteins sitzt, deutet darauf hin, daß die Skarnbildung, d. h. die Verdrängung des Marmors durch die pneumatolytische Erzlösung und die Kotoitbildung ohne wesentliche Verdrängung der Originalstruktur des Marmors vor sich gegangen ist.



Fig. 1. Photographie eines Skarn-Erzkörpers von Hol Kol (etwa 500 m unter Tag in einer Höhle aufgenommen).

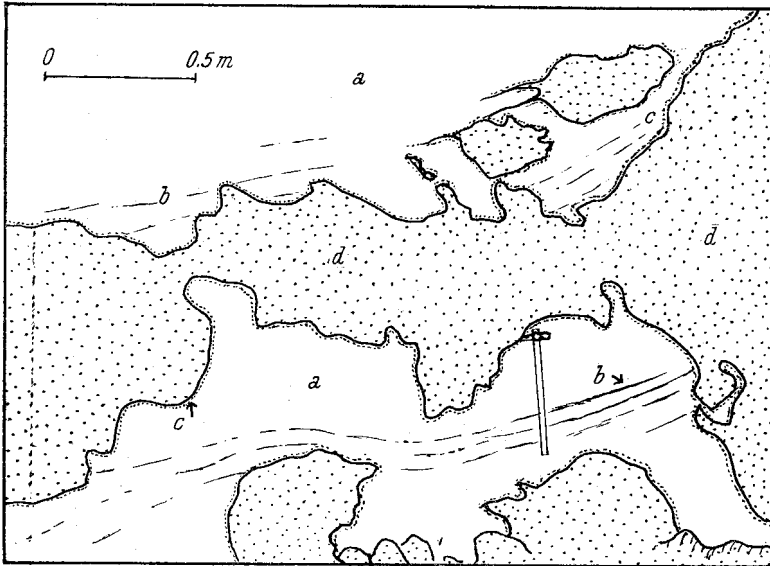


Fig. 2. Dasselbe wie Fig. 1, übergezeichnet. — a) weiß = der den Kotoit enthaltende Marmor. — b) mit schwarzen Strichen = Ludwigit-Bänder. — c) punktierte Linie = die aus Klinohumit und Kalkspat bestehenden Reaktionssäume. — d) punktiert = Diopsid-Klinohumit-Phlogopit-Skarn, mit Gold-Kupfer-Wismut-Erz.

Zwischen dem Erzkörper und dem weißen Nebengestein bemerkt man immer sehr schmale, gelbbraunliche Reaktionssäume, die aus Klinohumit und Kalkspat bestehen (Fig. 3). Anschließend tritt der weiße Marmor mit zerstreuten Flecken und schwarzen Bändern von Ludwigit auf (Fig. 4, S. 445). Sein Aussehen ist dem des gewöhnlichen Marmors so ähnlich, daß man kaum irgend-

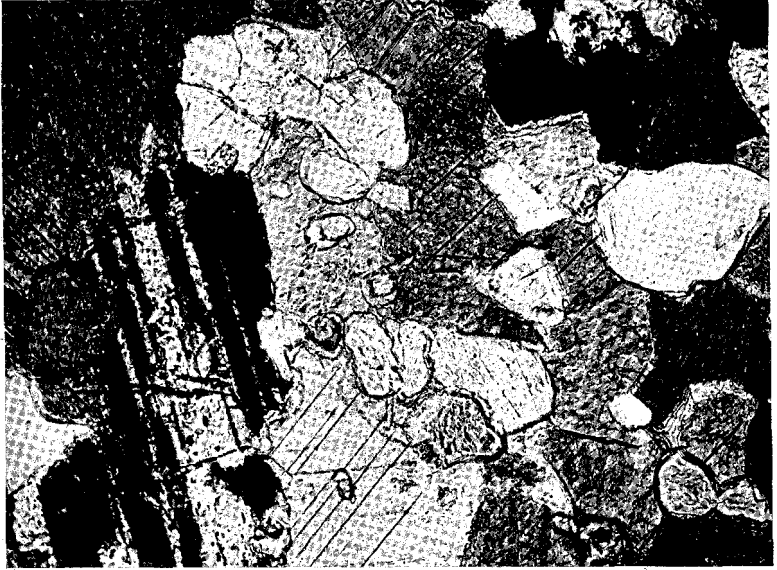


Fig. 3. Kotoit und Klinohumit, Hol Kol, Korea.

Mehrere rundliche Körner von Kotoit, deren Orientierung einheitlich ist, sind durch Kalkspat verkittet. Der Klinohumit zeigt schöne polysynthetische Zwillinglamellierung. Vergr. 150× Nic.+ Dünnschliff.

welche besondere Kennzeichen mit bloßem Auge erkennen kann. Unter dem Mikroskop zeigt er eine Pencatit-Predaztit-ähnliche Struktur (Fig. 5, S. 445), enthält aber (statt Periklas oder Brucit wie im Predaztit-Pencatit) zahlreiche 0.15 mm große, rundliche, hoch doppelbrechende Körner eines bisher unbekanntes Minerals. Am Anfang meines Studiums hielt ich dieses Mineral wegen seiner optischen Ähnlichkeit mit Mg-Pyroxenen vorläufig für Klinoenstatit. Wäre es wirklich Klinoenstatit (Pigeonit), so würde eine ungewöhnliche Paragenese vorliegen. Da es mir schließlich gelang, ganz reines Material des vermeintlichen Klinoenstatites zu erhalten,

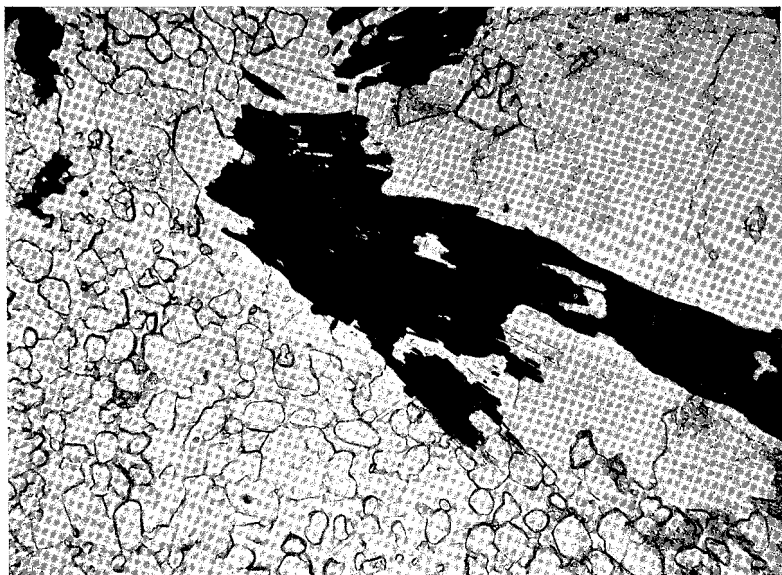


Fig. 4. Ludwigit (schwarz) und Kotoit (weiß, körnig) im Marmor, Hol Kol, Korea. In der Umgebung von Ludwigit findet man gewöhnlich Kalkspat, der keinen Kotoit enthält. Vergr. 50×. Dünnschliff.

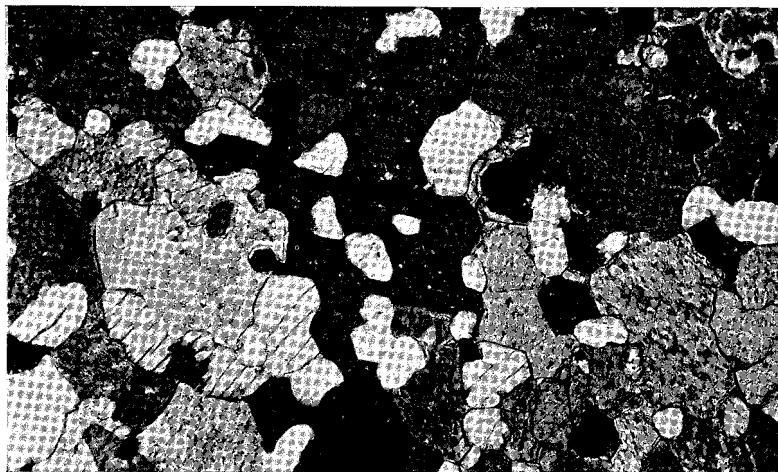


Fig. 5. Kotoit, Hol Kol, Korea.

Die Körner von Kotoit verteilen sich gleichmäßig im Marmor, dessen Struktur derjenigen von Predazsit oder Pencatit sehr ähnelt. Die einheitliche Orientierung des Kotoits ist an Spaltrissen (nach 110) gut erkennbar. Einige Kristalle sind von prismatischen Flächen, wahrscheinlich (101), begrenzt. Vergr. 150×, Nicol +, Dünnschliff.

konnte ich seine Eigenschaften eingehend studieren und es schließlich als neues Mineral Kotoit bestimmen.

Es wurde bereits 1933 von mir [30] beobachtet, daß sich der Dolomit, der einen kleinen Gehalt von SiO_2 und Al_2O_3 als Verunreinigung enthielt, bei der thermischen Kontaktmetamorphose am „Suan-Granit“ unter höherem Druck ohne Dissoziation des großen Teiles der Dolomit-Moleküle in den Forsterit- und Spinell-haltigen Dolomitmarmor umgewandelt hatte. Unter niedrigem Druck wandelte er sich in Predazzit oder Pencatit um (HUNT u. FAUST [14], WATANABE [31]), aber unter Bor-Zufuhr war die Metamorphose des Dolomits ganz verschieden. Solche Entstehungsprozesse des Dolomitmarmors wurden auch von HATCH und RASTALL [12] beschrieben.

Während der Erzzuführung durch pneumatolytische Lösungen aus dem erstarrenden Magma wanderte die leicht flüchtige Borsäure viel weiter als Kieselsäure, Aluminium und Kali in das Nebengestein (den Dolomit) hinein und verursachte dort dessen Entdolomitierung. Ein Teil der Kohlensäure des Dolomits wurde ausgetrieben, dagegen wurde die zugeführte Borsäure von ihm absorbiert und bildete mit Magnesia die stabile Verbindung Magnesiumorthoborat; denn die Dissoziationstemperatur des Magnesiumcarbonates im Dolomitmolekül ist viel niedriger als die des Calciumcarbonates (W. EITEL [3], K. KANI [15]). Während dieses Vorganges wurden bei Anwesenheit von SiO_2 und Al_2O_3 Forsterit und Spinell und unter Zufuhr von Fluor auch Klinohumit neu gebildet.

Um die Ähnlichkeit dieses Marmors mit Predazzit-Pencatit unter Zugrundelegung der relativen Menge seiner Bestandteile zu prüfen, wurden die Dünnschliffe mit dem Integrationstisch „Sigma“ nach DRESCHER-KADEN (RADCZEWSKI u. SCHWIETE [24]) ausgemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Es ist als charakteristisch aufzufassen, daß der Kalkspatanteil durchwegs 65–80% der Gesamtmenge des Gesteins ausmacht.

Neben den Hauptbestandteilen Kalkspat und Kotoit fand ich Forsterit, Klinohumit, Spinell, Ludwigit und unbekannt Mineralien, die wegen des Mangels an Material noch nicht bestimmt werden konnten. Ludwigit war von B. KOTÔ [17] als Lievrit bestimmt und später von B. HIGGINS [13] als neues Mineral „Collbranit“ aufgefaßt worden, er wurde von E. V. SHANNON [27, 28] und Z. HARADA [11] als unzweifelhaftes Mg-Fe-Borat erkannt. Wo die Zufuhr von Wasser stark war, wurde der Kotoit zersetzt und in Szaibelyit umgewandelt

(Fig. 6). Die optischen Daten für diese Mineralien sind in Tab. 2 ausführlich zusammengestellt. Alle Brechungsindizes wurden nach der Einbettungsmethode mit Na-Licht bestimmt; die Fehlergrenze ist $\pm 0'003$. Die Bestimmung von 2V erfolgte mit dem U-Tisch.

Tabelle 1.

Ergebnisse der quantitativen Ausmessungen der Dünnschliffe.

a) Die Kotoit enthaltenden Marmore.

| | Marmor von Hol Kol (Nr. 260) Sp. Gew. = 2'87 | | | Marmor von Hol Kol (Nr. 839c) | |
|-------------------|-------------------------------------------------|------------|------------|----------------------------------|------------|
| | Sp. Gew. | Vol.-Proz. | Gew.-Proz. | Vol.-Proz. | Gew.-Proz. |
| Kalkspat | 2'71 | 72'3 | 69'5 | 71'3 | 68'5 |
| Kotoit | 3'11 | 19'5 | 21'4 | 21'3 | 23'9 |
| Forsterit | 3'22 | 4'6 | 5'3 | 4'5 | 5'1 |
| Spinell | 3'54 | 0'5 | 0'6 | 0'5 | 0'6 |
| unbekannte . . . | | | | | |
| Mg-Borate, | | | | | |
| Ludwigit u. a. | 2'90 | 3'1 | 3'2 | 1'9 | 1'9 |

| | Zwischenmasse des Marmors von Rézbánya | | |
|---------------------|-------------------------------------------|------------|------------|
| | Sp. Gew. | Vol.-Proz. | Gew.-Proz. |
| Kalkspat | 2'71 | 81'0 | 79'1 |
| Kotoit | 3'06 | 16'7 | 18'5 |
| Szaibelyit | 2'70 | 2'0 | 2'0 |
| Sulfid (Zinkblende) | 4'0 | 0'3 | 0'4 |

b) Die Brucit enthaltenden Marmore.

| | Pencatit v. Oregon, U.S.A. | | | Predazzit v. Nantei, Korea | | |
|---------------------|-----------------------------------------|------------------|------------------|----------------------------|------------------|------------------|
| | Sp. Gew. | Vol.- Prozent | Gew.- Prozent | Sp. Gew. | Vol.- Prozent | Gew.- Prozent |
| Kalkspat | 2'72 | 70'0 | 72'1 | 2'71 | 66'1 | 68'7 |
| Brucit | 2'40 | 26'1 | 23'7 | 2'40 | 32'9 | 30'3 |
| Antigorit | 2'60 | 3'1 | 3'0 | 2'50 | 1'0 | 1'0 |
| Forsterit | 3'21 | 0'5 | 0'6 | — | — | — |
| Periklas | 3'60 | 0'2 | 0'3 | — | — | — |
| Rutil, | 4'2 | 0'1 | 0'2 | — | — | — |
| Fe-Oxyd | 3'8 | | | | | |
| | nach W. F. HUNT und G. T. FAUST [14] | | | nach T. WATANABE [31] | | |

Tabelle 2.

Optische Daten für die Mineralien im Marmor von Hol Kol.

| Name | Chemische Zusammen- setzung | System, Habitus | Korn- größe mm | Licht- brechung ($\pm 0'003$) | Doppel- brechung |
|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------|---------------------|
| Kalkspat | CaCO_3 | körnig, | 0'2-0'3 | n. best. | hoch |
| Kotoit | $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ | körnig, hypidiomorph | 0'1-0'15 | $\alpha = 1'652$ $\beta = 1'653$ $\gamma = 1'673$ | 0,021 |
| Forsterit | Mg_2SiO_4 | idiomorph, tafelig nach (100) | 0'5-1'5 | $\alpha = 1'638$ $\beta = 1'651$ $\gamma = 1'669$ | 0'031 |
| Klinohumit | $4\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot$ $\cdot \text{Mg}(\text{F}, \text{OH})_2$ | allotriomorph, Zw. lamelliert | 0'2-1'0 | $\alpha = 1'625$ $\beta = 1'631$ $\gamma = 1'655$ | 0'030 |
| Spinell | MgAl_2O_4 | oktaedrisch, idiomorph | 0'01 | $n. = 1'718$ | 0 |
| unbekanntes Magnesium- borat | $\text{Mg}, \text{B}, \text{H}_2\text{O}$ (qualitativ) | rhombisch, // C gestreckt | 0'5-5 | $\alpha = 1'596$ $\beta = 1'639$ $\gamma = 1'670$ | 0'074 |
| Ludwigit | $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ | rhombisch, prismatisch, faserig | 0'5-5'0 | hoch | hoch |
| Fluoborit | $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6 \cdot$ $\cdot 3\text{Mg}(\text{OH}, \text{F})_2$ | hexagonal, prismatisch // C | 0'5-1'0 | $\omega = 1'510$ $\varepsilon = 1'522$ | 0'028 |
| Szaibelyit | HMgBO_3 | nadelig | 0'2 | $\omega = 1'650$ $\varepsilon = 1'576$ | 0'074 |
| unbekanntes Mineral | ? | rhombisch?, nadelig | 0'2-0'5 | hoch | mäßig |
| Erze | Kupferkies, Cubanit, Vallerit, Magnetkies, Magnetkies, Zinkblende, Buntkupfer- erz, Cu-Bi-Erze, Wismut, Gold u. a. | | | | |

Von Interesse ist, daß Magnetit und Kotoit niemals zusammen auftreten, sondern daß an den Stellen, wo diese Paragenese zu erwarten wäre, immer Ludwigit ($3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) vorhanden

Tabelle 2.

Optische Daten für die Mineralien im Marmor von Hol Kol.

| Optischer Charakter, Achsenwinkel | Auslöschungs-schiefe, Pleochroismus | Farbe | Spez. Gew. | Bemerkungen |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|------------|-------------------------------------------------|
| einachsige (—) | — | farblos | n. best. | ca. 70 Vol.-Proz. |
| (+) $2V = 21^\circ$ | gerade auf (010) | farblos | 3'11 | ca. 20 Vol.-Proz. |
| (+) $2V = 84^\circ$ | gerade | farblos | 3'22 | oft in Serpentin umgewandelt |
| (+) $2V = 71^\circ$ | Zw.-Ebene $\wedge X'$ = $9-10^\circ$ | gelblich, farblos im Dünnschl. | 3'20 | |
| isotrop | — | rosa, farblos im Dünnschl. | 3'54 | |
| (—) $2V = 70^\circ$ $q > v$ | $X' //$ Längsrichtung | farblos | 2'91 | |
| (+) $2V =$ klein | $Z //$ Längsrichtung $Z =$ dunkelbraun $X, Y =$ dunkelgrün | schwarz, fast opak | 3'86 | |
| einachsige (—) | $X' //$ Längsrichtung | farblos | n. best. | |
| einachsige? (—) | $X' //$ Längsrichtung | farblos | n. best. | |
| | $X' //$ Längsrichtung $X' =$ braun $Z' =$ lichtbraun $X' > Z'$ schwach | gelb-braun | n. best. | sehr wenig, aber ziemlich weit verbreitet |
| | | opak | | |

ist. Es handelt sich um eine sogenannte „Antipathy“ zwischen Magnetit und Kotoit. Es ist anzunehmen, daß die stabilen Kombinationen dieser Mineralien die folgenden sind:

1. Kotoit + Kalkspat (aus reinem Dolomit entstanden),
 2. Kotoit + Forsterit (oder Klinohumit) + Kalkspat (aus SiO_2 -haltigem Dolomit),
 3. Kotoit + Spinell + Kalkspat (aus Al-haltigem Dolomit),
 4. Kotoit + Ludwigit + Kalkspat
 5. Ludwigit + Magnetit + Kalkspat
- } (aus Fe-haltigem Dolomit).

Außer diesen Kombinationen sind natürlich (1 + 2), (1 + 2 + 3) usw. vorhanden, nur die Kombinationen Kotoit + Magnetit + andere Mineralien sind unmöglich. Das Auftreten des Ludwigits mit

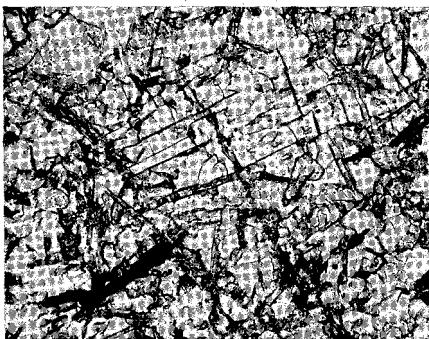


Fig. 6. Ludwigit, Fluororit und Szaibelyit. Hol Kol, Korea.

In der Mitte liegen die // c stengeligen Kristalle von Fluororit, mit senkrecht zur Längsrichtung stehender Absonderung. Ludwigit-Nadeln, unten links. Szaibelyit-Nadeln kommen zerstreut hier und da vor. Vergr. 50 \times , Dünnschliff.

Magnetit ist nach den Literaturangaben (P. GEIJER [5, 6], J. L. GILLSON u. E. V. SHANNON [7], W. T. SCHALLER [25]) nicht selten. Auch das Zusammenauftreten von Ludwigit, Fluororit und Szaibelyit wurde bereits von verschiedenen Verfassern (GEIJER [5, 6], GILLSON u. SHANNON [7], Löw [20]) beobachtet. Diopsid-Klinohumit-Skarn an sich enthält keinen Kotoit. Als Bor-Mineral wurde Datolith, der sich jedoch in der späteren pneumatolytischen Phase gebildet hat, in Hohlräumen eines Skarns von Hol Kol als Seltenheit gefunden. Wie die Fig. 1 und 2 zeigen, ist die Schichtung der Ludwigit-Bänder parallel der ursprünglichen Schichtung des Dolomits; zu ihr sitzt auch der Erzkörper parallel. Dies deutet darauf hin, daß die kontaktmetasomatischen Erscheinungen in Hol Kol, d. h. die Skarn- und die Kotoit-Ludwigit-Bildung, ohne wesentliche Veränderung der Originalstruktur des Marmors und in konstant bleibenden Volumverhältnissen (LINDGREN [18, 19]) vor sich gegangen sind.

b) Rézbánya, Siebenbürgen.

(Literatur: A. KOCH [16], K. F. PETERS [22, 23].)

Das Grubenfeld von Rézbánya befindet sich in der Mitte von Siebenbürgen und ist von alters her als Mineralfundort bekannt. Nach

K. F. PETERS [22] sind hier im körnigen metamorphosierten Jura-Neocom-Kalkstein unter dem Kontakteinfluß von syenitischen und grünsteinartigen Gängen zahlreiche Zink-Kupfer-Erzstöcke gebildet worden. Der merkwürdige Kalkstein, welchen der Bergmeister SZAIBELYI im Werkstal von Rézbánya gefunden hatte, wurde 1861 von PETERS petrographisch untersucht. Dabei hat er neben einem nicht näher bestimmbareren körnigen Mineral ein faseriges neues Mineral gefunden und als Szaibelyit bezeichnet. Nach der Analyse von STROMEYER wurde es als wasserhaltiges Borat bestimmt. Seine Zusammensetzung ist von späteren Autoren in verschiedener Weise wiedergegeben worden, denn einerseits war die Beschreibung durch PETERS ziemlich unvollkommen, andererseits hat das von STROMEYER analysierte Material ein weiteres Borat als Verunreinigung enthalten.

Um durch Vergleiche die faserigen wasserhaltigen Magnesiumborate von Hol Kol zu bestimmen, habe ich den den Szaibelyit enthaltenden Kalkstein von Rézbánya, den Herr J. SCHROETER mir in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt hat, petrographisch untersucht. Wie Fig. 7 zeigt, ist das Aussehen des körnigen Kalksteins so charakteristisch, daß seine Identität mit dem von PETERS beschriebenen mit Sicherheit als bestätigt anzusehen ist. Dieser körnige Kalkstein besteht aus zahlreichen kugelförmigen, weiß bis licht-gelblich gefärbten Flecken und einer Zwischenmasse. Auf der verwitterten Oberfläche des Kalksteins kann man konzentrische schmale Säume eines faserigen, weißen Minerals um kugelförmige Massen beobachten.

Unter dem Mikroskop bestehen die inneren, grauweißen Teile der kugelförmigen Masse hauptsächlich aus einem ganz dicht gewobenen faserigen Mineral; die äußeren Säume bestehen aus etwas größeren Nadeln desselben Minerals und aus körnigem Kalkspat. Die optischen Eigenschaften dieses faserigen Minerals sind folgende: farblos;

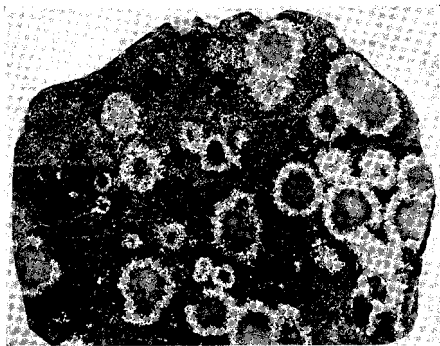


Fig. 7. Der den Szaibelyit und Kotoit enthaltende Marmor von Rézbánya. In kugelförmigen Aggregaten tritt der Szaibelyit auf. Die Zwischenmasse besteht aus Kotoit, Kalkspat und opaken Erzen.
Vergr. ca. 2 ×, Anschliff.

Brechungsindizes $\gamma' = 1.651$, $\alpha' = 1.578$; vielleicht einachsig, $X' //$ Längsrichtung. Diese Eigenschaften stimmen recht gut mit den bisher bekannten Konstanten von Szaibelyit überein. Das spezifische Gewicht des inneren Teiles der Szaibelyit-Kugeln wurde nach der Schwebemethode bestimmt und ergab sich zu 2.71.

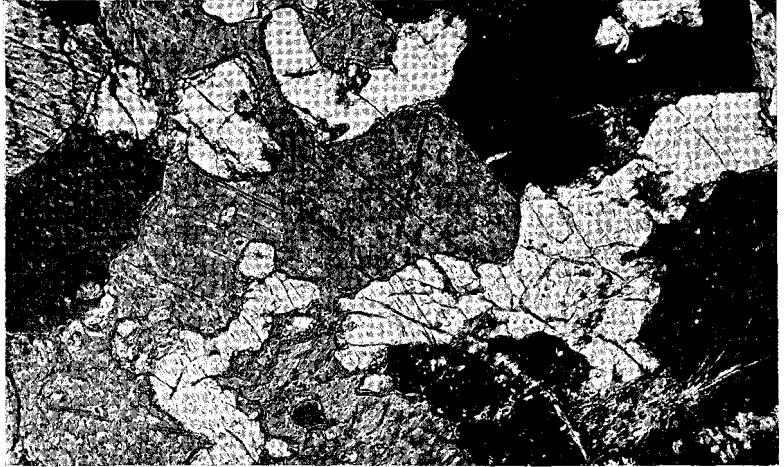


Fig. 8. Kotoit, Rézbánya, Siebenbürgen.

Der Kotoit, dessen einheitliche Orientierung auch an den Spaltrissen deutlich wird zeigt durchwegs dieselbe Helligkeit zwischen gekreuzten Nicols. Im allgemeinen sind die Körner nach der b -Achse gestreckt. Umwandlung in Szaibelyit (feinadeliges Mineral, unten rechts) ist nicht selten. Vergr. 150 \times , Nicol+, Dünnschliff

Die graue Zwischenmasse besteht unter dem Mikroskop aus folgenden Mineralien: 1. Kalkspat, 2. faseriges Mineral (Szaibelyit), 3. wasserhelles körniges Mineral, 4. opake Erze (Fig. 8).

Der Kalkspat hat die üblichen Eigenschaften und das faserige Mineral ist mit dem oben erwähnten Szaibelyit identisch. Überraschend war nun die Beobachtung am dritten Mineral, daß dessen Eigenschaften genau mit denen von Kotoit von Hol Kol übereinstimmen (Tab. 5). Nach den mikroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen konnte ich seine Identität mit Kotoit und dem synthetischen Magnesiumorthoborat bestätigen. Die einheitliche Auslöschung von mehreren benachbarten Körnern dieses Minerals war hier ebenso wie am Material von Hol Kol zu beobachten. Die Umwandlung des Kotoits in den wasserhaltigen Szaibelyit ist nicht selten und fand vielleicht in der hydrothermalen Phase statt.

Opake Teile, die von PETERS als Kohlenrümpfer bezeichnet wurden, sind im Anschliff mit Sicherheit als Sulfide zu erkennen (Zinkblende, Kupferkies und Pyrit).

Die Mineralzusammensetzung der Zwischenmasse wurde durch Ausmessung des Dünnschliffes mit der Integrationsvorrichtung bestimmt (Tab. 1). Es ist von Interesse, daß die „Zwischenmasse“ und der den Kotoit enthaltende Marmor von Hol Kol petrographisch einander sehr ähnlich sind. Vielleicht ist der Entstehungsprozeß dieser beiden Kotoit-Vorkommen der gleiche gewesen.

Wie bereits erwähnt, fand PETERS vor etwa 80 Jahren außer dem faserigen Szaibelyit ein wasserhaltiges, körniges Mineral in der Zwischenmasse des Kalksteins. Er hielt es für ein wasserhaltiges Borat, konnte es aber wegen der Schwierigkeit der Trennung und der Unvollkommenheit der damaligen petrographischen Methoden nicht näher bestimmen. Erst nach der Entdeckung des Kotoits von Hol Kol war nun seine genaue Bestimmung möglich.

Durch die neue Entdeckung des Kotoits im körnigen Kalkstein sind die alten Angaben über Szaibelyit von STROMEYER besser zu erklären.

Der Kalkstein wurde von STROMEYER mit schwacher Salpetersäure in der Kälte behandelt. Dabei hat er ein kristallines Pulver und rundliche Körner als Rückstand erhalten. Er erhielt 16'6% des Kalksteins an Kristallnadeln, die er durch Abschlämmen von dem körnigen Rückstand trennte. Das spezifische Gewicht der Nadeln war 2'7, das der Körner 3'0. Ich nehme an, daß der höhere Wert des letzteren in Wirklichkeit dem Kotoit (spez. Gew. = 3'07) zuzuschreiben ist.

Von STROMEYER wurden zwei Analysen des Szaibelyits ausgeführt (Tab. 3). Eine von beiden (I) war die Analyse der Nadeln, die andere (II) die der größeren Körner, die er mittels Pinzette aus dem Rückstand aussuchte.

Tabelle 3.
STROMEYERS Analyse von Szaibelyit.

| | I | II |
|------------------------------------------|-------|-------|
| SiO ₂ | 0'20 | — |
| Fe ₂ O ₃ | 1'66 | — |
| FeO | — | 3'20 |
| MgO | 52'49 | 49'44 |
| B ₂ O ₃ | 36'66 | 34'60 |
| Cl | 0'49 | 0'20 |
| H ₂ O | 6'99 | 12'37 |
| | 98'49 | 99'81 |

Nach meiner petrographischen Untersuchung wäre es möglich, daß die „Nadeln“ (I) noch viel Kotoitkörnchen enthielten, während die größeren Körner (II) frei davon waren. Damit würde auch der hohe MgO- und niedrige H₂O-Gehalt der Analyse I übereinstimmen. Die chemische Formel für Szaibelyit ist sehr wahrscheinlich MgHBO₃.

Im hiesigen Institut hat vor längerer Zeit Herr STRUNZ die strukturelle Untersuchung mehrerer Borate, darunter auch die von Ascharit (MgHBO₃) (H. E. BOEKE [1], VAN'T HOFF [29]) in Angriff genommen. Es lag nun nahe, vergleichende röntgenographische Untersuchungen von Ascharit (von Leopoldshall), Szaibelyit (von Rézbánya), Camsellit (aus Kalifornien) (A. S. EAKLE [2]) und β -Ascharit (M. N. GODLEVSKY [8]) auszuführen. Leider hatten wir vom β -Ascharit und Camsellit aus Kanada (H. V. ELLSWORTH u. E. POITEVIN [4]) noch kein Material zu Verfügung. Die Pulveraufnahmen der drei ersteren Mineralien sind fast einander gleich — kleinere Unterschiede können von Verunreinigungen herrühren — und es scheint, daß die drei Mineralien, jedenfalls Ascharit und Szaibelyit, miteinander identisch sind. Die Identität von Camsellit mit Szaibelyit wurde von W. T. SCHALLER [26] schon 1928 vorausgesagt, später (1929) von A. N. WINCHELL [32] nach der optischen Untersuchung von Camsellit aus Kanada in Abrede gestellt. Wir sind z. Z. bemüht, für diese Untersuchungen eindeutig definiertes Material von den Originalfundorten zu erhalten. Deren Ergebnisse, einschließlich der Paragenesen der Magnesia-Bor-Lagerstätten, werden wir in einer späteren Arbeit diskutieren.

III. Chemische Zusammensetzung.

Die Angaben über das Vorkommen des Kotoits lassen bereits erkennen, daß es sehr schwierig ist, homogenes Analysenmaterial zu erhalten. Es ist vorzuschicken, daß das Mineral von warmer konzentrierter Salzsäure gelöst wird, daß es jedoch von der kalten verdünnten Säure kaum angegriffen wird.

Mehrere zerkleinerte Stufen von dem das Mineral enthaltenden Marmor von Hol Kol wurden in kalter verdünnter Salzsäure aufgelöst. Dabei blieben als Rückstand kleine Körnchen, die etwa 30 Gewichtsprozent des Marmors ausmachten und zum größten Teil aus Kotoit, zum weitaus geringeren Teil aus Forsterit, Klinohumit und Spinell bestanden. Um den Kotoit von den übrigen Körnern zu trennen, wurde der gesamte Lösungsrückstand auf einem Siebe mit der Ma-

schenweite von ungefähr 0.15 mm abgeseibt. Bei dieser Behandlung blieben die an sich größeren Kristalle von Forsterit und Klinohumit fast alle im Siebe zurück und nur weiße, sandige Körner gingen durch. Diese erwiesen sich unter dem Mikroskop vorzugsweise als Kotoit; vom begleitenden Spinell, Forsterit und den faserigen Boraten konnte nur mehr sehr wenig beobachtet werden. Um die Trennung noch vollständiger zu machen, wurde das Material in Clericilösung vom spezifischen Gewicht 2.95 und 3.2 wiederholt zentrifugiert. Schließlich wurde die weiße, nur noch mit einer äußerst geringen Menge Forsterit, Klinohumit und Spinell verunreinigte Fraktion vom spez. Gew. > 2.95 und < 3.2 der chemischen Analyse unterworfen. Diese ergab die in Tabelle 4 zusammengestellten Resultate.

Tabelle 4.
Chemische Analyse des Kotoits von Hol Kol.

| | Analyse | Mol.- Quot. | —0.0220 Mg ₂ SiO ₄ , —0.0039 Mg(Al,Fe) ₂ O ₄ | Verhält. | Mg ₃ B ₂ O ₆ theor. |
|---------------------------------------------|---------|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------|---------------------------------------------------------|
| SiO ₂ | 1.32% | 0.0220 | — | — | — |
| Al ₂ O ₃ | 0.26 | 0.0026 | — | — | — |
| Fe ₂ O ₃ | 0.20 | 0.0013 | — | — | — |
| FeO | 0.61 | 0.0085 | } | 3.00 | — |
| CaO | 0.18 | 0.0032 | | | |
| MgO | 62.78 | 1.5571 | } | 1.00 | 63.46% |
| B ₂ O ₃ | 35.20 | 0.5055 | | | |
| H ₂ O ^{+110°} | 0.05 | 0.0028 | — | — | — |
| | 100.60% | | | | 100.00% |

Rechnet man die 1.32% SiO₂ und 0.26% Al₂O₃ + 0.20% Fe₂O₃ auf Forsterit und Spinell um und bringt man sie von den Molekularquotienten in Abzug, so ergibt sich das molekulare Verhältnis (Mg,Fe,Ca)O : B₂O₃ = 1.5209 : 0.5055 = 3 : 1. Da der (Fe,Ca)O-Gehalt nicht einmal 1% des MgO-Gehaltes ausmacht, entspricht die Zusammensetzung des Kotoits sehr genau der Formel 3MgO · 1B₂O₃.

Die Anwesenheit von Borsäure, Eisen und Magnesia wurde zunächst qualitativ festgestellt. Für die quantitative Analyse wurde das Material mit Natriumcarbonat sorgfältig aufgeschlossen. Nach dem Abdampfen der Borsäure wurden Kieselsäure, Tonerde, Eisen, Kalk und Magnesia in derselben Probe mittels der üblichen Methoden bestimmt. Das Eisenoxydul und das Wasser wurden in besonderen Proben festgestellt. Die Bestimmung der Borsäure gelangte in einer weiteren Probe nach der Methode von CHAPIN zur Ausführung.

IV. Morphologie und Kohäsion.

Die natürlichen Kristalle besitzen runde, körnige Formen mit schwachen Anzeichen einer kristallographischen Begrenzung. Die Spaltbarkeit erfolgt nach (110), und zwar so vollkommen, daß man sie auch im Dünnschliff sehr deutlich beobachten kann (Fig. 5 und 8). Sie ist das mikroskopisch wichtige Kennzeichen. Der Spaltwinkel beträgt in Schnitten nach (001) ungefähr 65° . Die Spaltwinkel von synthetischen Kristallen wurden von mir gemessen; Mittelwert $(110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 65^\circ 20'$. Die genauere goniometrische Untersuchung des bereits von EBELMEN dargestellten synthetischen Produktes wurde 1887 von MALLARD [21] ausgeführt. Er beobachtete die Flächen (110), (011), (101), (403) und (100); aus den Winkeln $(110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 65^\circ 20'$ und $(110) : (011) = 74^\circ 56'$ berechnete er das Achsenverhältnis $a:b:c = 0.6412:1:0.5494$.

Auffallend ist das Erscheinen einer ausgezeichneten einfachen Schiebung des Minerals bei einem leichten Schlag im Achatmörser. Bei der Bestimmung der Brechungsindizes nach der Immersionsmethode wurde diese einfache Schiebung sowohl in synthetischen als auch in natürlichen Kristallen sehr oft beobachtet. Um die Lage der Gleitfläche zu bestimmen, habe ich die in Kanadabalsam, bzw. Bakelit eingebetteten Kriställchen mit ihren deutlichen polysynthetischen Zwillingslamellen mit Hilfe des LEITZschen U-Tisches untersucht. Es war jedoch sehr schwer, die genaue Lage der Zwillingssebene gegen die drei optischen Symmetrieebenen zu bestimmen, denn das Mineral hat einen sehr kleinen Achsenwinkel $2V$ und verhält sich fast wie ein einachsiger Kristall. Jedoch läßt sich die U-Tischmethode darauf anwenden, den Winkel zwischen der spitzen Mittellinie und dem Pole der Zwillingssebene ziemlich genau zu bestimmen. Folgende Winkel wurden nach dieser Methode auf dem WULFFSchen Netz abgelesen:

Z^\wedge Pol der Zwillingssebene

| | | |
|-----|---|-----------------------|
| 39° | } | Kotoit von Hol Kol. |
| 41° | | |
| 41° | | |
| 39° | | |
| 40° | | |
| 40° | } | Synthetischer Kotoit. |
| 41° | | |

Mittel: 40.1° .

Es ist auch möglich, den Winkel zwischen einem Pol der Zwillings-ebene und einem der Spaltfläche zu messen, wenn außer der Spur der Zwillings-ebene eine Spaltfläche gut erkennbar ist. Auf einigen synthetischen Spaltblättchen wurde der Winkel 56° gemessen. Diese beiden gemessenen Winkel stimmen gut mit den Winkeln $(101)^\wedge (001) = 40^\circ 36'$, $(101)^\wedge (110) = 56^\circ 48'$ (berechnet) überein. Somit ist die Zwillings-ebene wahrscheinlich (101) .

In dem mechanisch ja nicht beanspruchten Material der Dünnschliffe wurden die Zwillingslamellen sehr selten gefunden. In solchen Fällen waren sie manchmal von einer Absonderung nach der gleichen Fläche begleitet.

Die Härte ist $6\frac{1}{2}$. Nach dem Verhalten im Anschliff ist sie gleich der des Forsterits, viel größer als die von Kalkspat und viel niedriger als die von Spinell.

Die spezifischen Gewichte der verschiedenen Proben des Kotoits wurden nach der Schwebemethode mit Clericilösung bestimmt.

| | |
|-----------------|-----------------------------|
| $D = 3'106$ | von Hol Kol; |
| $D = 3'07-3'10$ | von Rézbánya; |
| $D = 3'092$ | synthetisch; |
| $D = 2'987$ | synthetisch (nach MALLARD). |

V. Optische Eigenschaften.

Isolierte Körner des Kotoits sind ganz farblos. Das Mineral ist optisch zweiachsig positiv. Die Brechungsindizes wurden an Kriställchen von Hol Kol, von Rézbánya und an künstlichem Material nach der Immersionsmethode gemessen. An einem schönen Spaltprisma eines künstlichen Kristalles, dessen brechende Kante parallel c war, wurden α und γ nach der Minimalablenkungsmethode für Na-Licht bestimmt. Der brechende Winkel des Spaltprismas war $65^\circ 20'$, die Reflexe der Spaltflächen und die Signalbilder waren gut zu beobachten. Die Resultate dieser Bestimmungen finden sich in der Tabelle 5; in deren zweiten Spalte sind die Werte für Kotoit von Hol Kol angeführt, welche mein Kollege Herr H. KUNO an der Universität Tokio auf meinen Wunsch unabhängig von mir nach der Dispersionsmethode bestimmt hat.

Alle beobachteten Werte stimmen recht gut mit denen von MALLARD überein.

Der Achsenwinkel wurde in einigen beinahe senkrecht zur c -Achse geschnittenen Schliften nach der U-Tischmethode und der konoskopischen

Tabelle V. Optische Eigenschaften des Kotoits.

| Beobachter | T. WATANABE | H. KUNO | T. WATANABE | T. WATANABE | T. WATANABE | MALLARD |
|-------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------|
| Methode | Immersions- methode (Na-Licht) | Dispersions- methode (D-Linie) | Immersions- methode (Na-Licht) | Prismenmethode (Na-Licht) | Immersions- methode (Na-Licht) | Prismenmethode Prisma // C (Na-Licht) |
| Material | von Hol Kol | von Ho Kol | von Rézbánya | künstlich | künstlich | künstlich |
| Farbe | farblos | farblos | farblos | farblos | farblos | farblos |
| α | 1'652 | 1'652 | 1'652 | 1'6514 | 1'652 | 1'6527 |
| β | 1'653 | 1'652 | 1'653 | 1'6521 | 1'652 | 1'6537 |
| γ | 1'673 | 1'674 | 1'674 | 1'6725 (ber.) | 1'673 | 1'6748 (ber.) |
| $\gamma - \alpha$ | 0'021 | 0'022 | 0'022 | 0'0211 | 0'021 | 0'0221 |
| $2V$ $2E$ | 21° (+) (U-Tisch) 36° (ber.) | klein (+) | klein (+) | 22° (+) (U-Tisch) 38° (ber.) | | 24° 30' (+) (ber.) 43° 18' (gem.) |

Dispersion $q > v$

Achsenebene (010)

Orientierung $Z = C$ Auslöschungsschiefe $Z' //$ Spaltbarkeit; $X \wedge$ Druckzwillingsebene = 0 - 40°

schen Methode bestimmt. Im letzteren Fall konnte ich mit Sicherheit die Dispersion $\rho > v$ beobachten. Die Achsenebene liegt parallel (010). Bemerkenswert ist, daß mehrere im Gestein getrennt erscheinende Körnchen des Kotoits im Dünnschliff fast immer gleichzeitig auslöschen, also gleich orientiert sind.

VI. Physikalisch-chemisches Verhalten.

Vor dem Lötrohr ist das Mineral nicht schmelzbar. Der wahrscheinliche Schmelzpunkt des künstlichen Materials, der von mir im Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung bestimmt wurde, liegt bei etwa 1340° C.

Der zunächst farblose Kotoit von Hol Kol färbt sich beim Erhitzen in Luft bleibend licht gelblichgrün. Von stark verdünnter Salzsäure in der Kälte wird er nicht angegriffen, aber von konzentrierter Salzsäure in der Wärme und auch von Schwefelsäure vollständig gelöst. In der salzsauren Lösung sind Fe, Mg und in der Flamme B nachweisbar.

Künstliche Darstellung: Durch Zusammenschmelzen der Oxyde wurde das Magnesiumorthoborat von EBELMEN (1851) zum ersten Mal dargestellt. Die von ihm erhaltenen Kristalle wurden später (1887) von MALLARD [21] kristallographisch und optisch untersucht. Obwohl die systematische Untersuchung der Erdalkaliborate von GUERTLER (1904) [9, 10] ausgeführt wurde, ist das genaue Verhalten im schmelzflüssigen System $MgO-B_2O_3$ unbekannt. GUERTLER erhielt nur zwei Magnesiumborate ($3 MgO \cdot B_2O_3$ und $2 MgO \cdot B_2O_3$) im System.

Ich konnte am Kotoit von Hol Kol und Rézbánya des öfteren beobachten, daß er sich offenbar sehr leicht in wasserhaltige Magnesiumborate umwandelt. Es sind faserige Neubildungen parallel der *b*-Achse von Kotoit, die wahrscheinlich aus Szaibelyit oder einem unbekanntem, schwach doppelbrechenden Mineral bestehen. Nach der vollständigen Umwandlung des Kotoits sind Forsterit und Klinohumit noch ganz frisch vorhanden. Die petrogenetischen Vorgänge, die zur Umwandlung führten, sind wahrscheinlich hydrothermalen Natur gewesen.

VII. Röntgenographische Untersuchung.

Um festzustellen, ob das neue Mineral von Hol Kol mit der synthetischen Substanz $Mg_3B_2O_6$ identisch ist, wurde eine vergleichende

röntgenographische Untersuchung mit Hilfe der DEBYE-SCHERRER-Methode ausgeführt.

Die natürlichen Kristalle von Hol Kol und von Rézbánya wurden durch wiederholtes Zentrifugieren in Clericilösung von fremdem Material getrennt und unter dem Mikroskop geprüft. Die kein Fremdmaterial enthaltenden Kristalle gelangten für die Herstellung von Pulveraufnahmen zur Verwendung.

Die synthetischen Kristalle wurden durch Zusammenschmelzen von MgO (1'27 g) und B_2O_3 (0'73 g) bei etwa 1200° C in einem kleinen Pt-Tiegel und langsames Abkühlen dargestellt¹⁾. Das Produkt war ziemlich grob und enthielt außer $Mg_3B_2O_6$ kleine Mengen von Periklas und Magnesiumpyroborat. Es ließen sich vollkommen durchsichtige, homogene Spaltstückchen von $Mg_3B_2O_6$ isolieren, die nach der mikroskopischen Prüfung ebenfalls zur Herstellung von Pulveraufnahmen verwendet wurden.

Zur Herstellung der Aufnahmen diente eine Kamera mit 57'3 mm Durchmesser und eine Röntgenröhre mit Fe-Antikathode, deren β -Linien nicht ausgefiltert wurden. (Stäbchendicke 0'3—0'4 mm.) Die Aufnahmen der drei Substanzen, deren Kopien in Fig. 9 zu sehen sind, stimmen vollkommen miteinander überein. Die Kristalle von Hol Kol und Rézbánya sind also mit dem synthetischen Material identisch.

Die weitere röntgenographische Untersuchung und Auswertung an den synthetischen Kristallen werden von Herrn Dr. STRUNZ und mir fortgesetzt werden.

VIII. Zusammenfassung.

In einem Kontaktmarmor neben dem „Neuerzkörper“ von Hol Kol bei Suan auf Korea wurde ein feinkörniges, in großer Menge vorkommendes, neues Material entdeckt und als Kotoit bezeichnet. Es konnte festgestellt werden, daß es auf Grund seiner chemischen, optischen und kristallstrukturellen Eigenschaften mit dem bisher nur synthetisch bekannten Magnesiumorthoborat ($Mg_3B_2O_6$) identisch ist. Durch günstige Umstände habe ich das neue Mineral gleichzeitig auch in einem körnigen Kalk von Rézbánya in Siebenbürgen gefunden; es tritt dort in Form kleiner Körner neben Szaibelyit auf. Die beiden Vorkommen einschließlich der Paragenese wurden

¹⁾ Die Anwesenheit von Borsäure wirkte schmelzpunkterniedrigend!

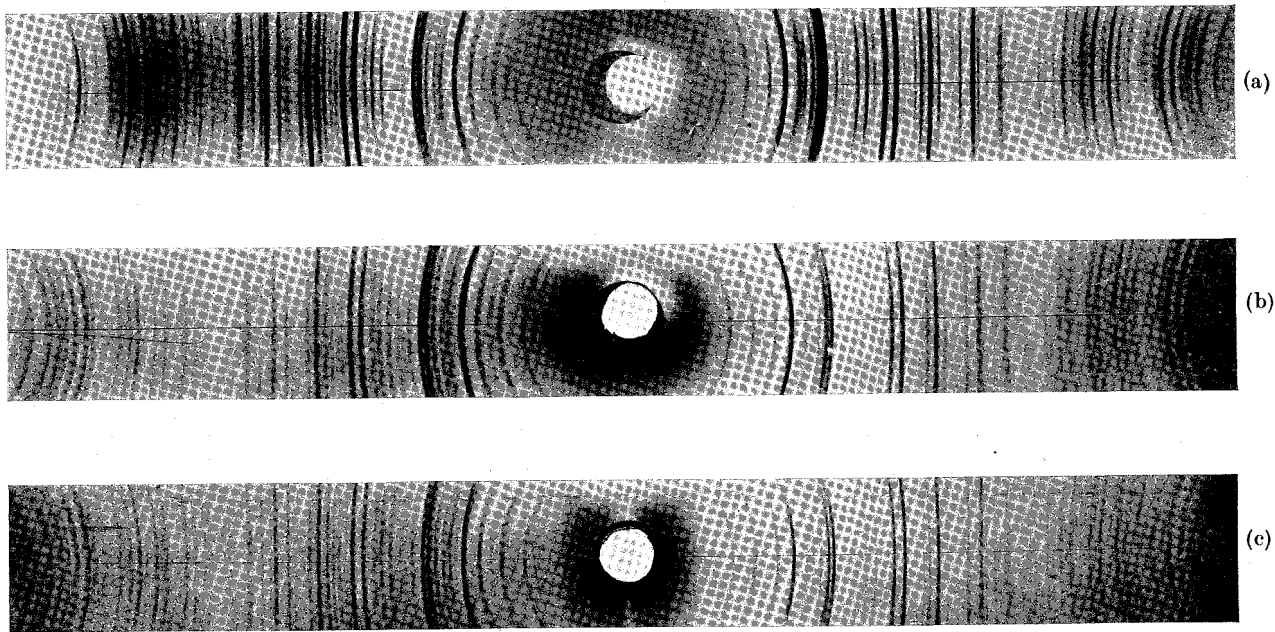


Fig. 9. Pulveraufnahme des Kotoits.
a) Kotoit von Hol Kol. — b) Kotoit von Rézbánya. — c) synthetisches Magnesiumorthoborat.

in der vorliegenden Arbeit ausführlich beschrieben. Von den Eigenschaften des Kotoits konnten folgende bestimmt werden:

1. Chemische Zusammensetzung: $Mg_3B_2O_6$.
2. Kristallsystem und Tracht: Rhombisch, allotriomorph- bis hypidiomorph-körnig.
3. Kohäsion: Ziemlich vollkommene Spaltbarkeit (110); einfache Schiebung nach (101); Härte = $6\frac{1}{2}$.
4. Spez. Gew. = $3'06-3'11$.
5. Optisches: $\alpha = 1'652$; $\beta = 1'653$; $\gamma = 1'673$; (+) $2V = 21^\circ \pm 1^\circ$; $\rho > \nu$; A.E. (010); $Z = c$; farblos.
6. Phys.-chem. Verhalten: In verdünnter HCl unlöslich. Schwer schmelzbar; Schmelzpunkt etwa $1340-1350^\circ C$. Umwandlung in Szaibelyit und ein unbekanntes faseriges Mineral.
7. Vorkommen und Entstehung: In metamorphosiertem dolomitischen Marmor, durch Entdolomitierung unter Zufuhr von Bor. Einheitliche Auslöschung mehrerer benachbarter Körner ist charakteristisch.
8. Begleiter: Forsterit, Norbergit-Mineralien, Spinell, Ludwigit, Szaibelyit, Fluoborit u. a.
9. Ähnliche Mineralien: Mg-Olivin, Mg-Pyroxene.

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Berlin.
August 1938.

Literaturverzeichnis.

1. H. E. BOEKE, Über die Borate der Kalisalzlagerstätten. Cbl. Mineral., Geol., Paläont. **1910**, 531-539.
2. A. S. EARLE, Camsellite from California. American Mineralogist **10** (1925) 100.
3. W. EITEL, Über die thermische Dissoziation des Magnesiumcarbonates und des Dolomites. Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont., Beil.-Bd. **51** 477-493.
4. H. V. ELLSWORTH u. E. POITEVIN, Camsellite, a new borate mineral from British Columbia, Canada. Proc. Trans. Roy. Soc. Canada **3** (1921) 15, 1-8.
5. P. GEJLER, Norbergite and Fluoborite, two new minerals from the Norberg. Geol. Fören. Förh. **48** (1926) 84-85.
6. Ders., Some mineral associations from the Norberg District. Arsbok. **20** (1926) No. 4, 3-32.
7. J. L. GILLSON u. E. V. SHANNON, Szaibelyite from Lincoln County, Nevada. Amer. Mineralogist **10** (1925) 137.
8. M. N. GODLEVSKY, Mineralogical investigation of the Inder borate deposit. Mem. Soc. Russ. Min. Ind. Ser. **66**, Nr. 2 (1937) 315-344.
9. W. GUERTLER, Über die Grenzen der Mischbarkeit von Borsäureanhydrid und Boraten im Schmelzfluß. Z. anorg. allg. Chem. **40** (1904) 225-253.

10. Ders., Über die Schmelzpunkte der Mischung der alkalischen Erden mit Borsäureanhydrid. *Z. anorg. allg. Chem.* **40** (1904) 337-354.
11. Z. HARADA, Beiträge zur Kenntnis der chemischen Eigenschaften des Ludwigit von Hol Kol bei Suan, Korea. *J. Fac. Sci. Hokkaidô Imp. Univ. (IV)* **4**, No. 1-2 (1938) 165-171.
12. F. H. HATCH u. R. H. RASTALL, Dedolomitization in the marble of Portshepstone (Natal). *Q. J. G. S.* **66** (1910) 507-522.
13. D. F. HIGGINS, Geology and ore deposits of Collbran contact of the Suan Mining Concession, Korea. *Econ. Geol.* **13** (1918) 1-34.
14. W. F. HUNT u. G. T. FAUST, Pencatite from the Oregon Mountains, New Mexico. *Amer. Mineralogist* **22** (1937) 1151-1160.
15. K. KANI, Dissoziationserscheinungen des Dolomits. *J. of Geol. Soc. Japan* **35** (1928) 279-286.
16. A. KOCH, Neuere Mineralvorkommnisse von Rézbánya. *Orv. term. tud. Ertesio.* **13** (1888) 102-240. *Ref. Z. Kristallogr.* **17** (1890) 505.
17. B. KOTO, The geology and ore deposits of the Hol-Kol gold mine, Suan District, Korea. *J. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokio* **27** (1910) 1-32.
18. W. LINDGREN, The nature of replacement. *Econ. Geol.* **7** (1912) 521-535.
19. Ders., Volume changes in metamorphism. *J. Geol.* **26** (1918) 542-554.
20. M. LÖW, Einige seltene Mineralien aus den Gruben von Vaskö, Komitat Krasso. *Szörény Földtani Közlöny* **41** (1911) 811-815.
21. ER. MALLARD, Examen de diverses substances cristallisées. (Über kristallisierte Präparate Ebelmens.) *Ann. d. Min. (8)* **12** (1887) 427-459; *Z. Kristallogr.* **15** (1887) 650-652; *C. R. Acad. Sci. Paris* **105** (1887) 1260.
22. K. F. PETERS, Geologische und mineralogische Studien aus dem südöstlichen Ungarn, insbesondere aus der Umgegend von Rézbánya. 2. Teil. *S.-B. Akad. Wiss. Wien* **44**, Abt. 1 (1861) 81-185.
23. Ders., A. Stromeyers Analyse des Mineralen Szaibelyit. *S.-B. Akad. Wiss. Wien* **47**, Abt. 1 (1863) 347-354.
24. O. E. RADZCEWSKI u. H. E. SCHWIETE, Grundsätzliches zur quantitativen Bestimmung der Zementklinkermineralien unter dem Polarisationsmikroskop. *Zement* **1938**, H. 17, 18, 19.
25. W. T. SCHALLER, Ludwigit von Montana U.S.A. *Z. Krist.* **48** (1911) 545-549.
26. Ders., The probable identity of Camsellite with Szaibelyite. *Amer. Mineralogist* **13** (1928) 230.
27. E. V. SHANNON, The identity of „Collbranite“ with Ludwigite. *Amer. Mineralogist* **6** (1921) 86-88.
28. Ders., Ludwigite from Idaho and Korea. *Proc. U. S. Nat. Mus.* **59** (1922) 667-676.
29. J. H. VAN'T HOFF, Borocalcit und die künstliche Darstellung von Ascharit (Untersuchung über die Bildung der ozeanischen Salzlagerung). *S.-B. Kgl. Preuss. Akad. d. Wiss.* **2** (1907) 652-663.
30. T. WATANABE, On the gold-copper-wismuth ores of the new ore body, Hol Kol Gold Mine, Suan, Korea. *J. Geol. Soc. Tokio* **40** (1933) 70-85, 125-148, 188-209 (japanisch).
31. Ders., On the brucite marble (Predazzite) from the Nantei Mine, Suan, Työsen (Korea). *J. Fac. of Sci. Hokkaidô Imp. Univ. (IV)* **3**, No. 1 (1935) 49-59.
32. A. N. WINCHELL, Camsellite and Szaibelyite. *Amer. Mineralogist* **14** (1929) 48.