

Über Halloysit aus der Graphitlagerstätte Wegscheid bei Mühldorf (Niederösterreich)

Mit 3 Abbildungen

Von HERWIG HOLZER und PAUL WIEDEN *)

Zusammenfassung

Die Graphitlagerstätte Wegscheid bei Mühldorf, N.-Ö. besteht aus mehreren eng benachbarten und stark axial verformten Graphitkörpern innerhalb einer Paragneis-Marmor-Schichtgruppe. Das Vorkommen wird seit 1831 in Gruben- und Tagbau mit Unterbrechungen abgebaut. Fördergut ist eine Graphitbreccie mit Quarz-Oligoklas-Bindemittel; Pyrit tritt stellenweise stärker in Erscheinung. Bei geologischen Aufnahmen wurden untertage recht auffällige Mineralneubildungen im Randbereich der Lagerstätte angetroffen. Mikroskopische und elektronenoptische Untersuchungen, Thermodifferentialanalyse und röntgenographische Studien ergaben, daß es sich hierbei um Halloysit handelt, welcher unter Einwirkung schwefelsaurer Wässer (Pyritverwitterung) aus Feldspat hervorgegangen ist und vermutlich das erste Glied eines Kaolinisierungsvorganges darstellt.

Summary

The graphite deposit Wegscheid, Lower Austria, consists of several elongated and folded graphite bodies, embedded in a paragneiss-marble sequence. The deposit has been mined intermittently since 1831 in underground and open pit workings. The ore is a graphite-breccia cemented by quartz-oligoclase-fabric; pyrite occurs locally. Secondary minerals have been found. Microscopic, electro-optical, TDA and X-ray studies proved halloysite, hardly known so far in Lower Austria. The halloysite originates from feldspar under the influence of sulfuric acid-solutions (pyrite-weathering) representing the first step of a kaolinization process.

1. Lage

Die Graphitlagerstätte Wegscheid der „Mühldorfer Grafitbergbau A. G.“ liegt etwa 1 km westlich von Mühldorf bei Spitz, VB. Krems, und gehört mit den benachbarten Gruben von Mühldorf/Otz, Trandorf/Weinberg, Elsenreith, Schneeberg u. a. zum derzeitigen Zentrum der niederösterreichischen Graphitgewinnung.

2. Geschichtliches

Nach F. REIL (1835) begann im Jahre 1813 ein Unternehmer Thym zu Unterranna eine Schwarzgeschirr-Brennerei; 1831 teufte F. FLOREL, Vorhauer in Spitz und Bergverwalter August BERNHARDTY „bei der Wegscheid“ neue Schächte ab und „fanden Hoffnung zu reicher Ausbeute“. Unter der späteren Besitzerin F. HÖCHSMANN wurde anschließend durch 32 Jahre Graphit gefördert, wobei nach E. VERGANI (1875) im Grubenbau bis zu einer Teufe von 16 Klaftern (= 30,3 m)

*) Adresse des Verfassers: Dr.-Ing. P. WIEDEN, Bundesversuchs- und Forschungsanstalt Arsenal, Wien III; Dr. H. HOLZER, Geologische Bundesanstalt, Wien III.

„planlos der Weichgraphit herausgeraubt wurde“. Ab 1855 war die Produktion kaum mehr erwähnenswert, zumal ein 80 Klafter (= 151,7 m) langer Stollen zum tiefsten Horizont infolge losen Gebirges und mangelhafter Zimmerung (VERGANI) zubruch ging. Um 1870 unternahmen C. HAAS u. Comp. unter Leitung von C. ROCHATA umfangreiche Aufschlußarbeiten, wobei u. a. ein neuer Wasserhaltungsstollen aufgeföhren wurde. Der Bergbau wird seither mit Unterbrechungen weitergeföhrt; gegenwärtig fördert die „Mühdorfer Grafitbergbau A. G.“ im Grubenbau, während die „Bergbau- u. Mineralgesellschaft Pryssok u. Co.“ zwischen 1962 und 1964 als Pächter tagbaumäßige Gewinnungsarbeiten unternahm. Die Fördernng von 1962 bis 1964 betrug rund 35.000 t Rohgraphit.

3. Zur Geologie der Lagerstätte

Unter massigen, grobkristallinen Marmoren im Hangenden, die allgemein gegen NE bis NNE einfallen und denen einzelne Amphibolitschollen eingeschaltet sind, lagert eine mächtige Abfolge von Schiefergneisen und Quarziten, welche zwei Gruppen von Graphitlinsen („Nord- und Südlinsen“) umschließen. Graphit und Nebengesteine zeigen starke Lineation und stengelartige Auslängung, wobei die Achsen recht regelmäßig gegen E bis ESE einschlieben. Wie die Wände des Tagbaues im Bereich der Südlinsen besonders deutlich zeigen, sind die einzelnen Graphitkörper langgestreckte, spindelartige Körper und können als gute Beispiele von „B-Tektoniten“ gelten. Wahrscheinlich handelt es sich um ausgewalzte und rotierte Falten des bei tektonischer Verformung sehr bildsamen Graphites. Die ESE-Achsenrichtung ist für diesen Abschnitt des Moldanubikums charakteristisch, da sie auch bei den benachbarten Lagerstätten regelmäßig festgestellt wurde. Der Graphit der Lagerstätte Wegscheid gleicht jenem der umliegenden Bergbaue, der von E. J. ZIRKL (1961 a) mineralogisch beschrieben wurde: teilweise geschieferte Breccien, bei welchen cm-große, hochwertige und mehr oder minder monomikte Graphitstückchen von einem Bindemittel aus sehr graphitarmem Quarz-Oligoklas-pflaster verkittet werden. Während im Graphit in geringer Menge akzessorische Minerale wie Diopsid, Rutil, Titanit und, an manchen Stellen auch Korund vorkommen, enthält das Bindemittel neben Quarz und Plagioklas auch Tremolit und Glimmer. Die sekundären Minerale Nontronit, Opal, Limonit, Kaolin, Jarosit und Natrojarosit (E. J. ZIRKL, 1961 b) verdanken kräftigen Zersetzungs Vorgängen ihre Entstehung.

Die im Bereich der Lagerstätte Wegscheid besonders tiefgründige Verwitterung und Zersetzung der Nebengesteine mag auch darauf beruhen, daß in der Talung des Spitzer Baches in unmittelbarer Nachbarschaft jungtertiäre, z. T. marine Sedimente abgelagert wurden, die auch seinerzeit beim Vortrieb des Adolphi- und Antonistollens (letzterer verbrochen) durchfahren wurden. Es könnte also die Wegscheid zeitweise unter mariner Überdeckung gelegen haben.

4. Das Halloysitvorkommen

Bei Grubenbefahrungen im Jahre 1964 wurden am Feldort eines kurzen NNW-Schlages, auf dem derzeit höchsten Lauf über dem Adolphi Stollen auffallend viele, weiß bis wachsfarbene, weiche, 2—3 cm starke Putzen und Adern eines neugebildeten Minerals aufgefunden. Das mit Feldmethoden nicht bestimmbar Mineral tritt in verschiefertem Graphit bzw. graphitischen Schiefem auf; der Fundort liegt bei Vermessungspunkt 53 der Grubenkarte.



Abb. 1. Halloysit, Wegscheid, N.-Ö., Vergrößerung 12.000 \times



Abb. 2. Halloysit, Wegscheid, N.-Ö., Vergrößerung 30.000 \times

5. Mineralogische Untersuchung

Beschreibung: Im bergfeuchten Zustand stellt das Mineral eine weiße, gelförmige, weiche Masse dar. Nach Trocknung an der Luft zeigt sich ein im allgemeinen für Tonminerale typisches Bild: muschelförmiger Bruch, Schrumpfrisse und auf den Bruchflächen dünne Häutchen von Limonit. Einzelne Partien sind rein weiß gefärbt. Diese wurden für die weiteren Untersuchungen verwendet.

Mikroskopische und elektronenoptische Untersuchung: Infolge der Kleinheit der Kristallite des Tonmineralanteils ist dieser mikroskopisch nicht zu bestimmen. Neben größerem Quarz (um $100\ \mu\text{m}$) sind kleiner entwickelte splittrige Quarz- (bis kleiner $2\ \mu\text{m}$) und Graphitkörnchen (um $100\ \mu\text{m}$) festzustellen. Der Quarz ist teilweise mit Limonithäutchen umhüllt. Lichtmikroskopisch konnten keine weiteren Mineralbestandteile festgestellt werden.

Die Fraktion $< 20\ \mu\text{m}$ und kleiner wurde elektronenoptisch untersucht. Die Präparation erfolgte durch Aufstäuben auf Kolloidiumhäutchen und Verteilung mit Vibrator.

Die Abbildung 1 ist eine Übersichtsaufnahme und Abbildung 2 eine Aufnahme bei hoher Vergrößerung. Die Aufnahmen zeigen deutlich die röhrenförmige Ausbildung des Halloysits. Die Länge der Teilchen beträgt $0,3\text{--}1\ \mu\text{m}$, der Röhrendurchmesser schwankt zwischen $0,2\text{--}0,05\ \mu\text{m}$. Es ist anzunehmen, daß durch die Präparationstechnik (Vibrator) die Teilchen zerbrochen werden. Die primäre Länge der Halloysitkristalle dürfte bei $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ liegen. Aufrollen und Zersplittern deutet auf die Umwandlung in Metahalloysit hin.

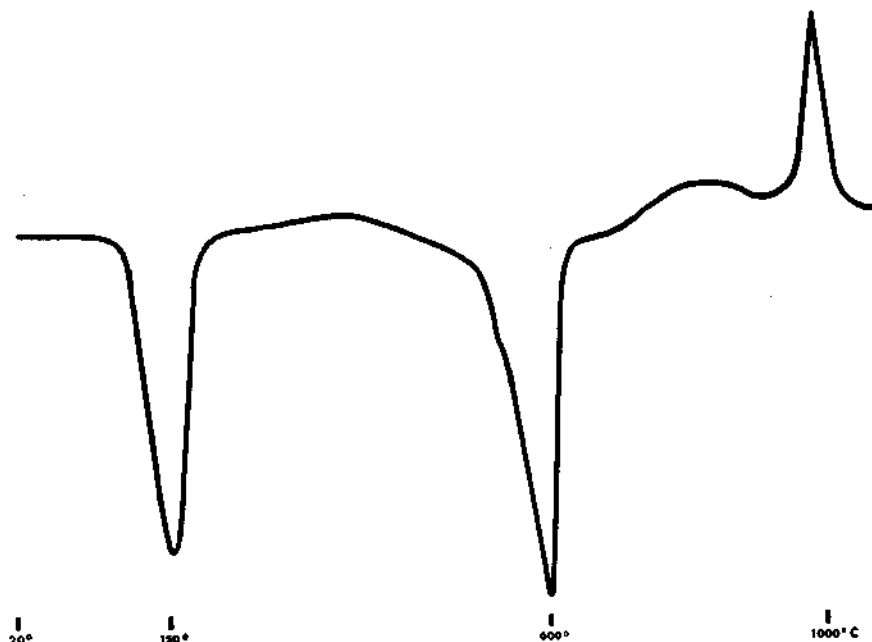


Abb. 3. DTA-Aufnahme von Halloysit von Wegscheid, N.-Ö.

Differentialthermoanalyse: Nachstehende Abbildung 3 zeigt die thermische Abbaukurve des Minerals. Es ist die typische Kurve für Halloysit, wobei bei etwa 50° C der erste Wasserverlust einsetzt, bei etwa 600° C das Gitter unter Abgabe von H₂O zusammenbricht und bei etwa 1000° C die Kristallisation von γ -Tonerde bzw. Mullit einsetzt. Nach neueren gitterenergetischen Überlegungen und entsprechenden röntgenographischen Beobachtungen von COMEFORO (1) und JOHNS (2) soll für die exotherme Reaktion bei 1000° C die Mullitbildung verantwortlich sein.

Die Daten des thermischen Abbaus stimmen sehr gut mit den für den Referenzhalloysit von EUREKA, Utah, USA (3) angegebenen überein.

Röntgenographische Untersuchung: Die Pulveraufnahmen wurden mit einem Philips-Diffraktometer durchgeführt.

Halloysit, Wegscheid, N.-Ö.		Halloysit, Eureka *) , Utah, USA	
d (Å°)	I	d (Å°)	I
10,20	5 (br.)	—	—
7,25	8	7,20	5
4,48	6	4,44	8
3,58	3	3,58	4

Chemische Untersuchung: Zur chemischen Untersuchung wurde das reinweiße Material verwendet.

	%
SiO ₂	42,86
Al ₂ O ₃	39,20
TiO ₂	0,10
Fe ₂ O ₃	2,01
CaO	0,52
MgO	0,23
K ₂ O	0,51
Na ₂ O	0,10
H ₂ O	14,13
Summe:	99,66

(Analytiker: Dr. H. SCHIFFNER)

Formel für Halloysit: Al₂ (Si₂O₅) (OH)₄ · 2 H₂O

Formel für Metahalloysit: Al₂ (Si₂O₅) (OH)₄

Auf Grund des für Halloysit etwas zu geringen Wassergehaltes muß angenommen werden, daß ein Anteil von etwa 40% als Metahalloysit vorliegt.

Genetische Betrachtung: Halloysit kommt sehr häufig mit Kaolinit vor. So konnte auch durch elektronenoptische Untersuchungen des Kaolins von Mallersbach (4) zuerst äußerst selten, und später in einer Spaltenfüllung angehäuft, Halloysit gefunden werden.

Es ist anzunehmen, daß in der Reihe — Feldspat (oder ähnliche als Ausgangsmaterial der Kaolinitisierung dienende Silikate) — Kaolinit — der Halloysit das erste Glied des Umwandlungsprozesses darstellt.

Dabei scheinen nach H. LENZ und W. BORCHERT folgende Faktoren für die Bildung von Halloysit von Bedeutung zu sein.

*) Dehydratisierter Halloysit.

1. Ausgangsmaterial Feldspat.
2. pH-Wert 4—5 (H_2SO_4 , CO_2 , Humussäuren).
3. Geringe Alkaliionenkonzentration.
4. Sättigung des Systems mit H_2O .
5. Schneller Verwitterungs- und Reaktionsablauf.
6. Niedrige Temperatur und Normaldruck.
7. Eventuell Einfluß von Lösungsgenossen.

Als kaolinitisierend wirkende Prozesse im vorliegenden Fall können Oberflächenverwitterung, Moorverwitterung und Grundwasserzirkulation (schwefelsaure Wässer aus Pyritverwitterung) angenommen werden.

Das beschriebene Vorkommen von Halloysit in Wegscheid, N.-Ö., ist insofern interessant, als bisher nur wenige Vorkommen von Halloysit in Österreich bekannt sind.

Herrn Dr. F. GRASENICK (Forschungsstelle für Elektronenmikroskopie, Graz) danken wir für die Möglichkeit der Anfertigung der elektronenoptischen Bilder und Frau Dr. E. STEFAN für die Diffraktionsaufnahme.

Herrn Direktor Ing. A. REIFMÜLLER von der „Mühldorfer Grafitbergbau AG.“ sind wir für die Förderung unserer Arbeit in der Grube sehr zu Dank verpflichtet.

Literaturhinweise zum geologischen Teil

- HOLZER, H., 1961: Geologische Beobachtungen an niederösterreichischen Graphitlagerstätten. — Verh. Geol. B.-A., Wien 1961, S. 90—98.
- HOLZER, H., 1963: Bericht über lagerstättenkundliche Arbeiten. — Verh. Geol. B.-A., Wien 1963, S. A 66—71.
- HOLZER, H., & ZIRKL, E. J., 1962: Weitere Mitteilungen über niederösterreichische Graphitlagerstätten. — Verh. Geol. B.-A., Wien 1962, S. 316—330.
- REIFMÜLLER, A., 1937: Die Graphitvorkommen Niederösterreichs. — Mont. Rd. 29, Berlin-Wien 1937, Nr. 22, 3 S.
- REIL, A. F., 1835: Das Donauländchen der kaiserlich-königlichen Patrimonialherrschaften im Viertel Obermannhartsberg in Niederösterreich. Geographisch und historisch beschrieben. — Wien 1835.
- VERGANI, E., 1875: Einiges über Graphit, mit besonderer Berücksichtigung der österreichischen, insbesondere der Mühldorfer Graphitwerke. — Oesterr. Zschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 23, Wien 1875, S. 313—324.
- ZIRKL, E. J., 1961 a: Vorläufiger Bericht über mineralogische Untersuchungen einiger Graphitvorkommen aus dem niederösterreichischen Waldviertel. — Verh. Geol. B.-A., Wien 1961, S. 99—101.
- ZIRKL, E. J., 1961 b: Jarosit und Natrojarosit vom Graphitabbau Weinberg bei Trandorf, Niederösterreich. — N. Jb. Min. Mh., 2, Stuttgart 1962, S. 27—31.

Literaturhinweise zum mineralogischen Teil

- COMEFORO, J. E., u. a., 1948: Amer. Ceram. Soc. 31, 254—257.
- JOHNS, W. D., 1953: Mineral. Mag. J. Mineral. Soc. 30, 186—198.
- Reference Clay Minerals, API Proj. 49, New York 1951.
- WIEDEN, P., 1960: Ber. Dtsch. Keram. Ges. 37, 10, 463—466.
- LENZ, H., & BORCHERT, W., 1962: Chemie der Erde 22, 386—429.