

Hydrotermálne premeny andezitových vulkanoklastík so vznikom hydrohalloyzitu v oblasti Dubníka, JV od Prešova

VENDELÍN RADZO

Katedra geológie a mineralógie BF VŠT, Park Komenského 15, 043 84 Košice

Doručené 7. 11. 1986

Гидротермальные изменения андезитовых вулканокластов с образованием гидрогаллоизита в районе Дубника, ЮВ города Прешов (Восточная Словакия)

В районе месторождения драгоценных опалов Дубник ЮВ города Прешов в штольне Вилиам было определено интенсивное гидротермальное изменение андезитовых пирокластиков. Это изменение вызвало возникновение в основном гидрогаллоизитом, галлоизитом, халцедоном и с примесью гиббсита. Приведены химические, микроскопические, электронномикроскопические, рентгенодифракционные, термические анализы и абсорбционные спектры гидрогаллоизита и галлоизита. Возникновение этих минералов связано в основном с гидротермальными изменениями плагиоклазов андезитовых вулканокластов.

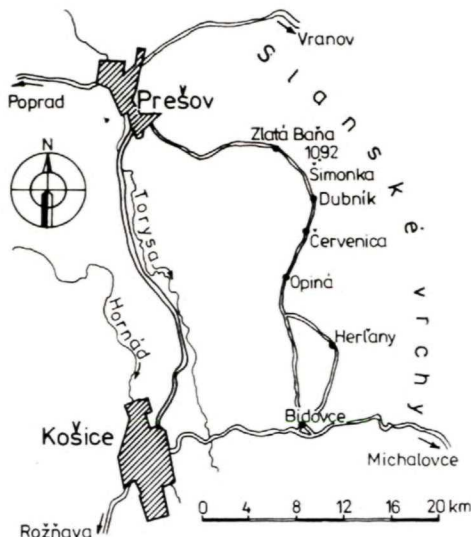
Hydrothermal alterations of andesite volcanoclastics with the origin of hydrohalloysite in the Dubník area (Eastern Slovakia)

An intensive hydrothermal alteration of andesite volcanoclastics has been ascertained in the Viliam adit, in the area of the Dubník precious opal deposit. This alteration is formed mainly by hydrohalloysite, halloysite, chalcedone and by admixture of gibbsite. Chemical, microscopical, electron microscopical, X-ray diffraction, thermic analysis and IR absorption spectra of hydrohalloysite and halloysite are given here. The origin of this minerals is bound mainly on the hydrothermal decomposition of andesite volcanoclastic plagioclases.

Medzi významné a intenzívne epigenetické hydrotermálne premeny andezitových vulkanoklastík patrí vznik hydrohalloyzitu a halloyzitu, ktorý sa vo väčšom množstve vyskytuje v puklinách a tektonických poruchách andezitových vulkanoklastík v oblasti ložiska Dubník.

Hydrohalloyzit a halloyzit

Hydrohalloyzit tvorí výplň trhlín v andezitových vulkanoklastikách hrubých niekoľko cm až dm, a to v podobe ilovitej brekie. Zistil sa hlavne na 1. horizonte štölne Wiliam na lokalite Dubník.



Obr. 1. Situačná mapa na SV od Košice
Fig. 1. Situation map NE of Košice

Ako súčasť ilovitej, ľahko sa rozpadajúcej brekcie tvorí niekoľkokentimetrové angulárne zrná, ktoré celkovým vzhľadom a pleťovou farbou pripomínajú drozdíe. Ľahko sa rozpadáva, pričom plochy lomu majú miskovitý tvar, čo je charakteristické pre utuhnuté gély. Má nízku tvrdosť

(podľa Mohsovej stupnice okolo 2) a charakteristický perleťový lesk. Angulárne zrná tmeli biely drobný halloyzitový il.

Na styku s andezitovými vulkanoklastikami tvorí halloyzit ostrú hranicu a v týchto miestach sa vyskytuje ako krémovobiely argilitizovaný il tvrdosti 2–3, s výrazným perleťovým leskom na plochách lomu. Na styku s vulkanoklastikami je miestami prestúpený hnedými hydroxidmi železa. Halloyzit sa zistil aj v haldovom materiáli štôlne Jozef na Dubníku.

Vo výbrusoch v polarizačnom mikroskope v prechádzajúcom svetle je hydrohalloyzit bezfarebný a priehľadný. Pri skrížených polaroidoch má križovovláknitú pelitickú štruktúru s výrazným undulóznym zhášaním. Má nízky dvojlom, ktorý sa pri hrúbke preparátu $t = 0.03$ mm prejavuje bielosivými interferenčnými farbami. Miestami sa v ňom vyskytujú agregáty alotriomorfne obmedzených zŕn kremeňa.

Na styku s andezitovými vulkanoklastikami lemujú hydrohalloyzit sférolity chalcédónu, ktorý sa nachádza aj po okrajoch silne rozloženého plagioklasu v tufovitej základnej hmote. Chalcédónové sférolity

Obr. 2. Výskyt hydrohalloyzitu v tektonickej poruche v andezitových vulkanoklastikách, I. horizont štôlne Wiliam

Obr. 3. Brekciovitá textúra s angulárnymi zrnami hydrohalloyzitu. Skutočná veľkosť

Obr. 4. Biely argilitizovaný il zložený z halloyzitu na styku s andezitovým vulkanoklastikom. Skutočná veľkosť

Obr. 5. Križovovláknitá pelitická štruktúra hydrohalloyzitu s alotriomorfne obmedzenými zrnami kremeňa (Q). Výbrus, pol. X, zv. 160×

Obr. 6. Sférolity chalcédónu na styku hydrohalloyzitu s andezitovým vulkanoklastikom. Výbrus, pol. X, zv. 320×

Obr. 7. Postupný rozklad plagioklasu po trhlinách so vznikom hydrohalloyzitu. Výbrus, pol. X, zv. 160×

Fig. 2. Occurrence of hydrohalloysite in a tectonic dislocation in andesite volcanoclastics, 1st horizon of the Wiliam adit

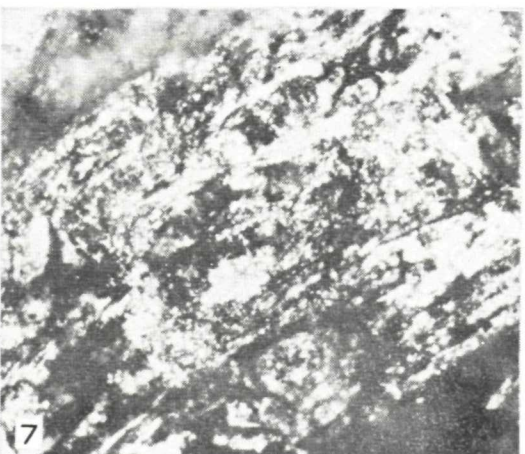
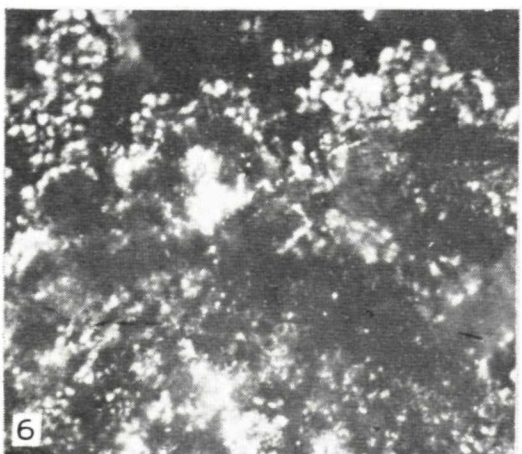
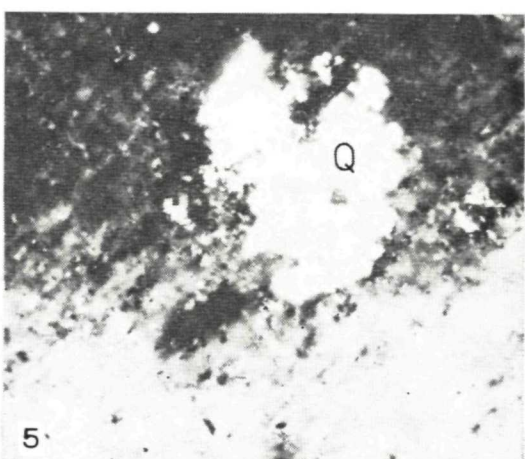
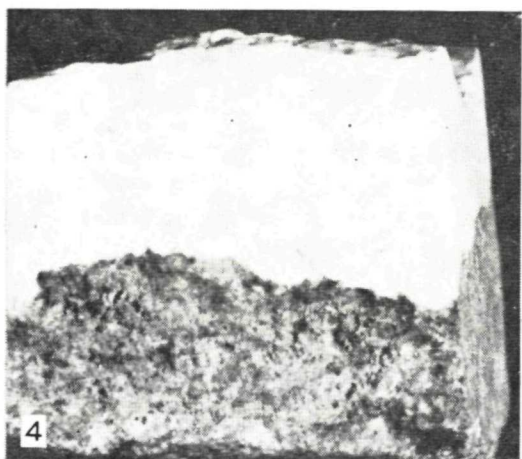
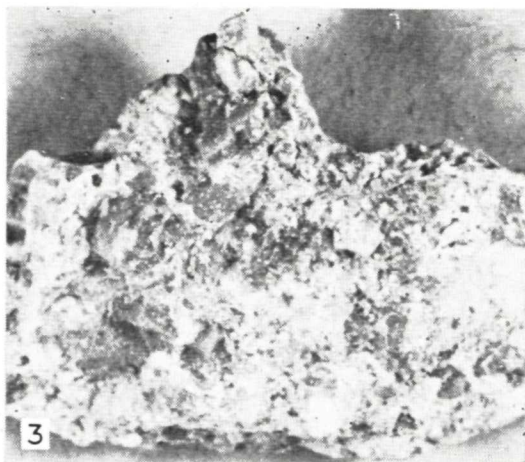
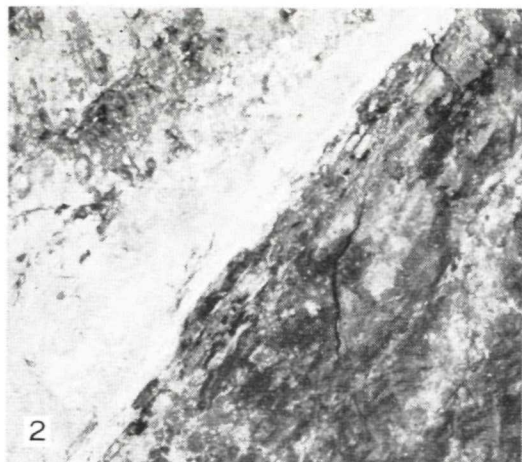
Fig. 3. Brecciated structure with angular grains of hydrohalloysite. Actual size

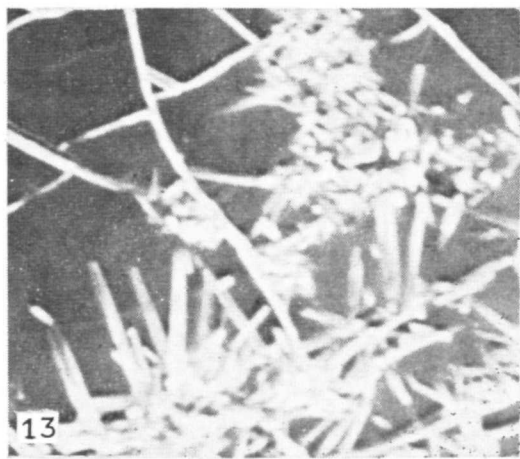
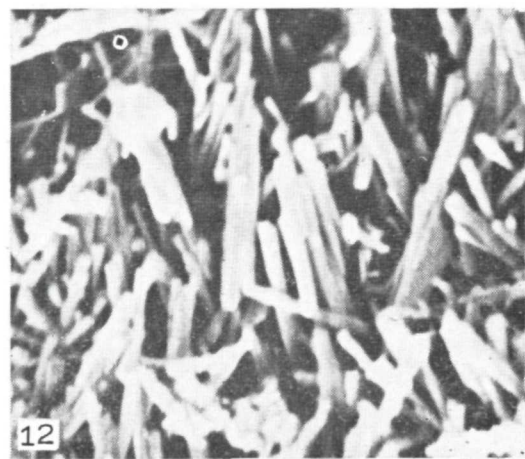
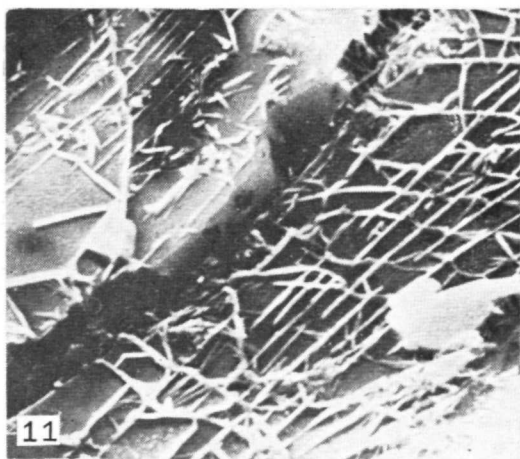
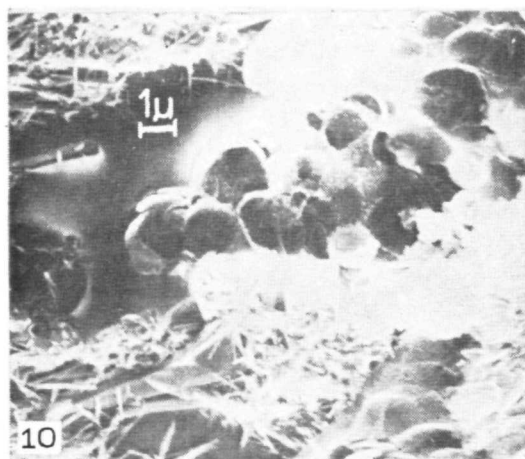
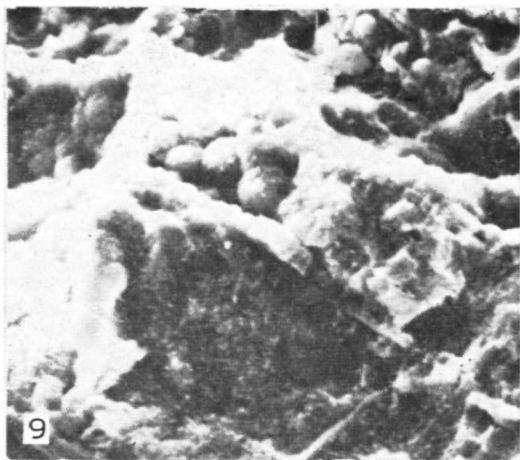
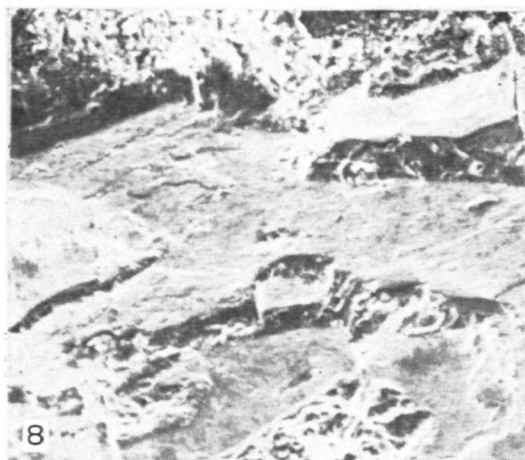
Fig. 4. White argillized clay composed of halloysite at the contact with andesite volcanoclastic. Actual size

Fig. 5. Cross-fibrous pelitic texture of hydrohalloysite with allotriomorphic confined grains of quartz (Q). Thin section, crossed nicols, magn. $\times 160$

Fig. 6. Spherulites of chalcedone at the contact of hydrohalloysite with andesite volcanoclastic. Thin section, crossed nicols, magn. $\times 320$

Fig. 7. Gradual decomposition of plagioclase along fractures with the origin of hydrohalloysite. Thin section, crossed nicols, magn. $\times 160$





majú rozmery 10^{-2} mm až μm . Dobré sú viditeľné pod polarizačným mikroskopom s charakteristickým zhášanim jednotlivých minerálov vo sférolitickom agregáte. Na elektrónových mikrosnímkach zhotovených riadkovacím elektrónovým mikroskopom sú sférolity vo forme globúl, dobre viditeľné zvlášť v póroch a dutinách andezitového pyroklastika. Sférolity chalcedónu majú index lomu N_p (g) blízky hodnote 1,54, nízky dvojlom s prejavom bielosivej interferenčnej farby a s negatívnym charakterom zóny.

Elektrónová mikroskopia

Elektrónové mikrosnímky boli zhotovené jednak metódou na odraz elektrónov pomocou riadkovacej elektrónovej mikroskopie (SEM), jednak metódou na prechod elektrónov zo suspenzie na kolodiových blankách.

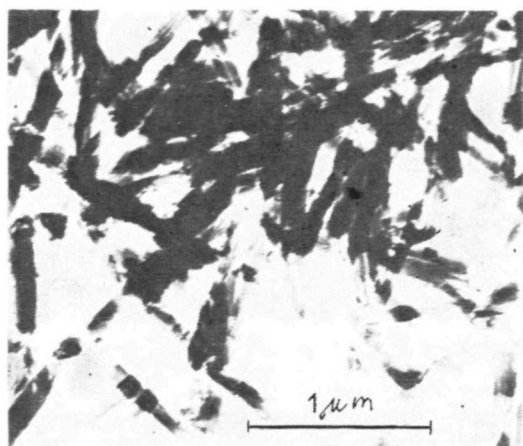
Na fotografiách mikroštruktúr z rôznych častí vzoriek vidieť pri malom (100-násobnom) zväčšení rozklad plagioklasov

so vznikom ilovitej jemnozrnnej hmoty hydrohalloyzitu. Pri 600-násobnom zväčšení možno popri vzniku hydrohalloyzitu pozorovať aj vznik sférolitov chalcedónu. Pri 1500-násobnom zväčšení možno vidieť už kryštály hydrohalloyzitu v podobe tyčínok. V dutinách sú veľmi výrazné sférolitové konkrécie chalcedónu vo forme globúl. Vznik hydrohalloyzitu viazaný na štiepne trhliny v plagioklasoch vidieť na obr. 11.

Pri 6000-násobnom zväčšení vidieť na štiepných trhlínach mikrodrúzu do $1 \mu\text{m}$ dlhých trubičkovitých kryštálov hydrohalloyzitu. Na detailnejšom zábere sú trubičkovité kryštály hydrohalloyzitu a ich paralelné zrasty.

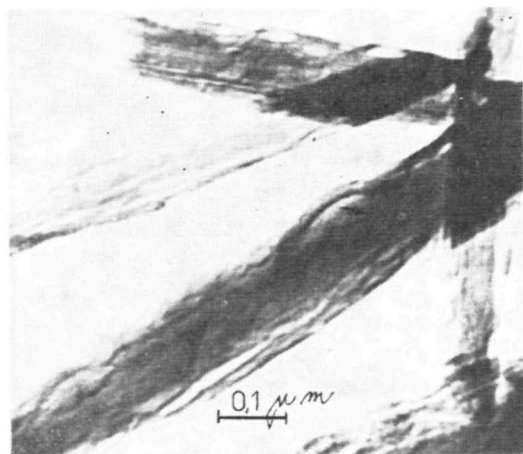
Trubičkovitá forma kryštálov halloyzitu je aj na mikrosnímkach získaných zo suspenzie metódou na prechod elektrónov. Trubičky sú nerovného povrchu a neostreho zakončenia. Detailnú morfológiu trubičkovitých kryštálov možno pozorovať pri 41 000-násobnom zväčšení (obr. 15). Na tejto mikrosnímke výrazne vidieť narušenie

- ◀ Obr. 8. Povrchová štruktúra z väčšej časti hydrolyticky rozloženého plagioklasu so vznikom hydrohalloyzitu. SEM, zv. 100×
Obr. 9. Povrchová štruktúra hydrolyticky rozloženého plagioklasu so vznikom hydrohalloyzitu a konkrécií chalcedónu. SEM, zv. 600×
Obr. 10. Povrchová štruktúra andezitového vulkanoklastika s kryštálmi hydrohalloyzitu v podobe tyčínok a sférolitov. V dutinách vidieť sférolitové konkrécie chalcedónu. SEM, zv. 1500×
Obr. 11. Trubičkovité kryštály hydrohalloyzitu v štiepných trhlínach plagioklasov. Vpravo v dutine sú sférolitové konkrécie chalcedónu. SEM, zv. 2000×
Obr. 12. Trubičkovité kryštály hydrohalloyzitu a ich paralelné zrasty. SEM, zv. 5500×
Obr. 13. Mikrodrúza trubičkovitých kryštálov hydrohalloyzitu v štiepnej trhline plagioklasu. SEM, zv. 6000×
Fig. 8. Surface texture of plagioclase the bulk of which is hydrolytic decomposed with the origin of hydrohalloysite. SEM, magn. $\times 100$
Fig. 9. Surface texture of hydrolytic decomposed plagioclase with the origin of hydrohalloysite and concretions of chalcedone. SEM, magn. $\times 600$
Fig. 10. Surface texture of andesite volcanoclastic with crystals of hydrohalloysite in the form of bars and spherulites. Spherulitic concretions of chalcedone are visible in cavities. SEM, magn. $\times 1500$
Fig. 11. Tubular crystals of hydrohalloysite in cleavage fractures of plagioclases. Spherulitic concretions of chalcedone are right in the cavity. SEM, magn. $\times 2000$
Fig. 12. Tubular crystals of hydrohalloysite and their parallel intergrowths. SEM, magn. $\times 5500$
Fig. 13. Microdruse of tubular crystals of hydrohalloysite in a cleavage fracture of plagioclase. SEM, magn. $\times 6000$



Obr. 14. Elektrónová mikrofotografia trubičkových kryštálov hydrohalloyzitu s nerovným povrchom získaná metódou na prechod elektrónov. Zv. 9600×

Fig. 14. Electron microscope microphotography of tubular crystals of hydrohalloysite with uneven surface obtained by the method of electron transition. Magn. $\times 9600$



Obr. 15. Detailná morfológia trubičkových kryštálov hydrohalloyzitu získaná metódou na prechod elektrónov. Zv. 41 000×

Fig. 15. Detailed morphology of tubular crystals of hydrohalloysite obtained by the method of electron transition. Magn. $\times 41000$

povrchu trubičiek v smere parametra a_0 (b_0), otváranie trubičiek s oddeľovaním jednotlivých vrstiev a s otáčaním vrstiev v cylindrickej štruktúre.

Uvedené poruchy spôsobila nerovnomerná dehydratácia medzivrstvovej H_2O v smere parametra c_0 , čo zvyrazňuje svetlá a tmavá časť trubičiek, ako aj otáčanie vrstiev na spôsob „povrazovitej“, vrstvovito-cylindrickej štruktúry. Následkom týchto porúch sa zamedzila hydratácia halloyzitu na hydrohalloyzit a metahalloyzitu na halloyzit. Neostré zakončenie trubičiek halloyzitu spôsobili posuny v smere parametrov a_0 (b_0).

Morfologické poruchy trubičkovitých kryštálov halloyzitu pozorované na elektrónových mikrosnímках sa prejavujú aj na difraktogramoch výraznou asymetriou a difúziou difrakčných čiar zodpovedajúcich difrakciám štruktúrnych rovín 0 k, h 0 a h k0.

TAB. 1
Chemické zloženie hydrohalloyzitu
a halloyzitu (v %)
Chemical composition of hydrohalloysite
and halloysite (in percent)

	1	2	3
SiO ₂	40,8	43,00	44,60
TiO ₂	—	—	—
Al ₂ O ₃	34,7	33,29	35,63
Fe ₂ O ₃	—	0,39	0,27
FeO	—	—	—
MnO	—	—	—
MgO	—	0,00	0,40
CaO	—	0,21	0,20
Na ₂ O	—	—	0,04
K ₂ O	—	—	0,05
P ₂ O ₅	—	—	—
H ₂ O ⁺	12,2	9,90	13,75
H ₂ O ⁻	12,3	13,40	5,00
Suma	100,0	100,19	99,90

1 — hydrohalloyzit teoretického zloženia, 2 — hydrohalloyzit z Dubníka, 3 — halloyzit z kontaktu s andezitovými vulkanoklastikami z Dubníka

Zvýšený obsah SiO_2 oproti hydrohalloyzitu teoretického zloženia je podmienený prítomnosťou kremeňa, zisteného mikroskopicky vo výbrusoch, a chalcedónu, zisteného mikroskopicky vo výbrusoch a elektrónovou mikroskopiou.

Podobne zvýšený obsah Al_2O_3 je podmienený prítomnosťou gibbsitu $\text{Al}(\text{OH})_3$, ktorý sa zistil na difraktogramoch.

Zvýšený obsah H_2O (+) zvlášť u halloyzitu spôsobuje substitúcia O^{2-} skupinami $(\text{OH})^{1-}$ vo vnútornej časti oktaédrickej vrstvy vrstvomitej štruktúry.

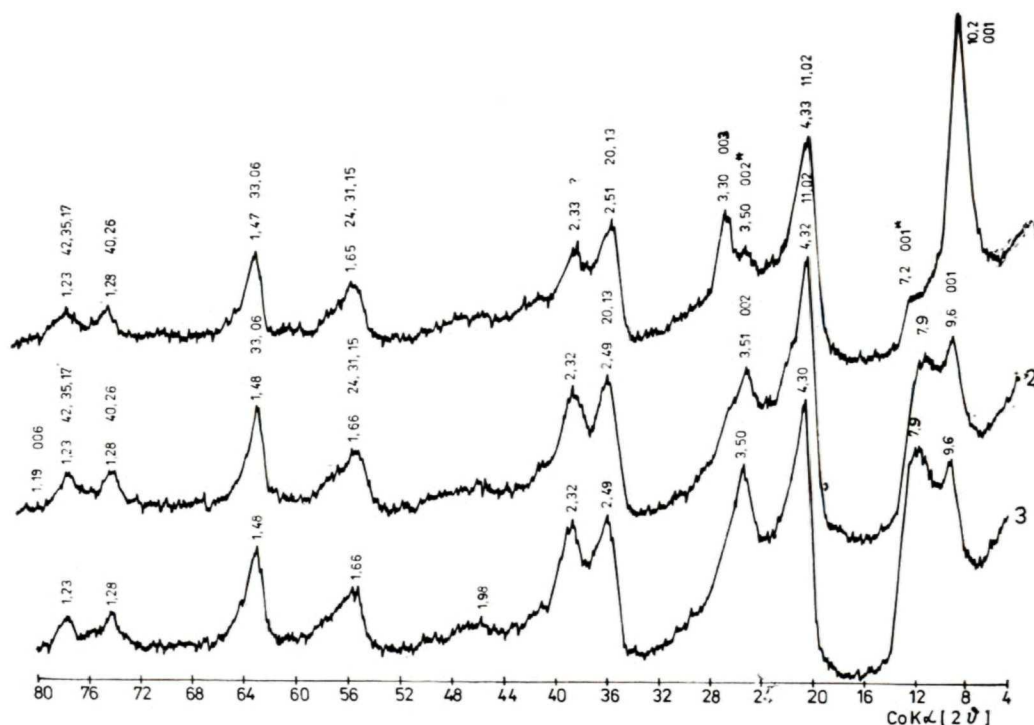
Röntgenodifrakčný rozbor

Röntgenodifrakčný rozbor sa robil zo vzoriek prírodnej vlhkosti, potom po vy-

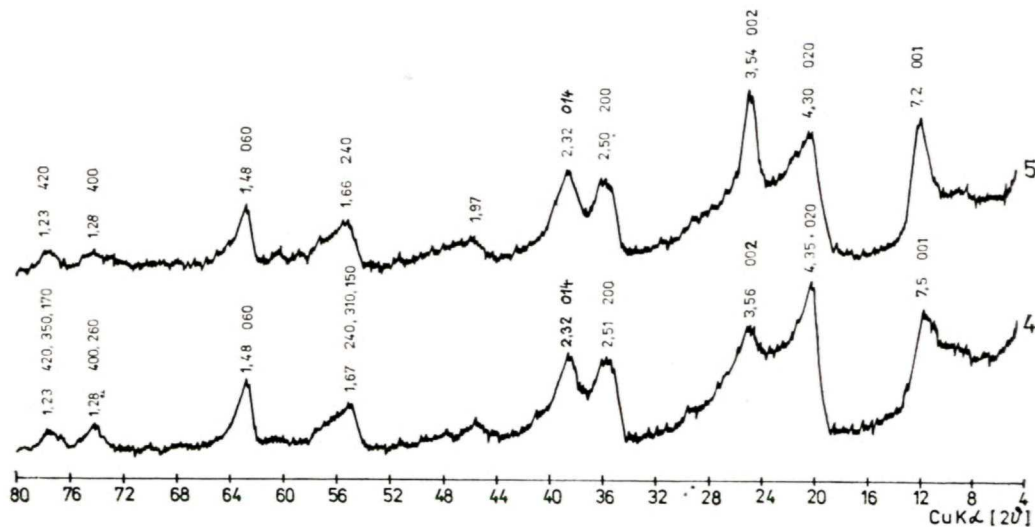
sušení na vzduchu po 24 hodinách a po 1 mesiaci, ďalej zo vzorky získanej po rozplavení hydrohalloyzitovej brekie, kde tmel tvorí jemnozrnný halloyzit, a zo vzorky z haldového materiálu štólne Jozef.

Difraktogramy sa urobili na röntgenovom difraktograme Chirana s použitím žiarenia $\text{CoK}\alpha$ a $\text{CuK}\alpha$ pri 28,5 kV, 20 mA, s posunom goniometrie $2^\circ/\text{min}$ a registračného záznamu 600 mm/hod.

Difraktogramy sú pre tieto minerály charakteristické, čo sa zvlášť prejavuje pri hydrohalloyzite intenzívnou difrakčnou čiarou $d = 10,2 \cdot 10^{-10}$ m od rovín 001 a inflexným ohybom od dehydratovanej časti vrstvomitej štruktúry s hodnotou $d = 7,2 \cdot 10^{-10}$ m. Po vysušení hydrohal-

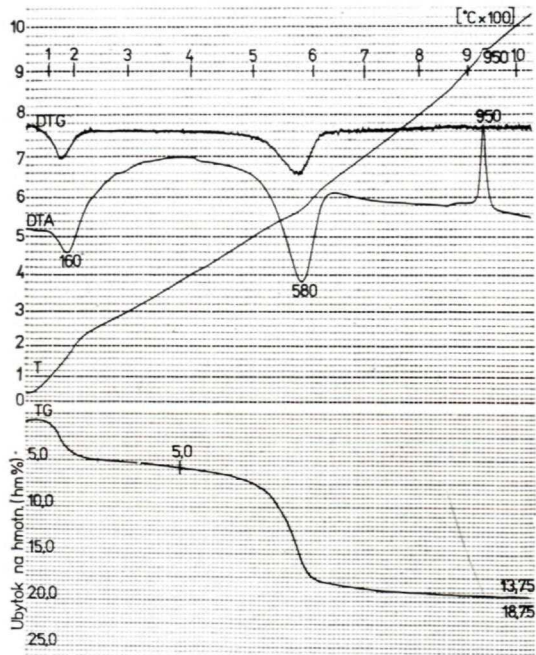


Obr. 16. Difraktogram: 1 — hydrohalloyzitu, 2 — hydrohalloyzitu po 24 hod. vysušeného pri teplote 18°C , 3 — hydrohalloyzitu po 1 mesiaci vysušeného pri teplote 18°C
Fig. 16. Diffraction patterns: 1 — hydrohalloysite, 2 — hydrohalloysite after 24 hr. dried at the temperature of 18°C , 3 — hydrohalloysite after one month dried at the temperature of 18°C

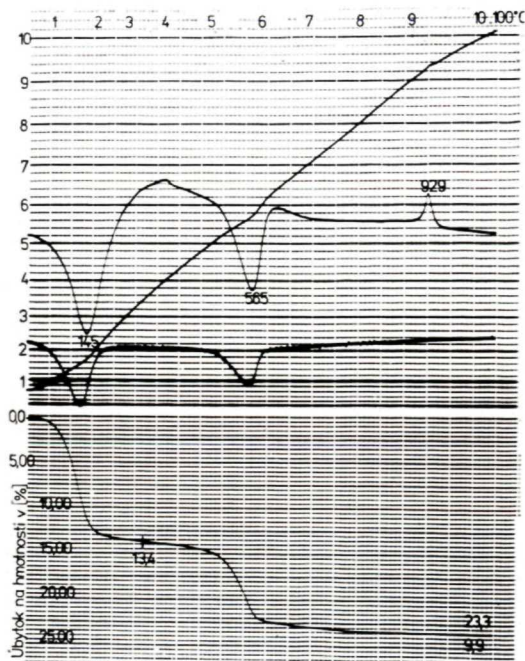


Obr. 17. Difraktogram: 4 — halloyzitu zo vzorky z haldy pri štôlni Jozef, 5 — meta-halloyzitu získaného plavením zo vzorky z haldy pri štôlni Jozef

Fig. 17. Diffraction patterns: 4 — hydrohalloysite from the sample obtained from the refuse pile near the Jozef adit, 5 — metahalloysite obtained by floating of the sample from the refuse pile near the Jozef adit



Obr. 18. Derivatogram hydrohalloyzitu
Fig. 18. Derivate pattern of hydrohalloysite



Obr. 19. Derivatogram halloyzitu
Fig. 19. Derivate pattern of halloysite

loyzitu už pri laboratórnej teplote v rôznych časových intervaloch dochádza k nerovnomernej dehydratácii medzivrstvovej vody, čo sa prejavuje dvoma difrakciami od rovín 001 s $d = 9,6 \cdot 10^{-10}$ m a $7,9 \cdot 10^{-10}$ m.

Intenzita difrakcií hydrohalloyzitu a ich geometrický tvar (jednak ostré difrakčné, a jednak difúzne) zodpovedajú stupňu dehydratácie hydrohalloyzitu. Zvyšovaním dehydratácie sa zväčšuje intenzita difrakcií s hodnotami bazálnych difrakcií $d = 7,9$; $7,5$ a $7,2 \cdot 10^{-10}$ m a intenzita difrakcie s hodnotami $d = 10,2$ a $9,6 \cdot 10^{-10}$ m sa znižuje až k úplnému vymiznutiu. Naproti tomu sa objavuje difrakcia od plôch 002 s hodnotou $d = 3,50$ – $3,56 \cdot 10^{-10}$ m.

Pre hydrohalloyzit je charakteristická aj difrakcia od rovín 003 s hodnotou $d = 3,30 \cdot 10^{-10}$ m, ktorú podmieňuje prednostná orientácia kryštálov hydrohalloyzitu a ktorá sa dehydratáciou hydrohalloyzitu stráca.

Posuny štruktúrnych rovín v smere a_0 (b_0) charakterizujú asymetrické difrakcie s hodnotami $d = 4,30$ – $4,35$; $2,49$ – $2,51 \cdot 10^{-10}$ m a difúzna difrakčná čiara s hodnotou $d = 1,66 \cdot 10^{-10}$ m.

Nepatrnú prímes gibbsitu charakterizuje slabo difúzna difrakčná čiara s hodnotou $d = 1,98 \cdot 10^{-10}$ m.

Diferenčná termická analýza

Diferenčná termická analýza (DTA) sa robila súčasne s gravimetrickou termickou analýzou (TG) na derivatografe. Návážky boli 1 g s 500 mg citlivosťou.

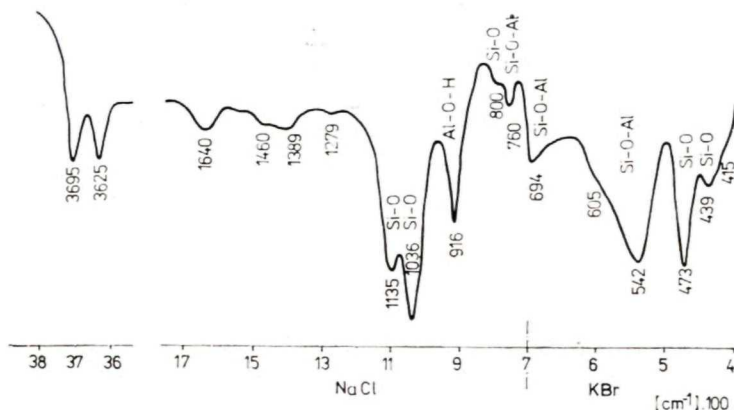
Krivka DTA hydrohalloyzitu má na začiatku endotermnú výchylku s minimom pri 145°C s úbytkom medzivrstvovej vody viazanej absorpčnými silami a na povrchu častíc hydrohalloyzitu, čo zodpovedá podľa TG krivky $13,4\%$. Dehydroxylačná endotermná výchylka s minimom pri 565°C zodpovedá úbytku H_2O $9,9\%$. Slabo výrazná exotermná výchylka má vrchol pri 929°C .

TAB. 2

Röntgenovodifrakčné hodnoty hydrohalloyzitu, halloyzitu a metahalloyzitu z Dubníka
X-ray diffraction values of hydrohalloysite, halloysite and metahalloysite from Dubník

hkl	1		2		3		4		5	
	I	d_{hkl} (10^{-10} m)	I	d_{hkl} (10^{-10} m)	I	d_{hkl} (10^{-10} m)	I	d_{hkl} (10^{-10} m)	I	d_{hkl} (10^{-10} m)
001	10	10,20	4	9,60	3	9,60	—	—	—	—
	2	7,20	2 d	7,90	4 d	7,90	5 a	7,5	8 a	7,2
110, 020	8 a	4,33	8 a	4,32	8 a	4,30	10 a	4,35	7 a	4,30
002	2	3,50	4	3,51	6	3,50	5 d	3,56	10	3,54
003	5	3,30	—	—	—	—	—	—	—	—
200, 130	5 a	2,51	5 a	2,49	4 a	2,49	5 a	2,51	5 a	2,51
014	3 d	2,33	4 d	2,32	4 d	2,32	5 d	2,32	7	2,32
—	—	—	—	—	1	1,98 G	2	1,98 G	2	1,97 G
240, 310, 150	4 a	1,65	4 a	1,66	4 a	1,66	4 a	1,67	4	1,66
330, 060	7	1,47	7	1,48	7	1,48	7	1,48	7	1,48
400, 260	3 d	1,28	3 d	1,28	3 d	1,28	3 d	1,28	2 d	1,28
420, 350, 170	3 d	1,23	3 d	1,23	3 d	1,23	3 d	1,23	3 d	1,23

1 — hydrohalloyzit, prírodná vzorka; 2 — hydrohalloyzit po vysušení na vzduchu po 24 hod.; 3 — hydrohalloyzit po vysušení na vzduchu po 1 mesiaci; 4 — metahalloyzit z haldy pri štólni Jozef; 5 — metahalloyzit získaný plavením z brekie hydrohalloyzitu z prírodnej vzorky; a — asymetrická čiara, d — difúzna čiara; G — gibbsit



Obr. 20. Infračervené absorpčné spektrum halloyzitu

Fig. 20. Infra-red absorption spectrum of halloysite

Krivka DTA z halloyzitu na styku s anezitovými pyroklastikami má endotermnú výchylku s úbytkom medzivrstvovej vody a absorpčnej vody na povrchu halloyzitových častíc s minimom pri 160 °C, čo zodpovedá úbytku 5,0 % H₂O. Dehydroxylačná endotermná výchylka s asymetrickým priebehom má minimum pri 580 °C s úbytkom 13,75 % H₂O. Výrazná je exotermná výchylka s ostrým maximom pri 950 °C a zodpovedá kryštalizácii nových fáz.

Infračervené absorpčné spektrum

Infračervené absorpčné spektrum sa zmeralo v rozsahu vibrácií 3800–3500 cm⁻¹ a 1800–400 cm⁻¹ na prístroji UR-20 Carl Zeiss Jena s použitím tabletiiek KBr.

V spektre sú (okrem iných) výrazné dva absorpčné pásy vibrácií, a to vonkajšej štruktúrnej vrstvy cylindrickej štruktúry hydrohalloyzitu Al-O-H pri 3625 cm⁻¹ a vnútornej časti oktaédrickej vrstvy pri 3695 cm⁻¹. Absorpčný pás pri 1640 cm⁻¹ patrí deformačným vibráciám molekúl vody v medzivrstvových priestoroch cylindrickej štruktúry.

Absorpčné vibračné pásy pri 1135 cm⁻¹, 1036 cm⁻¹, 800 cm⁻¹, 473 cm⁻¹, 439 cm⁻¹

patria vibráciám tetraédrov Si-O a absorpčné vibračné pásy pri 916 cm⁻¹, 760 cm⁻¹, 694 cm⁻¹, 542 cm⁻¹ vibráciám Si-O-Al tetraédricko-oktaédrickej roviny.

TAB. 3
Infračervené absorpčné spektrum
hydrohalloyzitu z Dubníka
Infra-red absorption spectrum
of hydrohalloysite from Dubník

Frekvencia (cm ⁻¹)	Intenzita a charakter absorpčných pásov	Priradenie
3695	m, sp	} γ Al-O-H
3625	m, sp	
1640	m, b	δ H ₂ O
1460	W, vb	—
1389	W, vb	—
1279	W, vb	—
1135	m, sp	} γ Si-O
1036	s, sp	
916	s, sp	} γ Al-O-H
800	W, sh	
760	m, sp	} Si-O
694	m, vb	
605	m, sh	} Si-O-Al
542	s, b	
473	s, sp	Si-O
439	m, b	Si-O
415	W, sh	Si-O

Stupnica intenzity: s — silná, m — stredná, W — slabá. Charakter absorpčných pásov: sp — ostrý, b — široký, vb — veľmi široký, sh — bočné rameno.

Záver

Významnou hydrotermálnou premenou andezitových vulkanoklastík v oblasti opálového ložiska Dubník je vznik hydrohalloyzitu, ktorý tvorí výplň tektonických porúch v podobe ílovitej brekcie. Zvlášť elektrónová mikroskopia ukázala, že hydrohalloyzit vznikol hydrotermálnou premenou hlavne živcov. Popri vzniku trubičkovitých kryštálov hydrohalloyzitu pozorovať vznik sférolitických konkrécií chalcedónu.

Hydrohalloyzit vysušením prechádza na nižšie hydratované formy až na dehydrát metahalloyzit, čo možno sledovať zvlášť röntgenovými difrakčnými rozbormi. Hydrohalloyzit je jemne prerastený chalcedónom a agregátmi s alotriomorfne obmedzenými zrnami kremeňa. Röntgenovou difrakciou sa zistila prítomnosť gibbsitu. Uve-

dené prímеси potvrdzujú aj chemické rozbory zvýšeným obsahom Al_2O_3 .

Literatúra

- Čekin, S. S. — Samotoin, N. D. — Fiňko, V. J. 1972: *Obrazovanie galluazita pri vyvetrivaní oligoklaza. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Geol., 11, 98—113.*
- Čuchrov, F. V. — Zvjagin, B. B. — Rudnickaja, E. S. — Ermilova, L. P. 1966: *O prirode i genesise galluazitov. Izv. Akad. Nauk SSSR, 5, 3—19.*
- Erdélyi, I. 1962: *Hydrohalloysit (Hydroendellit ?!) ein neues Mineral der Halloysitgruppe aus dem Mátra Gebirge (Ungarn) und von Baia Mare (Nagybánya) in Rumänien. Chem. d. Erde, 21, 321—343.*
- Jasmond, K. 1955: *Die silikatischen Tonminerale. Weinheim, Verlag chemie, GMBH, 1—192.*
- Slávik, J. — Tözsér, J. 1973: *Geological structure of the Prešovské pohorie and its relation to the boundary of the West and East Carpathians. Geol. Zbor. Geol. carpath., 24, 1, 23—52.*