Ewaporaty Katalonii 2014 – wyprawa Polskiego Stowarzyszenia Górnictwa Solnego

Catalonian evaporites 2014 - the expedition of Polish Salt Mining Association

Krzysztof BUKOWSKI¹, Grzegorz CZAPOWSKI²

¹Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; e-mail: buk@agh.edu.pl
²Państwowy Instytut Geologiczny-Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; e-mail: grzegorz.czapowski@pgi.gov.pl

STRESZCZENIE

Celem kolejnej wyprawy Polskiego Stowarzyszenia Górnictwa Solnego w 2014 roku było poznanie geologii utworów ewaporatowych, w tym też soli, w rozległym trzeciorzędowym basenie katalońskim na przedpolu Pirenejów. Basen ten wykazuje pewne analogie w budowie i rozkładzie facji do polskiego zapadliska przedkarpackiego, lecz jego gigantyczne rozmiary i długa historia rozwoju sprzyjały powstaniu osadów potasonośnych. Podczas bogatego programu badań terenowych poznano wykształcenie utworów siarczanowych z obrzeża basenu salinarnego (gipsy w rejonie Odena i Vilobi) oraz serii potasonośnych z centrum panwi ewaporacyjnych (czynne kopalnie soli potasowych w Suria i Sallent oraz kopalnia-muzeum w Cardona). Facje klastyczne krawędzi basenu katalońskiego były widoczne w ścianach stromych klifów góry Montserrat.

Słowa kluczowe: ewaporaty, sole potasowe, Katalonia, Hiszpania

Abstract

Following expedition of the Polish Salt Mining Association in 2014 was dedicated to geology of evaporites, especially the salts, developed in the giant Tertiary Catalonian Basin (Fig. 1) located on the Pyrenean foreland. This basin has same analogies in its structure and facies pattern to the Polish Carpathian Foredeep, but its extent and the long history favoured generation of potash-bearing sediments (Fig. 2). The numerous field stops of geological tour enabled to study the development of sulphate deposits from the salinary basin margin e. g. gypsum from Odena (Figs 6-7) and Vilobi (Figs 14-17) and of the potash-bearing series from the evaporite pans in the active potash mines in Suria (Fig. 3, 5), Sallent (Fig. 4) and in the old mine-museum in Cardona (Figs 8-11). The clastic facies of the Catalonian basin frames were visible in the steep cliff walls of Montserrat Mountain (Fig. 12).

Key words: evaporites, potash salts, Catalonia, Spain

WSTĘP

W dniach 6-13 września 2014 r. Polskie Stowarzyszenie Górnictwa Solnego zorganizowało wyprawę naukową do Katalonii (Hiszpania). Celem wyprawy było zapoznanie się z wykształceniem trzeciorzędowych ewaporatów w basenie Ebro. W wyprawie wzięło udział 27 osób. Wyprawa była współorganizowana przez biuro turystyczne Itaka, które to zagwarantowało przelot do Barcelony oraz zakwaterowanie z wyżywieniem w czasie pobytu. Bazą wypadową dla wyprawy był hotel "Sirius" w miejscowości Santa Susana nad Morzem Śródziemnym (wybrzeże Costa Brava). Główne cele naukowe wyprawy udało się zrealizować dzięki życzliwej pomocy: p. Ramona Vilaseca i p. Silvii Ramon Cortes z IBER-POTASH (wizyty w kopalniach soli Suria i Sallent, pośrednictwo Stanisława Szmigla), a szczególnie prof. Federico Orti Cabo i dr Lluisa Liberta z Uniwersytetu w Barcelonie, którzy byli naszymi przewodnikami w terenie (wysad Cardona, odsłonięcia i kamieniołomy gipsów w Odena i Vilobi). Poniżej przedstawiamy geologiczną charakterystykę regionu wraz z omówieniem głównych punktów naszej wyprawy.

Budowa geologiczna Katalońskiego basenu Ewaporatowego

Ewaporaty w Katalonii powstały w ostatniej schyłkowej fazie sedymentacji morskiej w południowym zapadlisku przedgórskim Pirenejów w tzw. basenie Ebro (Ryc. 1). Są one wieku późno-eoceńskiego (priabon, 34-38 mln lat temu) oraz mioceńskiego (górny burdygał, 16-17 mln lat temu).

Największe znaczenie surowcowe mają **ewaporaty późno-eoceńskie**, przede wszystkim dlatego, że zawierają znaczące nagromadzenia minerałów soli potasowych w tym: sylwinu (KCl) i karnalitu (KCl*MgCl₂*6H₂O). Wraz z towarzyszącym im halitem i anhydrytem występują one w wąskim wydłużonym basenie o długości ponad 300 km, rozciągającym się od Nawarry na zachodzie, po Katalonię na wschodzie. Ich sposób wykształcenia oraz rozprzestrzenienie zostało rozpoznane przede wszystkim robotami górniczymi w istniejących tu kopalniach soli potasowych w Katalonii: Cardona, Suria, Sallent oraz w prowincji Nawarra w pobliżu Pampeluny: Beriain i Guendulain.

Seria ewaporatów póżno-eoceńskich na przedpolu Pirenejów utworzyła się w dwóch subbasenach: katalońskim, zlokalizowanym w strefie autochtonicznej zapadliska oraz w subbasenie Nawarry, występującym w allochtonicznej (sfałdowanej) części zapadliska. Kontynuacja serii ewaporatowej pomiędzy obydwoma subbasenami nie została ostatecznie potwierdzona, nie mniej udokumentowano petrologiczne i geochemiczne podobieństwo pomiędzy nimi. Osady ewaporatowe w centralnych częściach obydwu subbasenów występują w facji chlorkowej (sole potasowo-magnezowe, sole kamienne) i przechodzą obocznie w osady facji siarczanowej (gipsy i anhydryty), okupującej peryferyczne części subbasenów. W czasie ewaporatowego zdarzenia skoncentrowane solanki gromadziły się głównie w dwóch subbasenach (Katalonii i Nawarry), gdzie następnie dochodziło do wytrącania soli kamiennych i potasowych (Rossel, Pueyo, 1997 wraz z literaturą). Ewaporaty otoczone są barierą rafową, przewarstwioną osadami deltowymi. Tego typu koncentryczny rozkład facji ewaporatowych zaliczyć można do typu "byczego oka" (ang. "*bulls-eye"*).

Seria solna w centralnych częściach obydwu subbasenów reprezentuje prawie kompletny cyklotem osadów chemicznych (brak jest jedynie soli magnezowych typu siarczanowego). Miąższość serii solnej w basenie katalońskim (ponad 300 m) jest znacznie większa niż w basenie Nawarry, gdzie osiąga jedynie około 100 metrów (Rossel, Pueyo, 1997). Pod koniec sedymentacji chemicznej w całym basenie doszło do zmiany warunków z morskich w kontynentalne, co znajduje swoje odzwierciedlenie w obecności fluwialnych osadów jeziornych w stropie ewaporatów.

W basenie katalońskim, gdzie odsłonięcia są znacznie lepiej zachowane, wyróżnić można trzy strefy (facje) osadów chemicznych (Ryc. 1):

- a) facja chlorkowa występuje głównie w centralnej części basenu, jest wykształcona jako sole kamienne i potasowe i wyróżniana jako *formacja z Cardony*,
- b) facja siarczanowa *gipsy z Odeny* (oraz ich odpowiedniki),



Ryc. 1. Geologiczny szkic pokazujący zasięg ewaporatów górno-eoceńskich w basenie katalońskim (wg Rossel, Pueyo, 1997, zmieniony). Na mapie zostały zaznaczone główne punkty wyprawy PSGS.

Fig. 1. Geological sketch of the Upper Eocene evaporites extent in the Catalonian Basin (after Rossel, Pueyo, 1997, modified). Main excursion stops (red spots) indicated.

 c) facja węglanowa – występuje przede wszystkim w częściach peryferycznych basenu i określana jako *formacja Tossa* (i jej odpowiedniki).

Facja chlorkowa – formacja z Cardony

W basenie katalońskim w podłożu serii solonośnej stwierdzono występowanie szaro-niebieskich margli pochodzenia morskiego tzw. *margli Igualada* (Ryc. 2). Osady te uważa się jako dystalne części stożków delt (Montserrat, Sant-Lorenc de Nunt, itp.) i znane są jedynie z otworów wiertniczych. W najwyższych częściach tych margli, tuż poniżej spągu serii solonośnej obserwowane są struktury charakterystyczne dla facji anoksycznych (beztlenowych) tj. perfekcyjnie zachowana milimetrowa laminacja oraz całkowity brak szczątków organicznych (fauny) oprócz uwęglonych szczątków roślinnych (Rosell, Pueyo, 1997). W dolnej części formacji solonośnej występuje warstwa *anhydrytu podstawowego* grubości 4-5 metrów. Są to anhydryty laminowane, często z zachowanymi pseudomorfozami po kryształach gipsu, a czasami również halitu.

Powyżej występuje seria soli kamiennych tzw. *sole dolne*, o miąższości od 130 m do ponad 200 m. Sole te są wykształcone w postaci halitu barwy miodowej, ciemnoszarej, różowej lub białej tworzących warstwy o grubości od 2 do 10 cm (Ryc. 2A). Halit ciemnoszary jest grubokrystaliczny, z kryształami typu *hopper* (średnica do 1 cm) oraz przewarstwieniami i wtrąceniami iłu. Halit różowy i biały tworzą kryształy *hopper* (nieco mniejsze niż w ciemnoszarym halicie) oraz kryształy zupełnie czyste (pozbawione inkluzji). W solach tych brak jest domieszek ilastych. W najwyższej części soli dolnych, tuż poniżej warstw z solami potasowymi, obserwuje się wzrost udziału przewarstwień ilastych, a sole stają się bardziej drobnoziarniste.

Bezpośrednio na solach dolnych występuje pierwszy zespół soli potasowych. Grubość tej serii wynosi od 5 do 20 metrów i są to głównie sylwinity czyli mieszane sole zawierające sylwin i halit, przedzielane warstwami czystego halitu. Sole te wraz z cienkimi przewarstwieniami skał nierozpuszczalnych tworzą cykle sedymentacyjne o grubości od 10 cm do 30 cm (Ryc. 2B). Poszczególne odmiany sylwinitu różnią się kolorem (różowy lub czerwony) oraz wielkością kryształów (drobniejsze kryształy występują w warstwach o bardziej intensywnym czerwonym kolorze). W obrębie tektonicznie zaburzonych warstw np. w wysadzie Cardona, warstwy sylwinitu tracą swe pierwotne teksturalne cechy i stają się jednorodne (tzw. "sylwinita pintada"). Dodatkowo w strefach antyklinalnych spotykane są "zubożone" w sylwin strefy i dominuje tu głównie halit. Lokalnie stwierdzono również występowanie tzw. soli twardych, czyli soli składających się z halitu, sylwinu, anhydrytu i innych siarczanów (np. polihalitu). Te litofacje tworzą ciemne, drobnoziarniste, soczewkowate masy wewnatrz warstw sylwinitów.

Powyżej warstw z sylwinitem występuje główna seria karnalitowa. Całkowita miąższość tej serii zmienia się od 40 m do 80 m. Są to karnalitowce (skały halitowo-karnalitowe) o masywnej teksturze, występujące głównie w formie brekcjowanej, czasami w odmianach warstwowanych lub konkrecyjnych. W obrębie serii warstwy halitu tworzą ławice o grubości 1-5 metrów. W katalońskim basenie potasonośnym część warstw karnalitowca została zastąpiona wtórnym sylwinitem (Ryc. 2C). Mechanizm ten jest interpretowany jako "metamorfizm roztworów" (ang. solution metamorphism, Borchert, Muir, 1964). Oczywiście temperatury prawdziwego metamorfizmu nigdy nie zostały osiagnięte, jednak tekstury skał są identyczne i typowe dla skał metamorficznych. Generalnie wtórne sylwinity maja nieuporządkowana teksturę, występujące pierwotnie poziomy skał ilastych pojawiają się w formie rozproszonych fragmentów i pierwotna cykliczność sedymentacji tych soli jest praktycznie niemożliwa do rozpoznania.

Seria potasonośna przykryta jest szarymi mułowcami, zawierającymi przewarstwienia soli kamiennej i gipsu oraz sporadycznie węglanów (*formacja z Barbastro*) (Ryc. 2). Miąższość tej serii wynosi średnio 35 metrów, chociaż lokalnie np. w jądrach antyklin może być znacznie grubsza.

Jednostka ta jest przykryta osadami *formacji z Suria*, które to (w rejonie Cardony i Suria) składają się głównie uławiconych piaskowców oraz mułowców o barwie czerwononawej, zawierających przewarstwienia wapieni jeziornych. Sedymentacja tych osadów wiązana jest z dystalnymi częściami stożków aluwialnych, progradujących z marginalnych części Pirenejów w kierunku centrum basenu katalońskiego. W górnej części tej formacji spotykane są także przewarstwienia laminowanych i konkrecyjnych gipsów. Miąższość tej litofacji wynosi 10-20 metrów i wzrasta w kierunku zachodnim (gipsy z Barbastro). W osadach jeziornych *formacji z Suria* spotykano odciski tropów ptaków oraz drobnych ssaków (Rosell, Pueyo, 1997).

W bardziej zewnętrznych częściach obszaru zajmowanego przez fację chlorkową nie stwierdzono występowania serii potasonośnej, choć obserwuje się tu typowe wykształcenie soli kamiennych, odpowiadające solom dolnym. Kryształy halitu osiągają średnicę 3-5 mm, przy czym w ilastych przeławiceniach spotykane są większe kryształy (do 1,5 cm). W najbardziej peryferycznej części basenu ewaporaty występują już w facji siarczanowej oraz węglanowej.

FACJA SIARCZANOWA - GIPSY Z ODENY

Osady facji siarczanowej rozwinęły się wzdłuż wschodniej i południowo-wschodniej granicy basenu katalońskiego, a odsłonięcia gipsów są znane z kilku rejonów: Odena–Artes--La Noguera. W północnej części basenu pojedyncze odsłonięcia znane są jedynie z miejscowości Oliana (Ryc. 1). Miąższość tych osadów wynosi około 30 m i wyraźnie zmniejsza



Ryc. 2. Profil litostratygraficzny serii potasonośnej (formacja z Cardony) w basenie katalońskim (według Rossel, Pueyo, 1997, zmieniony). Objaśnienia: A - sole kamienne o barwie miodowej i białej o niewielkiej ilości zanieczyszczeń występują w dolnym kompleksie (sole dolne) oraz tworzą przeławcenia w obrebie serii potasonośnej; B - sylwinity (dolna seria potasonośna) tworzą kilkucentymetrowe mikrocyklotemy. Każdy cykl rozpoczyna się milimetrowej grubości wartewką iłu i laminą siarczanową (z domieszką dolomitu), następnie występuje warstwa halitu o barwie miodowej i bladoróżowej, następnie ceglasto-czerwona warstwa sylwinu (z domieszką halitu i anhydrytu), cykl kończy często ponownie warstwa halitu; C - mieszana skała ilasto-solna (odpowiednik zubrów) składająca się z wtórnego sylwinu, halitu, klastów ilastych i marglistych oraz reliktów karnalitu. Okazy zostały pobrane w kopalniach Sallent (A, B) oraz Suria (C).

Fig. 2. Lithostratigraphic profile of potash-bearing series (Cardona Formation) from the Catalonian Basin (after Rossel, Pueyo, 1997, modified). Explanations: A – rock salts of honey and white colour with a small impurities content occur in the lower complex (the lower salts) and as interbeds within the potash-bearing series; B - sylvinites (the lower potash-bearing series) build of micro-cyclothemes several cm thick. Each cyclotheme begins with clay and sulphates (with a dolomite admixture) laminae, several mm thick, followed by a halite bed of honey and pink colour and overlain by the brick-red bed of sylvine (with an admixture of halite and anhydrite). Such succession is finished with the halite bed; C – the mixed clay-salt rock (the equivalent of zuber rock) composed of secondary sylvine, halite, clay and marly clasts and canallite relicts. Presented rock specimens came from the mines: Sallent (A, B)and Suria (C).

się w kierunku centrum basenu, gdzie osady te są zastąpione przez warstwę anhydrytu podstawowego, występującego w spągu serii potasonośnej.

W obrębie serii gipsowej można wydzielić trzy podstawowe kompleksy:

- stromatolit podstawowy, będący 1-2 m grubości warstwą węglanowo-siarczanową, drobnolaminowaną, zawierającą pseudomorfozy po pierwotnym gipsie oraz pozostałości po strukturach algowych;
- dolny kompleks gipsowy o grubości do 20 metrów, składający się z drobnoziarnistych, jasnoszarych, wtórnych gipsów alabastrowych z weglanowymi laminami. Gipsy występują w odmianach od laminowanej do warstwowanej, lokalnie przechodzą w gipsy masywne. W kierunku stropu kompleksu obserwowane są wtórne pseudomorfozy po pierwotnych kryształach gipsu (Ryc. 7A). Są one cm-wielkości i występują w postaci pryzmatycznych i pseudo-heksagonalnych, zbliźniaczonych kryształów. Kryształy te zaburzają laminację (często ją przecinają). Lokalnie obserwowane są również ciała anhydrytowe długości do kilku metrów, występujące głównie w dolnej części kompleksu gipsowego. W obrazie mikroskopowym anhydryty tworzą owalne agregaty (mm wielkości) o włóknisto-radialnej teksturze (Rosell, Pueyo, 1997). W ciałach anhydrytowych spotykane są ciemnoszare porfiroblasty wtórnych gipsów, powstałe w wyniku hydratacji anhydrytu i osiągające wielkość kilka cm;
- górny kompleks gipsowy to 5-7 metrowej miąższości seria, składająca się z alabastrowych i megakrystalicznych wtórnych gipsów. Laminacja i nisko kątowe przekątne warstwowania wskazują na depozycję prądową. Tekstury klastyczne są widoczne przede wszystkim w cienkich szlifach (Rosell, Pueyo, 1997). Poszczególne ziarna gipsu mogły być przetransportowane jak również utworzyły w wyniku późniejszych deformacji (Ryc. 7B). W rejonie Odena kontakt pomiędzy dolnym i górnym kompleksem gipsowym ma charakter niezgodny, podkreślony powierzchnią erozyjną. W tej części profilu nie stwierdzono występowania anhydrytu.

Gipsy z Odeny posiadają duże znaczenie surowcowe i są do dziś eksploatowane. Odmiany alabastrowe tych gipsów były stosowane w architekturze oraz jako materiał rzeźbiarski.

Facja węglanowa – formacja Tossa i jej odpowiedniki

Wzdłuż brzeżnej części basenu katalońskiego występuje pas rafy węglanowej (Ryc. 1) wykształcony w kilku etapach i przewarstwionymi osadami deltowymi. Odsłonięcia najmłodszej bariery rafowej rozciągają się pomiędzy miejscowościami Igualada i Vic (*formacja Tossa*, *formacja Collsuspina* i *formacja Sant Marti Xic*) i reprezentują osady ostatniego okresu sedymentacji morskiej. Dowodem na schyłek rozwoju rafy są zdolomityzowane górne części profilu oraz widoczne powierzchnie krasowe w stropie, prawdopodobnie związane z spadkiem poziomu morza podczas epizodu ewaporatowego.

Obserwacje terenowe

Kopalnie soli potasowych w Suria i Sallent

Dzięki kontaktom prof. Federico Orti Cabo uczestnicy wyprawy mieli możliwość zwiedzenia dwóch kopalń soli potasowych w Suria i Sallent. Z uwagi na prowadzoną eksploatacje oraz bezpieczeństwo, zjazdy do obydwu kopalni odbyły się niezależnie w dwóch 6-osobowych grupach (Ryc.3).

Złoża soli potasowych w basenie katalońskim zostały odkryte przez Rene Macary i Emili Viader w roku 1912 w wyniku poszukiwania złóż soli potasowych, analogicznych do występujących w Niemczech. Po rozpoznaniu wierceniami pokładów soli potasowo-magnezowych, duże złoża o łącznej powierzchni 330 km² zostały rozpoznane na północ od miasta Manresa w pobliżu niewielkich miejscowości Suria, Sallent i Balsareny, położonych około 80 km na północ od Barcelony. Eksploatację tych złóż rozpoczęto w latach 20-tych XX wieku, kiedy to uruchomiono podziemne kopalnie w Suria (1925), Sallent (1929) a także w znanym od wieków wysadzie w Cardona (1929). Opisywane złoża stanowią jedynie fragment utworów potasonośnych w wielkim basenie solonośnym (o długości 120 km i szerokości 24-28 km), w którym dochodziło do krystalizacji soli potasowo-magnezowych.

Zespół skał potasonośnych w opisywanym rejonie tworzą dwa poziomy surowcowe: **poziom górny** o grubości 60-70 metrów, składający się z sylwinu i karnalitu z przewarstwieniami halitu oraz **poziom dolny** o grubości 2-8 metrów (miejscami wyklinowujący się), składający się z sylwinu i halitu. Kryteria bilansowości dla tych złóż określają zawartość K₂O powyżej 14.5% (Morawiecki, 1975), przy czym największą zawartość K₂O, sięgającą 35%, stwierdzono w pokładzie sylwinitu grubości 0,7-0,9 m (warstwa B – Ryc. 2). Pokłady soli w złożach Suria, Sallent i Balcareny zalegają prawie poziomo (kąt nachylenia do 5 -12 stopni), co znacznie ułatwia ich eksploatację i pozwala na urabianie złoża za pomocą kombajnów (Ryc. 4).

Obecnym właścicielem kopalń soli potasowych w Katalonii jest Iberpotash S.A. oddział izraelskiego koncernu ICL (Israel Chemicals Ltd.), który należy do głównych światowych producentów nawozów. W roku 2012 wielkość wydobycia soli potasowych w Hiszpanii przez Iberpotash S.A. wynosiła 436 tys. ton KCl (USGS, 2012). Jednocześnie w najbliższych latach planowany jest wzrost produkcji do ponad 1,1 mln ton KCl rocznie, głównie soli potasowej granulowanej. Planuje się także budowę warzelni w Suria co pozwoli dodatkowo na produkcję ok. 3 mln ton soli kamiennej warzonej (Moore, 2012).



Ryc. 3. Kopalnie soli potasowych w Suria i Sallent. Objaśnienia: A - transport w kopalniach odbywa się samochodami terenowymi, kopalnia Sallent; B - pokład karnalitowca, kopalnia Cabanasas w Suria; C - organoleptyczne rozpoznawanie rodzaju soli, kopalnia Cabanasas w Suria;
 D – główna droga transportowa, kopalnia Suria; E – przodek chodnika eksploatacyjnego, kopalnia Suria (fot. B-C - Hanna Tomassi-Morawiec; fot. D - Katarzyna Poborska-Młynarska; fot. E – Leszek Józefko).

Fig. 3. Potash mines in Suria and Sallent. Explanations: A - transport with Land rover field cars in the Sallent mine; B – the carnallitite seam in the Cabanasas mine at Suria; C – individual testing of salt types, the Cabanasas mine at Suria; D – main transport road, Suria mine; E – mine face in Suria mine (photos: B-C by Hanna Tomassi-Morawiec, D – by Katarzyna Poborska-Mlynarska, E – by Leszek Józefko).



Ryc. 4. Kopalnia soli potasowych Villafruns w Sallent. Urabianie pokładu sylwinitu za pomocą kombajnu marki Alpina. Na zdjęciu górnym widoczny szyb zjazdowy i zabudowania kopalni.

Fig. 4. The Villafruns potash mine at Sallent. The sylvinite seam is mined with the Alpina electric roadheader. On the upper photo is visible the main shaft and mine buildings.



Ryc. 5. Sól potasowa w zakładzie przeróbczym w Suria poddawana jest procesowi flotacji (*fot. Iberpotash S.A.*)
Fig. 5. Potash salts is floatated in the processing plant in Suria (photo by Iberpotash S.A.)

Eksploatacja w kopalni Cabanasas w Suria prowadzona jest na głębokości od 680-900 m, przy czym główny poziom wydobywczy zlokalizowany jest na głębokości 800 m. Eksploatuje się tu głównie sylwinity o średniej zawartości 27% K₂O. Kopalnia udostępniona jest dwoma szybami oddzielnie do transportu urobku oraz załogi. Obecnie w kopalni Cabanasas pracuje 7 kombajnów, a transport urobku pod ziemią odbywa się 30-tonowymi ciężarówkami.

Na powierzchni urobek transportowany jest do zakładu przeróbczego zlokalizowanego w pobliżu kopalni w Suria. W zakładzie przeróbczym wykonuje się wstępne mielenie soli, a następnie poddaje się ją procesowi flotacji aż do uzy-skania koncentratu zawierającego 95,5% KCl (Ryc. 5). Po wysuszeniu koncentrat dzielony jest na określone frakcje. Standardowa wielkość ziaren wynosi 0-1,5 mm, a granulatu - 2-4 mm. Na koniec gotowy produkt transportowany jest ciężarówkami na stację kolejową, skąd dalej koleją do przewożony jest do własnego terminalu w porcie w Barcelonie. Zdolność produkcyjna zakładu w Suria wynosi 580 tys. ton KCl rocznie (Moore, 2012).

Druga czynna kopalnia soli potasowych Villafruns w **Sallent** eksploatuje złoże położone pomiędzy miejscowościami Sallent i Balcereny. Głębokość kopalni wynosi 600 m, a eksploatację podobnie jak w Suria prowadzi się kombajnami (Ryc. 4). W kopalni eksploatuje się głównie sylwinity o średniej zawartości 22% K₂O, maksymalne wydobycie osiąga 10 tys. ton w ciągu doby. Urobek przerabiany jest w zakładzie przeróbczym w Sallent. Zdolność produkcyjna zakładu w Sallent wynosi 450 tys. ton KCl rocznie (Moore, 2012).

Odsłonięcia gipsów i anhydrytów w Odena

Po zakończeniu wizyty w kopalniach soli potasowych w Suria i Sallent przejechaliśmy około 30 km by dotrzeć na południowy brzeg katalońskiego basenu ewaporatowego. W niewielkiej miejscowości Odena, położonej na przedmieściach miasta Igualada (Ryc. 1), odwiedziliśmy nieczynny kamieniołom położony na wzniesieniu na SW od miasteczka, w którym odsłania się profil osadów, będących stratotypem formacji z Odena (Ryc. 6).

Widoczna w kamieniołomie sekwencja osadów reprezentuje utwory marginalnej facji siarczanowej basenu katalońskiego i wykształcona jest w postaci gipsów oraz anhydrytów. W odsłonięciu można było zaobserwować różne przykłady procesów hydratacji i dehydratacji osadów siarczanowych np. pierwotne gipsy zastępowane były anhydrytami, a te z kolei ponownie wtórnymi gipsami (Ryc. 7A). O tego typu przemianach świadczą zachowane pseudomorfozy po kryształach gipsów selenitowych i szablastych, występowanie odmian gipsów alabastrowych, zachowane relikty anhydrytów w obrębie gipsów, itp. W górnej części profilu zaobserwować można było brekcje gipsowe i gipsoarenity o przekątnym warstwowaniu, charakterystyczne dla osadów redeponowanych powstających w wyniku niszczenia i ponownej depozycji w warunkach płytkowodnych (Ryc. 7B).

Wysad solny Cardona

Następnego dnia ponownie udaliśmy się na północ od Barcelony, tym razem naszym celem były dwa słynne katalońskie obiekty: kopalnia soli w Cardona oraz masyw Montserrat z benedyktyńskim klasztorem sanktuarium *Santa Maria de Montserrat*.

Wysad w Cardonie jest częścią powstałej w wyniku alpejskiej tektoniki antykliny Pinós-Cardona. Antyklina ta wykazuję wergencję w kierunku południowym, północne skrzydło antykliny zapada łagodnie pod kątem 20-30° ku północy, południowe zaś jest stromo nachylone pod kątem 70° ku południowi (Ryc. 8). Owalny diapir o rozciągłości NE-SW, przebija północne skrzydło tej antykliny, składające się z oko-



Ryc. 6. Uczestnicy wyprawy z prof. Federico Orti Cabo w kamieniołomie gipsów w Odena.Fig. 6. Excursion members with the leader prof. Federico Orti Cabo in the gypsum quarry at Odena.



Ryc. 7. Przykłady różnych odmian litologicznych gipsów w kamieniołomie w Odena. Objaśnienia: A - wtórne gipsy alabastrowe z zachowanymi pseudomorfozami po gipsach selenitowych i szablastych; B - laminowane gipsoarenity i gipsorudyty.

Fig. 7. Lithological varietes of gypsum in the quarry at Odena. Explanations: A – secondary alabastrine gypsum with preserved pseudomorphs after selenite and sabre gypsum; B – laminnated gypsum arenites and gypsum rudites. ło 300-metrowej serii gipsów, margli, i piaskowców. Wymiary wysadu to około 2 km długości i 200-700 m szerokości. Obecnie wysad odsłania się na powierzchni, tworząc około 80-metrową ścianę w dolinie rzeki Cardener (Ryc. 9).

Sól w rejonie Cardony była eksploatowana od czasów prehistorycznych do roku 1990. Pierwsze ślady odkrywkowej eksploatacji wysadu pochodzą ze środkowego neolitu (około 4500-3500 lat p.n.e.). Są to przede wszystkim narzędzia kamienne jak np. 15 cm długości kamienne topory służące do kruszenia soli (Kurlansky, 2004). Rzymianie, którzy na ogół woleli sól morską jednak cenili sobie wysokiej jakości sól kamienną z Cardony. Rozkwit kopalni nastąpił we wczesnym średniowieczu, kiedy to Montaña de Sal czyli Solna Góra była eksploatowana przez ksiażęta z Cardony, a zbudowany w 886 roku przez Wilfreda Włochatego zamek strzegł zarówno kopalni jak i szlaku handlowego wzdłuż rzeki Cardener. W tych czasach sól z Cardony zasłynęła jako idealny środek konserwujący do wyrobu szynek i kiełbas, a poprzez port w Barcelonie trafiała również do wielu krajów europejskich. Dopiero, gdy w XII wieku Genueńczycy zaczęli sprowadzać drogą morską tańszą sól do Barcelony, kopalnia w Cardonie straciła na znaczeniu.

W czasach Oświecenia, gdy toczyły się zażarte spory pomiędzy zwolennikami neptunizmu i plutonizmu, wysad w Cardona był już znany na całym ówczesnym świecie. W 1775 roku William Bowles uznał, że przykład solnej góry w Cardonie przemawia za plutonistyczną koncepcją pochodzenia soli, ponieważ tak wielka góra soli nie mogła powstać z wody oceanicznej. Taka masa soli musiała zatem powstać z przekształcenia się z innych skał. Z czasem okazało się, że koncepcja ta jest błędna, a plutonistyczna teoria pochodzenia soli odeszła w zapomnienie (Kurlansky, 2004).



Ryc. 8. Przekrój geologiczny przez kataloński basen zapadliska Pirenejów (wg Vergés i in., 2002 oraz Krzywiec, Vergés, 2006). Na przekroju pokazany wpływ formacji solonośnej z Cardony (kolor żółty) na tektonikę i rozwój frontalnej części nasunięcia Pirenejów.
 Fig. 8. Geological cross-section of the Catalonian Basin in the South Pyrenean Foredeep (after Vergés et al., 2002 and Krzywiec, Vergés, 2006). The section illustrates the impact of salt Cardona Fm (yellow) on tectonics and development of the Pyrenean overthrust front.



Ryc. 9. Uczestnicy wyprawy wraz z dr Lluisem Liberta, a w tle Montaña de Sal, czyli Solna Góra w Cardonie.
Fig. 9. Excursion members with the guide dr Lluis Libert, on the background is visible Montaña de Sal (Salt Hill) in Cardona.

W XX wieku po odkryciu złóż soli potasowych w basenie katalońskim w roku 1912, powstała podziemna kopalnia: Mina Nieves de Cardona, która prowadziła eksploatację soli potasowych w latach 1929-1990. Złoże udostępnione było dwa szybami: Teresa (głęb. 720 m) i Alberto (głęb. 1020 m) oraz pochylnią i należała do najważniejszych kopalń soli potasowych w Europie. Eksploatację do głębokości 1000 metrów prowadzono wysokimi komorami (do 90 m wysokości i 20 m szerokości), pozwalającymi eksploatować pionowo zalegające warstwy soli potasowych (Marina, 1987). Głównym obiektem eksploatacji były pokłady pierwotnego sylwinitu o średniej zawartości K₂O około 11% (Fig. 10), w mniejszym stopniu eksploatowano również wtórne sylwinity w obrębie serii karnalitowca. Roczna produkcja soli potasowych (w przeliczeniu na K₂O) na poczatku lat 80-tych XX wieku wynosiła 137 tys. ton (1981).



Ryc. 11. Fragment ekspozycji trasy turystycznej w kopalni Cardona, ukazujący bogatą szatę naciekową wtórnie krystalizującej soli.
 Fig 11. The gallery of touristic route in the Cardona mine with fantastic dripstones of secondary crystallized salt.



Ryc. 10. Pokład sylwinitu, trasa turystyczna w kopalni Cardona. *Fig. 10. Sylvinite seam, the touristic route in the Cardona mine.*

Ze względu na pogarszające się warunki hydrogeologiczne eksploatacji złoża, powodujące m. in. szereg zapadlisk i deformacji na powierzchni w wyniku krasu solnego (Gutiérrez i in., 2008), w roku 1990 zdecydowano się zakończyć eksploatację. Pozostałe zasoby soli potasowych (o zawartości 16% K₂O) określone zostały na około 30 mln ton (Marina, 1987). Po zakończeniu eksploatacji w roku 1997 kopalnia przekształcona została w obiekt turystyczny: *Parque Cultural de la Montaña de Sal* (Ryc. 11).

Uczestnicy wyprawy mieli okazję zwiedzić ten obiekt. W muzeum zlokalizowanym na wolnym powietrzu na szczycie wysadu umieszczono ekspozycję, ukazującą historię eksploatacji, geologię, mineralogię i przyrodę rejonu. Następnie cała grupa zjechała specjalnymi terenowymi pojazdami do podnóża wysadu w dolinie rzeki Cardener, do wejścia na podziemną trasę turystyczną. Na trasie turystycznej o długości około 500 metrów podziwiać można było m.in. komory po eksploatacji soli z tektoniką solną i pięknymi, kolorowymi formami naciekowymi powstałymi z rozpuszczania i krystalizacji soli potasowych. Po opuszczeniu kopalni zwiedziliśmy pobliski średniowieczny zamek książąt Cardona.

Montserrat

Po południu zwiedziliśmy położony około 50 km na południe klasztor Santa Maria de Montserrat. Malowniczy masyw ("Montserrat" oznacza przepiłowaną górę) o wysokości 1236 m n.p.m. jest fragmentem proksymalnej części stożka aluwialnego. Stożek ten utworzył się na przedpolu Pirenejów w eocenie i oligocenie (50–23 mln lat temu) w wyniku osadzania przez rzekę u jej ujścia do morza materiału skalnego pochodzącego z formujących się gór w strefie pirenejskiej. Ponad 1000metrowej miąższości stożek aluwialny, zbudowany z wypłukanych z Pirenejów otoczaków, piasków i iłów, uległ scementowaniu tworząc zlepieńce. Na początku neogenu (około 23 mln lat temu) wokół Montserrat powstały zapadliska tektoniczne, a dawny stożek aluwialny znalazł się



Ryc. 12. Klasztor i sanktuarium *Santa Maria de Montserrat* na tle masywu zbudowanego z piaskowców i zlepieńców trzeciorzędowych.

Fig. 12. The Santa Maria de Montserrat monastery and sanctuary with the cliffs of Tertiary sandstones and conglomerates on the background.



Ryc. 13. Przepastne piwnice w Torres Bodega, czyli może by tu jednak zostać na dłużej.Fig. 13. The large wine Cellars of Torres Bodega - the place we like to stay longer.



Ryc. 14. Profil litostratygraficzny dolnomioceńskiej serii gipsów z Vilobi (według Orti, Pueyo, 1976 i Morgas i in., 2013; zmodyfikowany). Objaśnienia: A – gipsy nodularne, warstwowane z teksturami enterolitycznymi; B - rozety gipsowe w gipsach z Vilobi, przykład wtórnej hydratacji anhydrytów *(fot. Amics del Museu Geològic del Seminari de Barcelona)*

Fig. 14. Lithostratigraphic profile of the Lower Miocene series of Vilobi Gypsum (after Orti, Pueyo, 1976 and Morgas et al., 2013; modified). Explanation: A – stratified nodular gypsum with enterolithic structures; B – gypsum rosettes in the Vilobi Gypsum, a case of secondary hydratation of anhydrites (photo from Amics del Museu Geològic del Seminari de Barcelona) wysoko ponad otaczającym terenem. Przez następne miliony lat w wyniku erozji mniej odpornych skał powstała dzisiejsza unikatowa rzeźba masywu. Montserrat należy do Geoparku Katalonii Centralnej, jednego z ośmiu geoparków w Hiszpanii (Pruszyńska-Bordas, 2014).

Słynny benedyktyński klasztor położony w masywie górskim Montserrat jest usytuowany w trzech czwartych drogi prowadzącej na szczyt, na wysokości około 1000 m n.p.m. Jest drugim co do ważności, zaraz po Santiago de Compostela, ośrodkiem pielgrzymkowym w Hiszpanii i symbolem tożsamości kulturowej Katalonii (Ryc. 12).

Torres Bodega i odsłonięcia gipsów z Vilobi

Kolejny dzień rozpoczęliśmy w Torres Bodega, czyli w historycznej winnicy zlokalizowanej w Pacs około 4 km od miejscowości Vilafranca del Penedès (Ryc. 13). Winnica należąca do rodziny Torres, założona w 1870 roku, jest obecnie jedną z największych winnic w Hiszpanii. Rodzina Torres posiada również swoje winnice w Chile oraz w Kalifornii eksportując wina do 140 krajów świata.

Kolejnym punktem programu geologicznego były odsłonięcia *gipsów z Vilobi*. Jak wspomniano wcześniej, w Katalonii oprócz ewaporatów późno-eoceńskich występuje również młodsza, mioceńska seria ewaporatowa, wykształcona głównie w facji siarczanowej jako gipsy z przewarstwieniami węglanów oraz osadów marglistych. Osady te utworzyły się w zapadliskach śródgórskich, gdzie panowały warunki do sprzyjające powstawaniu ewaporatów. Zapadliska te, o charakterze rowów tektonicznych i przebiegu NW-SE, powstały wskutek ekstensji zachodniej części obszaru dzisiejszego Morza Śródziemnego (Mediterranean) na początku neogenu (Morgas i in., 2013, z literaturą).

Najlepiej rozpoznane i eksploatowane odsłonięcia tych gipsów występują w pobliżu miejscowości Vilobí del Penedès (Ryc. 1). Wiek gipsów został określony jako górny budrygał

(około 16-17 mln lat temu). Te ewaporatowa seria, określana jako jednostka *gipsów z Vilobi*, ma miąższość około 60 metrów. W jej podłożu występują szare łupki i wapienie pochodzenia jeziornego, przykrywają zaś ją kontynentalne czerwone i szare łupki oraz morskie osady wapienne (kalkarenity), których wiek został określony na lang (Orti, Pueyo, 1976; Bitzer, 2004). Cała seria osadów trzeciorzędowych zalega niezgodnie na starszych osadach węglanowych zaliczanych do kredy.

Serię gipsów z Vilobi można podzielić na dwa kompleksy (Ryc. 14). Kompleks dolny o miąższości około 50 metrów charakteryzuje się występowaniem różnych odmian teksturalnych gipsów, przechodzących w sposób płynny jedna w drugą bez zdefiniowanych granic. Generalnie są to gipsy laminowane i warstwowane, przedzielone cienkimi laminami węglanów i zawierające czasem grubsze (do 20 cm) przewarstwienia iłu. W dolnej części profilu przeważają warstwowanie gipsy alabastrowe, mikrokrystaliczne (nodularne) (Ryc. 14A), które wyżej przechodzą w warstwowane gipsy, tworzące charakterystyczne radialne agregaty średnicy do 10 cm (Ryc. 14B). W obrębie gipsów nodularnych zaobserwowano charakterystyczne tekstury trzewiowe (enterolityczne), tworzące ciągłe warstwy o grubości ok. 5 cm (Ryc. 15).

Kompleks górny (miąższości 4 m) tworzą gipsoarenity oraz gipsy trawiaste, mikroselenity o drobnych kryształach (wielkości do 1 cm), przykryte przez czerwone i szare iłowce.

Według interpretacji F. Orti i J.J. Pueyo (1976) dolny kompleks gipsów utworzył się w przybrzeżnej salinie (litofacje gipsów laminowanych i warstwowanych), zmieniającej się w wyniku oscylacji poziomu solanki w środowisko sebkhy (gipsy o teksturach enterolitycznych i nodularnych). Występujące w profilu gipsy o radialnych, rozetkowych teksturach to produkt wtórnej hydratacji pierwotnego anhydrytu, którego relikty są także obserwowane. Wyniki badań izotopowych (stałych izotopów tlenu i siarki) tej serii wskazują na domi-



Ryc. 15. Gipsy laminowane w serii gipsów z Vilobi, w centrum widoczna 5 cm warstwa "trzewiowca.
Fig. 15. Laminated gypsum in the series of Vilobi Gypsum, in the center is visible the "enterolithic" bed 5 cm thick.



Ryc. 16. Nieczynny kamieniołom gipsów w Vilobi del Penedès *Fig. 16. Closed gypsum quarry at Vilobi del Penedès*



Ryc. 17. Gipsy warstwowanie z Vilobi. Przykład wkomponowania architektury w środowisko.
 Fig. 17. Stratified gypsum from Vilobi. The best example of coexistence of geology and architecture.

nujące morskie pochodzenie solanek (Morgas i in., 2013). Górny kompleks gipsów tworzył się również w przybrzeżnej salinie, jednak występująca wyraźna powierzchnia erozyjna pomiędzy obydwoma kompleksami wskazuje, że mamy tu do czynienia z kolejnym cyklem sedymentacji ewaporatowej. Kończące sedymentację czerwone i szare iłowce powstawały już w warunkach kontynentalnych.

Gipsy w Vilobi del Penedès przez kilkadziesiąt lat były eksploatowane przez hiszpańską firmę Vilobi Gypsum, w latach 90-tych XX wieku po wykupieniu firmy przez koncern British Gypsum eksploatacja została zakończona, a kamieniołomy oraz zakład przeróbczy zostały zamknięte (Ryc. 16, 17).

Niedaleko kamieniołomu istnieje prywatne muzeum geologiczne, założone w 1986 roku przez lokalnego kolekcjonera seniora Josepa Rovera. W muzeum obejrzeliśmy znakomitą kolekcję skamieniałości i minerałów z całego świata, w tym ze zdumieniem dostrzegliśmy okazy gipsów z kopalń KGHM, siarki z celestynem z Machowa, czy też gipsów z Ponidzia.

BARCELONA

Ostatni dzień pobytu w Katalonii poświęciliśmy na zwiedzanie Barcelony (Ryc. 18). Niezapomniane wrażenia pozostawiło z pewnością spotkanie z ponadczasową architekturą Antoniego Gaudiego, której najsłynniejszym przykładem jest wciąż wykańczana niezwykła katedra Sagrada Familia (Ryc. 18A), pałac Palau Guell ulokowany przy słynnej alei Rambla czy niezwykły ogród Park Guell z budowlami i tarasami projektu genialnego architekta. Ale Barcelona to nie tylko wspaniałe dzieła okresu modernizmu czy największe zbiory dzieł Picassa w muzeum jego imienia lecz także odległa historia – wieczorny spacer wąskimi, krętymi uliczkami Starego Miasta wśród gotyckich i renesansowych budynków (Ryc.



Ryc. 18. Barcelona. Imponujące wnętrze Sagrada Familia (A) i wieczorny spacer wąskimi uliczkami Starego Miasta (B).
Fig. 18. Barcelona. The impressive interior of the Sagrada Familia cathedral (A) and the evening walk along the narrow lanes of the Old Town (B).

18B) przywołał atmosferę tych odległych czasów. Nasz pobyt w tym niezwykłym mieście, stolicy tętniącej życiem Katalonii, zakończył wieczorny wspaniały pokaz muzyczno-świetlny fontann przy Placu Hiszpańskim na skłonie góry Montjuic. Rozciągająca się stamtąd panorama rozświetlonego miasta, tłumy rozbawionych barcelończyków i dźwięki flamenco to nasze ostatnie wspomnienie z tej bogatej w wydarzenia wyprawy, trwale zapisujące się w pamięci.

Podsumowanie

Kolejna już wprawa Polskiego Stowarzyszenia Górnictwa Solnego w 2014 roku była ukierunkowana na poznanie geologii utworów ewaporatowych, w tym też soli, w rozległym trzeciorzędowym basenie katalońskim na przedpolu Pirenejów. Basen ten wykazuje pewne analogie w budowie i rozkładzie facji do polskiego zapadliska przedkarpackiego, lecz jego gigantyczne rozmiary i długa historia rozwoju sprzyjało powstaniu osadów potasonośnych, których brak w polskim odpowiedniku. Podczas bogatego programu badań terenowych, możliwego do zrealizowania dzięki pomocy hiszpańskich przyjaciół z IBERPOTASH i z Uniwersytetu w Barcelonie, poznaliśmy wykształcenie utworów siarczanowych z obrzeża basenu salinarnego (gipsy w rejonie Odena i Vilobi) oraz serii potasonośnych z centrum panwi ewaporacyjnych (czynne kopalnie soli potasowych w Suria i Sallent oraz kopalnia-muzeum w Cardona). Facje klastyczne krawędzi basenu mogliśmy obserwować w ścianach stromych klifów góry Montserrat. Obserwacjom geologicznym towarzyszyły spotkania z bogatą historią Katalonii, widoczną w zabudowie średniowiecznego miasta Suria, w średniowiecznej twierdzy w Cardonie, gotyckim Starym Mieście i modernistycznych budowlach w Barcelonie czy w monumentalnym benedyktyńskim klasztorze i sanktuarium na górze Montserrat.

LITERATURA / REFERENCES:

- BITZER K. 2004. Estimating paleogeographic, hydrological and climatic conditions in the upper Burdigalian Valle s-Penedes basin (Catalunya, Spain). Geologica Acta, 2, 321–31.
- BORCHERT H., MUIR R.O. 1964. Salt deposits the origin, metamorphism and deformation of evaporites. London.
- GUTIÉRREZ F., CALAFORRA J.M., CARDONA F., ORTI F., DURÁN J. J., GARAY P. 2008. Geological and environmental implications of the evaporite karst in Spain. *Environmental Geology* 53:951–965.
- MOORE P. 2012. Potash from Iberia. International Mining 6: 14-16.
- MORAWIECKI A. 1975. Nieorganiczne kopaliny chemiczne. Wyd. Geologiczne. Warszawa
- MORGAS M., MARTINEZ C., BAQUES V., PLAYA E., TRAVE A., ALIAS G., CANTARERO I. 2013. Diagenetic evolution of a fractured evaporite deposit (Vilobi Gypsum Unit, Miocene, NE Spain). Geofluids 13: 180-193.
- ORTI F., PUEYO J.J. 1976. Yeso primario y secundario del deposito de Vilobi (Provincia de Barcelona, Espana). Instituto de Investigaciones Geologicas Universidad de Barcelona, 31, 5–34.
- PRUSZYŃSKA-BORDAS H. 2014. Masyw Montserrat w Katalonii jako obszar turystyczny. Rozprawy Naukowe AWF we Wrocławiu 47: 32-46.
- ROSELL, L.; PUEYO, J.J. 1997. Second Marine Evaporitic Phase in the South Pyrenean Foredeep: The Priabonian Potash Basin. In: G. Busson and B.C. Schreiber (Eds.) Sedimentary Deposition

in Rift and Foreland Basins in France and Spain (Paleogene and Lower Neogene). Columbia University Press, New York.

- VERGÉS J., FERNÀNDEZ M., MARTÍNEZ A. 2002. The Pyrenean orogen: pre-, syn-, and post-collisional evolution, w: J. G. Rosenbaum, G. S. Lister (red.). Reconstruction of the evolution of the Alpine-Himalayan Orogen, Journal of Virtual Explorer 8: 55–84.
- KRZYWIEC P., VERGÉS J. 2006. Role of the Foredeep Evaporites in Wedge Tectonics and Formation of Triangle Zones: Comparison of the Carpathian and Pyrenean Thrust Fronts., w: Lacombe O., Lavé J., Roure, F.M., Verges, J. (red.). Thrust Belts and Foreland Basins. Springer.
- KURLANSKY M. 2004. Dzieje soli. Wyd. Książka i Wiedza. Warszawa.
- MARINA E.F. 1987. The Mining Industry in Spain. Instituto Geologico y Minero de Espana. Madrid.
- ORTI CABO F., PUEYO MUR J. J., 1976. Yeso primario y secundario del deposito de Vilovi (provincia de Barcelona Espana). Inst. de Investig. Geologicas, Univer. de Barcelona, 31: 5-34. Barcelona.
- ROSELL L.; PUEYO J.J., 1997. Second Marine Evaporitic Phase in the South Pyrenean Foredeep: The Priabonian Potash Basin. In: G. Busson and B.C. Schreiber (Eds.) Sedimentary Deposition in Rift and Foreland Basins in France and Spain (Paleogene and Lower Neogene): 358-387. Columbia University Press, New York.
- USGS Minerals Yearbook 2012. http://minerals.usgs.gov/minerals/ pubs/commodity/myb/