

Skład mineralny oraz właściwości fizykomechaniczne kawałkowych odmian rud darniowych stosowanych w historycznym budownictwie na ziemiach polskich

Izabela Kraczkowska*, Tadeusz Ratajczak*, Grzegorz Rzepa*

Mineral composition and physico-mechanical properties of the lump bog iron ores used in historical buildings in Poland. Prz. Geol., 49: 1147–1156.

S u m m a r y. In the history of mankind, bog iron ores have been treated as a mineral raw material for manufacturing of metallic iron. Less known is utilization of lump varieties of these ores as building materials. The authors present the results of investigations on mineral and chemical compositions as well as physical and mechanical properties of lump bog iron ores. They were collected from the regions of Poland where such rocks were rather commonly used for building purposes, i.e. from the Barycz River valley (Szlarka Przygodzicka) and the Ziemia Lubuska region (Studzieniec). The results obtained indicate the physical properties and mechanical parameters of the lump ores in question to be diversified in relation to their phase composition. They also prove that these ores were an inferior building material and their application resulted mainly from wide availability of these building rocks.

Key words: lump bog iron ores, mineral and chemical compositions, physical and mechanical properties, building materials.

Ustępujące z terenów Polski pod koniec plejstocenu kolejne zlodowacenia pozostawiły po sobie piętno widoczne po dziś dzień w krajobrazie naszego kraju. Dotyczy to zwłaszcza Nizy Polskiego. Wpłynęły na morfologię jego powierzchni, układ hydrograficzny, a także powstałe wówczas odmiany litologiczne osadów. Po wycofaniu się lodowca w strefach przypowierzchniowych Ziemi pod wpływem czynników hipergenicnych, zaczęły zachodzić specyficzne procesy skałotwórcze. Wśród zróżnicowanych odmian i typów osadów, które w ich rezultacie powstawały, znalazły się również osady żelaziste noszące nazwę rud darniowych. Najbardziej predysponowane do ich tworzenia okazały się tereny z nadmiarem wody, wysokim poziomem wód gruntowych — czyli doliny rzeczne, wysychające jeziora, płytkie i zabagnione rozlewiska. Z rud tych w rezultacie dość prostych zabiegów można było uzyskać metaliczne żelazo. Cecha ta dość dawno stała się znana naszym przodkom. Na ziemiach polskich rudy darniowe w procesach metalurgicznych wykorzystywano, co najmniej od III w. p.n.e., tj. od okresu lateńskiego (m.in. Małczyński, 1955; Bielenin, 1992). Odtąd na długi czas stały się one w naszym kraju podstawową rudą żelaza. Zróżnicowane warunki powstawania tych rud spowodowały zmienność tworzących się odmian. Obok dominujących sypkich i miałkich, stanowiących podstawę hutnictwa, tworzyły się inne — zwarte, odznaczające się dość dużą twardością. Według klasyfikacji Mikołajtisa (1956) noszą one nazwę rud kawałkowych. Znaczna odporność na działanie czynników atmosferycznych spowodowała, że zaczęto je stosować w zupełnie innym charakterze — jako materiał budowlany.

Ślady zastosowania kawałkowych rud darniowych w budownictwie na terenie Polski

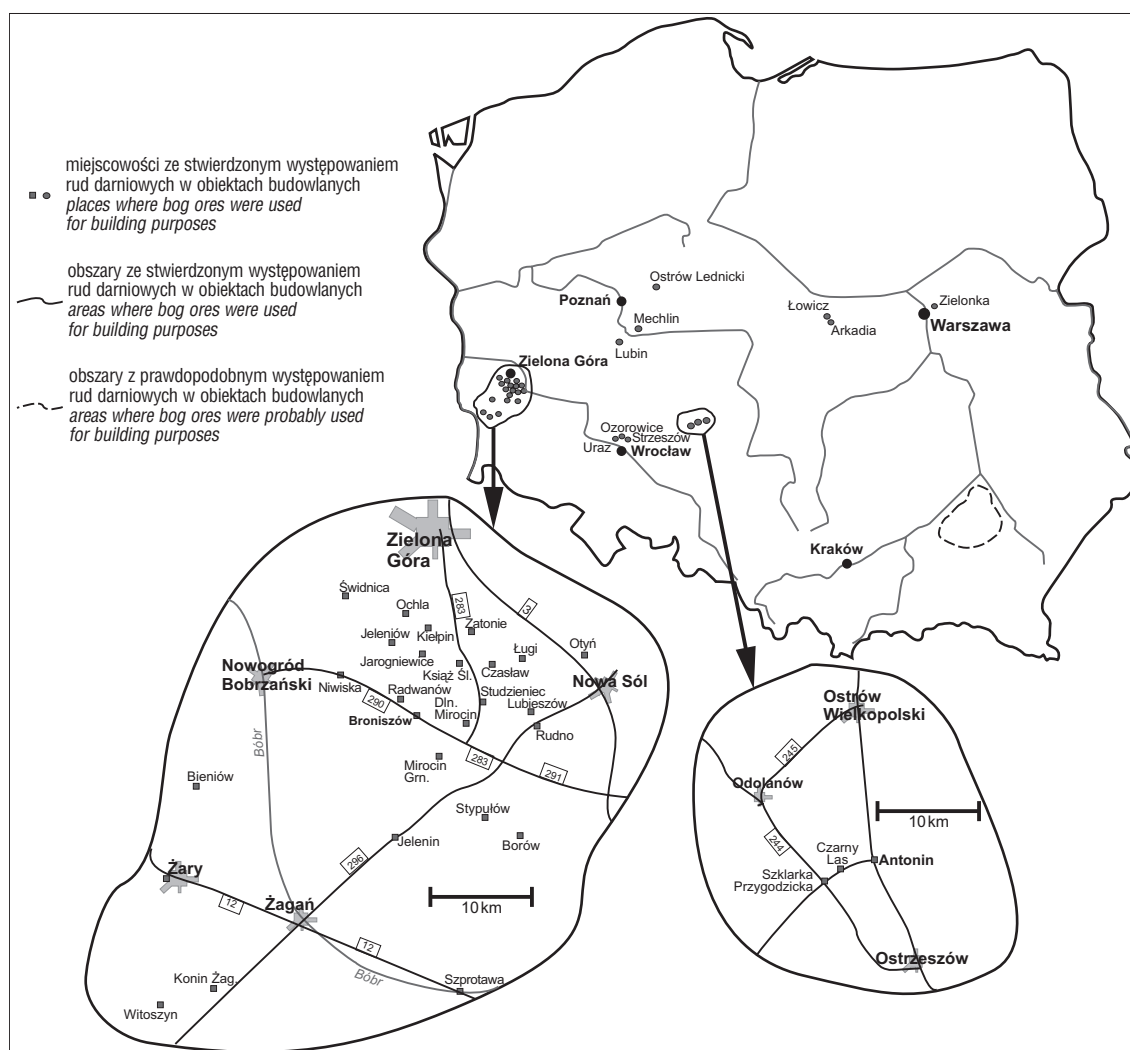
Wykorzystanie kawałkowych rud darniowych w charakterze materiału budowlanego sięga początków państwa polskiego. Dowodem tego są pozostałości po tzw. kościele grodowym pochodzącym z XI w., znajdującym się na Ostrowie Lednickim. Istniejące jego fragmenty wskazują, że częściowo zbudowano go z rudy kawałkowej (Skoczylas, 1990; Kraczkowska & Rzepa, 2000). Byłby to więc najstarszy na ziemiach polskich przykład zastosowania rud

darniowych dla celów budowlanych. Niewiele młodszy jest przypadek wczesnośredniowiecznego klasztoru benedyktynów w Lubiniu k. Kościana. W trakcie prowadzenia prac konserwatorskich stwierdzono, że rudy te były wykorzystywane do budowy fundamentów kościoła przyklasztornego, a także tworzyły warstwę podścielającą pod posadzką. Zostały stamtąd częściowo usunięte i wykorzystane do budowy ołtarza w przyklasztornej kapliczce oraz obmurowania przy drodze dojazdowej do położonego w pobliżu kościoła św. Leonarda (Ratajczak & Skoczylas, 1999).

W czasach późniejszych kawałkowe rudy darniowe zaczęto dość często stosować w budownictwie na Ziemi Lubuskiej i w południowej Wielkopolsce.

O wykorzystaniu rud darniowych w budownictwie na terenie Ziemi Lubuskiej wspominają Żaba (1978) i Skoczylas (2000). Problem ten stał się tematem szczegółowych badań Dankowskiego (1998) oraz Dankowskiego i in. (1998). Okazuje się, że obszar, na którym dość powszechnie spotyka się obiekty zbudowane z rud darniowych jest rozległy (ryc. 1). Obejmuje on kilkadziesiąt miejscowości położonych na południe od Zielonej Góry pomiędzy Nową Solą (na wschodzie), Nowogrodem Bobrzańskim (na zachodzie), a na południu i południowym zachodzie sięga po Żagań i Żary. Rudy kawałkowe spotyka się tutaj w fundamentach i murach różnych budowli — pałaców, dworów, kościołów, klasztorów, wiejskich zabudowań mieszkalnych i gospodarczych, ogrodzeń parkowych czy cmentarzy parafialnych. Powstawały one w dość znacznym przedziale czasowym, poczynając od XIII aż po XIX w. Przykłady tego typu zastosowań są znane z różnych miejscowości. Na przykład w Żarach zauważyć je można w pozostałych fragmentach murów i wieży obronnych. Wykorzystywano je przy budowie licznych kościołów, m.in. farnego w Szprotawie, Bieniowie, Broniszowie, Jeleninie, Koninie Żagańskim, Ługach, Miocinie Dolnym i Górnym, Niwiskach, Rudnie, Studzieńcu (ryc. 2), Stypułowie, Świdnicy, Witoszynie Górnym i Dolnym, Borowie Wielkim, Dzikowicach. Niektóre z tych kościołów, np. w Bieniowie, Broniszowie, Koninie Żagańskim, Miocinie, Witoszynie Górnym są obecnie pokryte tynkiem, maskującym zastosowany surowiec. Rudy darniowe są w nich widoczne tylko w nielicznych miejscach pozbawionych tynku. W Broniszowie znajduje się XVII-wieczny dwór renesansowy z widocznymi okruciami rud darniowych w ścianach. Stanowią one też elementy murów klasztoru w Otyni i XVIII-wiecznego pałacu w Zatoniu. Liczne ich ślady można też spotkać w budynkach gospodarczych w m.in. w Jarogniewicach, Książu Śląskim, Niwiskach,

*Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, Zakład Mineralogii, Petrografii i Geochemii, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; trataj@uci.agh.edu.pl



Ryc. 1. Obszary i miejscowości, w których stosowano kawałkowe odmiany rud darniowych w budownictwie
Fig. 1. The areas and localities where lump bog iron ores were used for building purposes

Studzieńcu. Również zamek w Urazie położony nad Odrą niedaleko Wrocławia, był częściowo zbudowany z tej odmiany rud. Rudy darniowe znajdują się również w ścianach pobliskich kościołów w Strzeszowie i Ozorowicach niedaleko Trzebnicy.

Na terenie Wielkopolski regionem, gdzie najliczniej występują rudy darniowe jest Dolina Baryczy. Były one tam od dawna eksploatowane. Również tutaj stosowano je jako materiał budowlany (ryc. 1). Wspomina o tym już Chłapowski (1910a, b). Wydaje się jednak, że nastąpiło to dużo później niż na terenach Ziemi Lubuskiej. Ślady takiego zastosowania można spotkać w Szklarce Przygodzickiej niedaleko Ostrowa Wielkopolskiego. Jeszcze dziś istnieją tam domy mieszkalne i zabudowania gospodarcze zbudowane z fragmentów rud kawałkowych, nazywanych przez miejscową ludność spiekami. Dotyczy to chociażby posesji o numerach 19 i 54 (ryc. 3). Podobna sytuacja ma miejsce również w pobliskim Czarnym Lesie. Znajduje się tam eklektyczny kościół zbudowany w latach 1845–1850 (ryc. 4) w całości z rudy darniowej pociętej w „cegłokształtne” prostopadłościanny o wymiarach 10×10×30 cm (Ratajczak & Skoczylas, 1999; Skoczylas, 2000). W Antoninie w latach 1822–1854 z okruszków rud darniowych wybudowa-

no podmurówkę pałacu (ryc. 5) oraz murki przy bramach wjazdowych (ryc. 6).

Wykorzystanie kawałkowych odmian rud darniowych w celach konstrukcyjnych jest w skali kraju zjawiskiem raczej unikatowym. Tym niemniej są znane również inne miejsca takiego ich zastosowania. Warchałowski (1998) wspomina o pałacyku i kaplicy gen. Klickiego w Łowiczu, zbudowanych z tego materiału. W tym samym mieście, niedaleko pałacyku znajduje się wieża, również zbudowana z rud darniowych. Szczodrze zastosowała ten surowiec przy budowie parku w położonej niedaleko Arkadii księżna Helena Radziwiłłowa. Wzniesiono z niego świątynię Diany, Jaskinię Sybilli, Dom Arcykapłana oraz Dom Gotycki. Na terenie parku pozostała pryzma nie wykorzystanej rudy darniowej. Dyskusyjne jest natomiast użycie tego surowca przy budowie pałacyku Raczyńskich w Mechlinie koło Śremu. Jego fundamenty zostały bowiem w znacznym stopniu pokryte zaprawą, maskującą prawie zupełnie ich obecność. W Zielonkach koło Warszawy pozostały fragmenty pochodzącego z XVI wieku młyna. W jego ścianach i narożnikach można zauważyć nieregularnie rozmieszczone okruszki rudy. Dembińska (1978) wspomina, że w niektórych miejscowościach położonych w widłach Wisły i



Ryc. 2. Kościół w Studzieniu zbudowany z rud darniowych i głazów narzutowych
Fig. 2. The church at Studzieniec built of lump bog iron ores and erratic boulders



Ryc. 5. Pałac w Antoninie z podmurówką wykonaną z rudy darniowej
Fig. 5. The mansion at Antonin with underpinning stone work made of lump bog iron ores



Ryc. 3. Rudy darniowe jako uzupełnienie ceglanej ściany w jednym z domów w Szklarce Przygodzickiej
Fig. 3. Lump bog iron ores as an addition to a brick wall in one of the cottages at Szklarka Przygodzicka



Ryc. 6. Brama wjazdowa do pałacu w Antoninie zbudowana z kawałkowej rudy darniowej
Fig. 6. The gateway to the mansion at Antonin built of lump bog iron ores



Ryc. 4. XIX-wieczny kościół w Czarnym Lesie w całości zbudowany z ciętych prostopadłościennych bloków rudy darniowej
Fig. 4. The 19th-century church at Czarny Las constructed solely of rectangular cut blocks of lump bog iron ores



Ryc. 7. Brama ogrodzenia kościoła w Niwiskach. Większe bryły rudy darniowej w strefach narożnikowych oraz niewielkie fragmenty wkomponowane w zaprawę. W tle kościół i wieża zbudowane z głazów narzutowych i rud darniowych
Fig. 7. The gateway of the church at Niwiska; larger blocks of lump bog iron ore are in corner parts, whereas smaller fragments are set into the mortar. At the background, the church and its tower constructed of erratic boulders and lump bog iron ores



Ryc. 8. Szklarka Przygodzicka — rudy darniowe pochodzące z rozbieranego domu. Miejsce poboru próbek
Fig. 8. A cottage under demolition at Szklarka Przygodzicka out of which samples of lump bog iron ores were collected

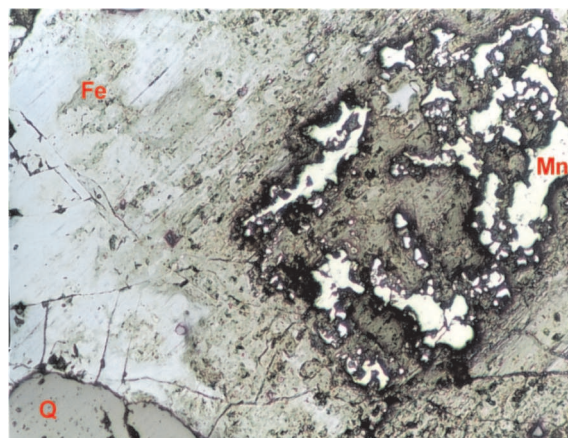


Ryc. 9. Zrujnowany dom w Studzieniu, z którego pobrano próbki kawałkowych rud darniowych
Fig. 9. A dilapidated cottage at Studzieniec out of which samples of lump bog iron ores were collected

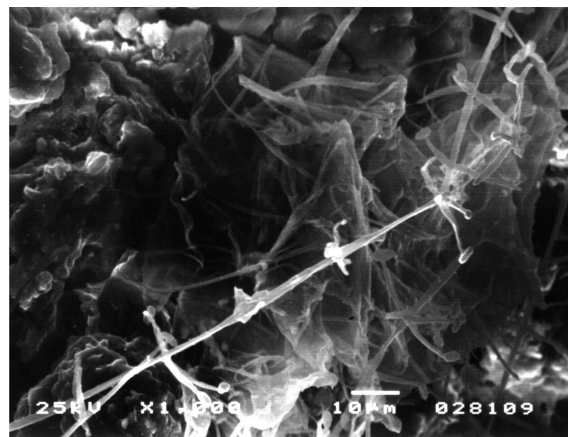


Ryc. 10. Prostopadłościenny blok wycięty z rudy darniowej. Widoczna znaczna porowatość
Fig. 10. A rectangular block cut out of lump bog iron ore. Its significant porosity can be seen

Sanu jeszcze stosunkowo niedawno używano tej odmiany rud darniowych jako budulca*.



Ryc. 11. Skupienie wodorotlenków manganu w obrębi słabo krystalicznej substancji żelazistej. Objaśnienia: Mn — wodorotlenki manganu, Fe — substancja żelazista, Q — kwarc. Światło odbite, 1 nikol
Fig. 11. An aggregate of manganese hydroxides within a poorly crystalline ferruginous substance. Explanations: Mn — manganese hydroxides, Fe — ferruginous substance, Q — quartz. Reflected light, one polarizer



Ryc. 12. Bakterie żelaziste z rodzaju *Gallionella* w rudach darniowych. Obraz z mikroskopu scanningowego
Fig. 12. Iron bacterium of the genus *Gallionella* in a lump bog iron ore. SEM image

Dankowski (1998) i Skoczylas (2000) podają, że rudy darniowe stosowano w budownictwie również we wschodnich landach Niemiec, m.in. Meklemburgii, a także na wyspach Brytyjskich.

Kawałkowe rudy darniowe były stosowane w budownictwie w przeciągu kilkuset lat. Co skłoniło dawnych konstruktorów do ich wykorzystywania i spowodowało, że

*Po złożeniu materiału do druku w redakcji *Przeglądu Geologicznego* kontynuowane prace terenowe pozwoliły na stwierdzenie dalszych przypadków wykorzystania kawałkowych rud darniowych w charakterze materiału budowlanego. Dotyczy to m.in. XVIII-wiecznego kompleksu pałacowego w Goszczu (k. Twardogóry) oraz miejscowości Kuźniczyska i Jażwiny niedaleko Trzebnicy. Ze studiów literaturowych wynika natomiast, że rudy darniowe do celów budowlanych stosowano również w Trzebnicy, na Opolszczyźnie (miejscowości Chróściny, Jędrzejów, Grodków, Kolno, Przecza) oraz w okolicach Łomży (wyżej wymienionych lokalizacji nie zaznaczono na ryc. 1).

Tab. 1. Skład chemiczny badanych rud darniowych
Table 1. Chemical composition of the bog ores studied

Składnik [% wag.]	Pochodzenie próbek	
	Szklarka Przygodzicka	Studzieniec
SiO ₂	25,90	18,32
TiO ₂	0,09	0,07
Al ₂ O ₃	1,50	1,06
Fe ₂ O ₃	43,77	54,87
FeO	0,25	0,15
MnO	4,59	1,84
MgO	0,09	0,11
CaO	0,70	1,19
Na ₂ O	0,12	0,12
K ₂ O	0,32	0,25
P ₂ O ₅	4,17	3,56
C	0,85	1,13
S	0,02	0,08
straty prażenia	16,81	16,74

oparły się upływowi czasu? Dankowski (1998) uważa, że było to spowodowane kilkoma czynnikami. Pierwszy z nich, ekonomiczny, wynikał z łatwości pozyskania surowca, a tym samym niskich kosztów eksploatacji i transportu. Rudy darniowe powszechnie występujące na niewielkiej głębokości, czy wręcz na powierzchni terenu mogły być, szczególnie na terenach z natury ubogich w surowce skalne, interesującą alternatywą dla sprowadzanych z dalszej odległości lepszych, ale i droższych materiałów. Drugi czynnik, natury estetycznej, wynikać mógł z chęci urozmaicenia wystroju i architektury stawianych budowli. Urozmaicenie to miało charakter kolorystyczny, ale odzwierciedlało się również w charakterystycznej manierze umieszczania niewielkich, kilkucentymetrowych, mniej więcej okrągłych lub owalnych bryłek rudy darniowej w białej zaprawie (ryc. 7). Wreszcie autor ten zwraca uwagę na częste umiejscawianie dużych fragmentów rud w narożnikach i strefach przynarożnikowych budynków, a

więc w miejscach istotnych dla trwałości całej konstrukcji. Co ciekawe, rudy darniowe wydają się korzystnie wpływać na stan zachowania tych stref. W murach ze znacznym ich udziałem mniejsze są zwykle zniszczenia i ubytki mrozo-we. Dankowski (1998) wiąże to z porowatością tego surowca, która powodowała, że bloki z rudy darniowej silniej wiązały się z zaprawą wapienną niż stosowane równocześnie głązy narzutowe. Prawdopodobnie zastosowanie rud darniowych zapobiegało również zbytniemu nawilgoceniu i korozji biologicznej oraz sprzyjało lepszej wentylacji całej konstrukcji. Podczas badania pałacu w Zatoniu Dankowski i in. (1998) stwierdzili, że miejsca, w których wkomponowano w mury okrychy rud darniowych są lepiej zachowane i pozbawione porostów. Być może zatem historyczni budowniczowie zwrócili uwagę na te właściwości rud darniowych i starali się je jak najlepiej wykorzystać.

Cel badań

Celem badań było dokonanie charakterystyki kawałkowych odmian rud darniowych stanowiących w przeszłości surowiec budowlany. Starano się przy tym ustalić ich:

- cechy strukturalno-teksturalne oraz skład chemiczny i mineralny;
- parametry fizykomechaniczne decydujące o takim zastosowaniu.

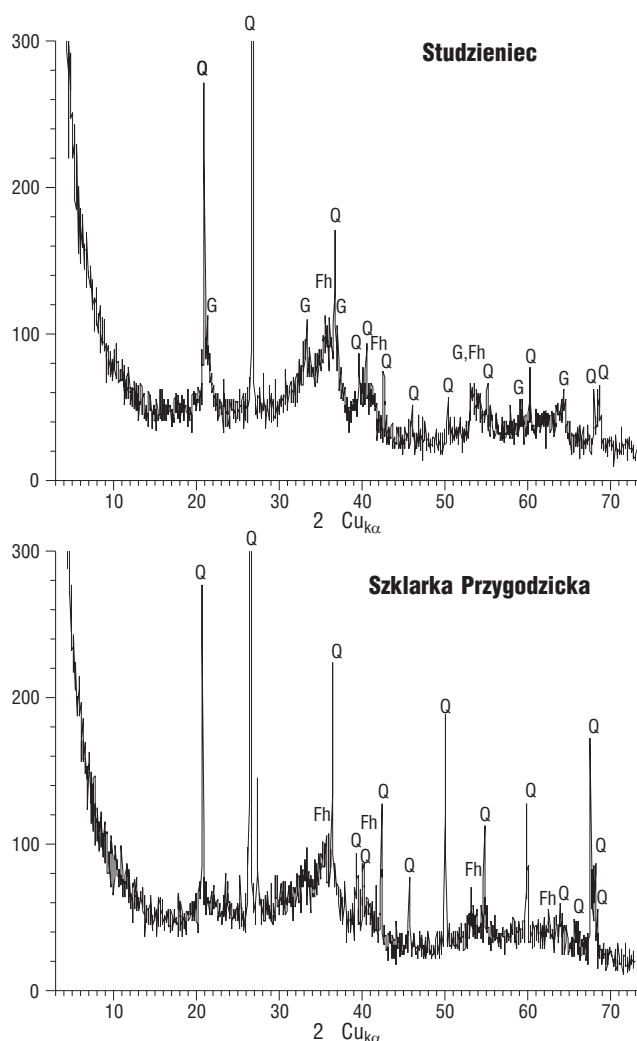
Potrzeba tego typu badań i ich zakres wynikają z faktu, że dotychczasowe prace dotyczące takiego kierunku wykorzystania rud darniowych nie miały charakteru kompleksowego. Pomijały zwykle stronę poznawczą obejmującą m.in. skład chemiczny i mineralny rud. Ustalenie ich cech fizykomechanicznych było też dalece niewystarczające (Dankowski, 1998; Dankowski i in., 1998; Skoczyłaś, 2000; Krackowska & Rzepa, 2000);

Materiał do badań

Kawałkowe rudy darniowe, stanowiące podstawę badań pochodziły z dwóch rejonów Polski. W przypadku doliny Baryczy była to miejscowość Szklarka Przygodzicka (ryc. 1). Próbki pobrano tutaj z rozbieranego latem 2000 r. domu mieszkalnego (posesja nr 19 — ryc. 8). Z terenu Ziemi Lubuskiej zdecydowano się na miejscowość

Tab. 2. Wyniki selektywnych ekstrakcji słabo krystalicznych związków żelaza i manganu kawałkowych odmian rud darniowych
Table 2. Results of chemical extraction of poorly-crystalline iron and manganese compounds of the bog ores studied

Rodzaj ekstrakcji i oznaczany składnik		Pochodzenie próbki			
		Szklarka Przygodzicka		Studzieniec	
		zakres wartości	średnia	zakres wartości	średnia
pirofosforanowa (NaP)	Fe [% wag.]	0,38-0,48	0,44	0,21-0,39	0,29
	Mn [% wag.]	0,013-0,020	0,016	0,015-0,018	0,017
szczawianowa (Ox)	Fe [% wag.]	11-96-19,83	15,88	8,46-10,05	9,16
	Mn [% wag.]	2,78-3,92	3,45	0,90-1,20	1,04
DCB	Fe [% wag.]	31,68-33,30	32,41	38,20-41,54	39,62
	Mn [% wag.]	3,25-3,44	3,32	1,30-2,08	1,69
Fe	NaP/DCB	0,012-0,014	0,013	0,006-0,010	0,007
	Ox/DCB	0,38-0,61	0,49	0,22-0,24	0,23
Mn	NaP/DCB	0,003-0,005	0,004	0,013-0,020	0,016
	Ox/DCB	0,81-1,20	1,04	0,56-0,68	0,62



Ryc. 13. Dyfraktogramy kawałkowych rud darniowych. Objasnienia: Q — kwarc, G — goetyt, Fh — ferrihydryt; na osiach pionowych liczba zliczeń

Fig. 13. X-ray diffraction patterns of lump bog iron ores. Explanations: Q — quartz, G — goethite, Fh — ferrihydrite; number of counts on ordinate axis

Studzieniec (ryc. 1). Znajdował się tam częściowo zrujnowany dom (posesja nr 41 — ryc. 9), z którego pobrano próbki. Według informacji ustnych obecnych użytkowników i właścicieli budynków powstały one najprawdopodobniej w tym samym czasie — na przełomie XIX i XX w.

Pobrane do badań fragmenty kawałkowych rud darniowych reprezentowały nieregularne bloki o rozmiarach od kilku do kilkudziesięciu centymetrów. Ich cechy makroskopowe były zbliżone. Posiadały one brązowe lub rdzawobrzązowe zabarwienie. Jedynymi rozpoznawalnymi makroskopowo składnikami mineralnymi były tkwiące często w porach ziarna kwarcu o wielkości dochodzącej do 2 mm. Tekstura rud była porowata i bezładna. Niekiedy dostrzec było można nieznaczną kierunkowość. Stanowiło to efekt równoległego rozmieszczenia porów. Ich wielkość wahała się pomiędzy ułamkami a kilkunastoma milimetrami (ryc. 10).

Z pobranych próbek wydzielono materiał do badań chemicznych i fazowych. Wykona-

no także preparaty do obserwacji mikroskopowych. Oznaczenia parametrów fizykomechanicznych dokonano na materiale próbkowym przygotowanym według wymagań odpowiednich norm.

Metodyka badań

Składniki główne badanych rud darniowych (Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , MnO , P_2O_5 , Na_2O , K_2O , TiO_2) oznaczono metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF) na spektrometrze Phillips PW-1450, stosując pastylki z tetraboranem litu. Zawartość FeO określono miareczkowo. Węgiel całkowity i siarkę oznaczono po spaleniu próbki w 1400°C przy użyciu automatycznego analizatora LECO.

W celu oszacowania zawartości słabo krystalicznych związków żelaza i manganu wykonano test polegający na traktowaniu próbek buforem szczawian amonowy — kwas szczawiowy o pH 3. Metoda ta pozwala na selektywne rozpuszczenie najslabiej uporządkowanych minerałów żelaza typu ferrihydrytu, nie naruszając jednocześnie struktury goethytu, lepidokrokitu i hematytu (Schwertmann, 1959; Schwertmann i in., 1982; Ross & Wang, 1993). Całkowitą ilość żelaza i manganu zawartego w tlenkach i tlenowodotlenkach (tzw. wolnych tlenkach) oznaczono metodą ditioninową — DCB (Mehra & Jackson, 1960). Ponadto wykonano również ekstrakcję pirofosforanową, pozwalającą na oszacowanie ilości Fe i Mn związanych z substancją organiczną (Ross & Wang 1993).

Badania mikroskopowe wykonywano z użyciem mikroskopów Laboval (światło przechodzące) oraz Nikon (światło odbite). Analizy w mikroobszarze przeprowadzono za pomocą mikroskopu scanningowego JEOL ISM5200 z przystawką EXL EDS-Link oraz mikroskopy elektronicznej JEOL JXA-50A. Dyfraktogramy rentgenowskie otrzymano przy użyciu dyfraktometru Phillips APD X'Pert wyposażonego w grafitowy monochromator refleksyjny. Do analizy wykorzystano promieniowanie Cu_α . W celu stwierdzenia obecności ferrihydrytu wykonano również badania metodą różnicowej dyfraktometrii rentgenowskiej (Schultze, 1981; Schwertmann i in., 1982). Badania termiczne przeprowadzono na aparacie „Derivatograph C” systemu Paulik-Paulik-Erdey. Badania mössbauerowskie wykonano na spektrometrze pracującym w układzie stałego przyspieszenia, w temperaturach: pokojowej (300 K), ciepłego azotu (77 K) i ciepłego helu (4,2 K):

Oznaczenia nasiąkliwości wagowej, mrozoodporności, wytrzymałości na ściskanie, ścieralności na tarczy Boehmego oraz współczynnika przewodzenia ciepła wykonano na wyciętych prostopadłościennych próbkach rud o wymiarach: $50 \times 50 \times 50$, $50 \times 50 \times 100$ lub $75 \times 75 \times 75$

Tab. 3. Zestawienie parametrów widm Mössbauera rud darniowych uzyskanych w temperaturze 4,2 K. Objasnienia: IS — przesunięcie izomerowe, QS — rozszczepienie kwadrupolowe, H — pole nadsubtelne
Table 3. Mössbauer parameters measured at 4.2 K of the bog ores studied. Explanations: IS — isomer shift, QS — quadrupole splitting, H — hyperfine field

Pochodzenie próbki	Parametry i ich wartości			
	IS [mm/s]	QS [mm/s]	H [T]	względny udział [%]
Szklarka Przygodzicka	0,49	0,06	50,5	20,40
	0,49	-0,08	48,4	42,86
	0,47	-0,06	45,5	36,74
Studzieniec	0,47	-0,02	50,2	33,30
	0,53	-0,23	49,0	36,04
	0,48	-0,05	43,9	9,12
	0,43	0,03	47,2	21,54

mm. Gęstość właściwą oznaczono metodą piknometryczną (PN-66/B-04100), gęstość objętościową — metodą parafinową (Hobler, 1977); porowatość i szczelność obliczono zgodnie z normą PN-66/B-04100. Nasiąkliwość wagową w temperaturze pokojowej określono według normy PN-85/B-04101, mrozoodporność — PN-85/B-04102, ścieralność na tarczy Boehmego — PN-84/B-04111. Badania wytrzymałości na ściskanie w stanie powietrzno-suchym wykonano zgodnie z normą PN-84/B-04110 na prasie hydraulicznej.

Współczynnik przewodzenia ciepła λ , wyznaczono metodą a-kalorymetru (Pogorzelski, 1976). Dynamiczną podatność magnetyczną χ' , oznaczono w temperaturze 274 K, za pomocą standardowego mostka indukcyjnego, przy częstotliwości generatora 188 Hz.

Pomiary koncentracji naturalnych pierwiastków promieniotwórczych wykonano metodą scyntylacyjnej spektrometrii promieniowania gamma na aparaturze Wydziału Fizyki i Techniki Jądrowej AGH. Pomiary i obliczenia wykonano zgodnie z wytycznymi Instytutu Techniki Budowlanej w Warszawie (*Instrukcja ...*, 1995).

Wyniki badań

Wyniki badań składu chemicznego obu odmian kawałkowych rud darniowych podaje tab. 1. Dominują w nich dwa składniki — SiO_2 i Fe_2O_3 . Wielkości ich koncentracji odznaczają się pewnym zróżnicowaniem. Odmiany ze Szklarki Przygodzickiej są bogatsze w krzemionkę, natomiast uboższe w połączenia żelaza. Zwracają też uwagę znaczne zawartości MnO i P_2O_5 . Więcej Mn jest w rudach ze Szklarki Przygodzickiej. Ilości związków fosforu są zbliżone. Pozostałe składniki obecne są w badanych rudach w ilościach podrzędnych.

Wyniki selektywnych ekstrakcji rud przedstawiono w tab. 2. Zawartości żelaza i manganu ekstrahowalnych bufo-

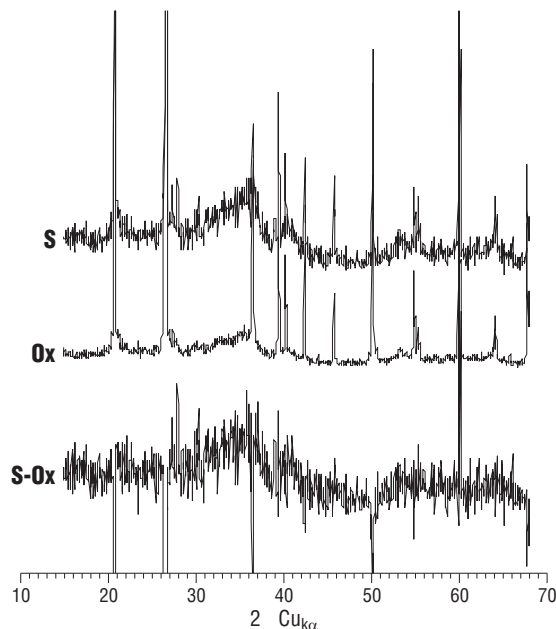
rem szczawianowym (Fe_{ox} i Mn_{ox}) wahają się, odpowiednio, między 8,46 a 19,83% wag. oraz 0,90 a 3,92% wag. Ilości żelaza i manganu w tzw. wolnych tlenkach (Fe_{DCB} i Mn_{DCB}) oscylują natomiast między, odpowiednio, 31,68 a 41,54% wag. i 1,30 a 3,44% wag. Stosunki $\text{Fe}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{DCB}}$ i $\text{Mn}_{\text{ox}}/\text{Mn}_{\text{DCB}}$ wynoszą odpowiednio 0,22–0,61 i 0,56–1,20. Generalnie rudy ze Szklarki Przygodzickiej zawierają mniej wolnych tlenków żelaza więcej natomiast tlenków manganu. Większa jest w nich zarazem proporcja amorficznych i słabo uporządkowanych połączeń żelaza (typu ferrihydrytu). Ilości żelaza i manganu związanych z substancją organiczną są praktycznie pomijalne (tab. 2).

Obserwacje mikroskopowe wskazują na brak jakiegokolwiek uporządkowania, kierunkowości, czy prawidłowości w rozmieszczeniu poszczególnych składników mineralnych rud. Są one zbudowane z materiału okruczowego, spojonego substancją żelazistą. W materiale okruczowym dominuje kwarc. Ziarna tego minerału mają różne rozmiary i zmienny stopień obtoczenia. Poza kwarcem pojawiają się również nieliczne skalenie, okruczy skał, pojedyncze blaszki muskowitu, a także ilmenit. Zróżnicowanie substancji autigenicznej odzwierciedla zmienność kolorystyki. Przy jednym nikolu w świetle przechodzącym obejmuje ono różne odcienie barwy brunatnej, w świetle odbitym — ciemniejsze i jaśniejsze zakresy barw szarych. To zróżnicowanie kolorystyki może wynikać ze zmienności stopnia uporządkowania budowy wewnętrznej lub obecności różnych jonów zasorbowanych na powierzchniach faz żelazistych (Landuydt, 1990). W rudach ze Szklarki Przygodzickiej są ponadto widoczne skupienia kryptokrystalicznych tlenków manganu — w świetle przechodzącym są one nieprzezroczyste, natomiast w świetle odbitym wyróżniają się wyraźnie wyższą refleksyjnością odróżniającą je od faz żelazistych (ryc. 11).

Zarówno badania z zastosowaniem mikroskopu polaryzacyjnego jak i scanningowego wykazują znaczną porowatość badanych odmian rud. Pory bardzo często są wykorzystywane przez niewielkie organizmy — mrówki, roztocza, a także bakterie biorące udział w wytrącaniu związków żelaza (ryc. 12).

Metodą dyfrakcji rentgenowskiej stwierdzono obecność kwarcu i goethytu (ryc. 13). Występujący goethyt jest bardzo drobnokrystaliczny i ma słabo uporządkowaną strukturę wewnętrzną. Świadczy o tym wyraźne rozmycie jego diagnostycznych refleksów dyfrakcyjnych. W próbce ze Studzieńca obecność goethytu wykazana jest wyraźniej. Dowodzą tego dość liczne piki na dyfraktogramie (ryc. 13). W rudach ze Szklarki Przygodzickiej słabo widoczny jest tylko jeden refleks o wartości 2,69 Å. Pozostałe są maskowane przez piki pochodzące od kwarcu i ferrihydrytu. Na dyfraktogramach zauważa się ponadto bardzo szerokie i rozmyte refleksy o wartościach d_{hkl} : 2,50; 2,21 i 1,72 Å, odpowiadające ferrihydrowi (Schwertmann i in., 1982; Cornell & Schwertmann, 1996). Refleks $d_{\text{hkl}} = 1,48$ Å zaznacza się bardzo słabo, a refleksy o wartościach 1,96 i 1,51 Å są nieobecne. Świadczy to o charakterystycznym dla tego minerału bardzo słabym uporządkowaniu struktury wewnętrznej (Fortin i in., 1993). Ferrihydryt w rudach ze Szklarki Przygodzickiej stwierdzono również metodą różnicowej dyfraktometrii rentgenowskiej (ryc. 14). Na dyfraktogramie różnicowym zaznaczają się bardzo rozmyte refleksy charakterystyczne dla ferrihydrytu.

Na krzywych DTA w obydwu próbkach zaznacza się silny efekt endotermiczny związany z utratą wilgoci, z maksimum w temperaturze 85–93°C. Efekt egzotermiczny, związany najprawdopodobniej z transformacją ferrihydrytu w hematyt (Czuchrow i in., 1975), dla próbki ze Studzieńca ma maksimum w ok. 295°C. Na derywatogra-



Ryc. 14. Dyfraktogram różnicowy próbki ze Szklarki Przygodzickiej. Objasnienia: S — dyfraktogram próbki surowej, Ox — dyfraktogram próbki po ekstrakcji buforem szczawianowym, S-Ox — dyfraktogram różnicowy
Fig. 14. X-ray diffraction patterns of samples from Szklarka Przygodzicka. Explanations: S — untreated sample, Ox — residuum after extraction of the natural sample with oxalate buffer, S-Ox — differential pattern

mie próbki ze Szklarki Przygodzickiej jest on natomiast bardzo rozmyty i nie posiada wyraźnego maksimum. Słabe przegrzanie w temperaturach 384–395°C zapewne nie jest rzeczywistym efektem endotermicznym, ale wynika z powrotu do krzywej zerowej po wcześniejszym efekcie egzotermicznym.

Całkowity ubytek masy próbek zarejestrowany na krzywych TG podczas ogrzewania do 1000°C, waha się w przedziale 17–20% wag. i jest większy w przypadku próbki ze Studzieńca. Stopniowy spadek masy w zakresie od 20 do ok. 400–450°C jest związany głównie z utratą wody zaadsorbowanej i wody krystalizacyjnej, a być może, w niewielkim stopniu, utlenianiem substancji organicznej. Na krzywej DTG zaznaczają się dwa wyraźniejsze, bardziej skokowe ubytki masy. Pierwszy jest związany z utratą wilgoci, drugi natomiast, o wartości ok. 245°C (Szklarka Przygodzicka) do 255°C (Studzieniec) jest najprawdopodobniej efektem dehydroksylacji goethytu. Brak w tym zakresie temperatur piku endotermicznego na krzywej DTA może być wynikiem maskowania go przez skłon efektu egzotermicznego ferrihydrytu.

Kształty widm Mössbauera badanych próbek uzyskane w temperaturze pokojowej (300 K) są podobne. Widoczny jest na nich tylko paramagnetyczny dublet o przesunięciu izomerowym (IS) 0,37 mm/s, charakterystycznym dla żelaza Fe^{3+} występującego w koordynacji oktaedrycznej (Bowen i in., 1993). Rozszczepienie kwadrupolowe (QS) o wartości 0,73–0,75 mm/s (tab. 3) odpowiada ferrihydrowi (Bowen i in., 1993; Cornell & Schwertmann, 1996). Zauważyć należy odmienny kształt widm uzyskanych w temperaturze ciekłego azotu — rozszczepienie magnetyczne jest wyraźnie lepiej rozwinięte w przypadku próbki pochodzącej ze Studzieńca. Dopiero w temperaturze ciekłego helu (4,2 K) występuje w pełni rozwinięte rozszczepienie Zeemana, z parametrami charakterystycznymi dla ferrihydru (w przypadku obydwu próbek) oraz goethytu (tylko w próbce ze Studzieńca). Z analizy widma wynika, że udział goethytu w stosunku do pozostałych faz żelazistych w próbce ze Studzieńca wynosi ok. 36%. Za pomocą badań mössbauerowskich nie stwierdzono natomiast obecności połączeń żelaza dwuwartościowego, jak również występowania tego kationu w minerałach krzemianowych.

Obecność znacznej ilości połączeń żelaza w składzie kawałkowych rud darniowych odzwierciedla się w wartościach ich gęstości (tab. 4). Waha się ona od ok. 3,15 g/cm³ (Szklarka Przygodzicka) do niemal 3,5 g/cm³ (Studzieniec). Jest to efekt zmienności składu chemicznego i mineralnego: rudy darniowe ze Szklarki Przygodzickiej są uboższe w minerały żelaza, a bogatsze w silikoklastyczny materiał okruczowy. Gęstość objętościowa (tab. 4) badanych rud jest zmienna. Na ogół większe jej wartości mają odmiany ze Studzieńca. Wyraźna różnica między gęstością właściwą i objętościową jest wynikiem bardzo dużej porowa-

tości tych surowców, przekraczającej niekiedy 40% (tab. 4). Nasiąkliwość wagowa rud ze Szklarki Przygodzickiej osiąga niemal 25% wag. i jest wyraźnie większa aniżeli w przypadku odmian ze Studzieńca, gdzie nie przekracza 17% wag. (tab. 4). Mrozoodporność w obydwu przypadkach jest zła. Wyraźne ubytki i pęknięcia kształtek zaobserwowano po 10–12 cyklach zamrażania i rozmrażania próbek. Nieco lepszymi właściwościami charakteryzowały się w tym względzie rudy ze Szklarki Przygodzickiej. Bardzo znaczna, przekraczająca zwykle 10 mm, jest również ścieralność na tarczy Boehmego. Wytrzymałość na ściskanie generalnie jest bardzo słaba i oscyluje wokół wartości 2,5 MPa (tab. 4). Od wartości tej zdarzają się też odchylenia. Dla jednej z próbek ze Szklarki Przygodzickiej wytrzymałość na ściskanie wzrasta niemal do 5 MPa. Natomiast w jednej próbce ze Studzieńca zaskakująco spada do ok. 0,8 MPa.

Badania współczynnika przewodzenia ciepła λ , czyli parametru wskazującego na własności izolacyjne materiału wykonano dla próbki pochodzącej ze Szklarki Przygodzickiej (tab. 4). Wynosi ona 1,2 W/mK.

Próbki ze Studzieńca i Szklarki Przygodzickiej wyraźnie różnią się między sobą wartościami dynamicznych podatności magnetycznych. Otrzymane w przypadku Studzieńca wynoszą $9,07 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$. Są więc niemal dwukrotnie większe od podatności magnetycznej uzyskanej w przypadku rud ze Szklarki Przygodzickiej — $4,78 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$ (tab. 4).

Wyniki pomiarów naturalnych koncentracji ^{40}K , ^{226}Ra i ^{232}Th zestawiono w tab. 5. Obliczone na ich podstawie wartości parametrów f_1 i f_2 są wyraźnie niższe od dopuszczalnych przez odpowiednie normy i zarządzenia (Zarządzenie Ministra Zdrowia, 1996; Instrukcja Instytutu Techniki Budowlanej, 1995). Zauważyć jednak należy, że wartości tych parametrów dla rudy darniowej ze Studzieńca są wyższe niż dla próbki ze Szklarki Przygodzickiej, głównie ze względu na wyraźnie większą koncentrację ^{226}Ra .

Podsumowanie i wnioski

Skład mineralny i chemiczny kawałkowych odmian rud darniowych pochodzących z różnych rejonów Polski — doliny Baryczy i Ziemi Lubuskiej jest dość zbliżony. Przeważnie surowce te składają się z autogenicznych tlenowodorotlenków żelazowych spajających materiał okruczowy. Tlenowodorotlenkami tymi są goethyt i ferrihydrit.

Tab. 4. Zestawienie parametrów fizycznych i mechanicznych badanych rud darniowych
Table 4. Physical and mechanical parameters of the bog ores studied

Parametr	Jednostka	Pochodzenie próbki	
		Szklarka Przygodzicka	Studzieniec
gęstość	g/cm ³	3,15–3,19	3,34–3,48
gęstość objętościowa	g/cm ³	1,86–2,15	1,97–2,23
porowatość	%	31,96–41,69	33,23–43,39
szczelność	%	58,31–68,04	56,61–66,77
mrozoodporność	ilość cykli	10–12	10
nasiąkliwość wagowa	%	21,0–24,90	14,94–16,64
wytrzymałość na ściskanie	MPa	2,20–4,86	0,80–2,78
ścieralność na tarczy Boehmego	mm	10,38	9,49–13,90
podatność magnetyczna	cm ³ /g	$4,78 \times 10^{-5}$	$9,07 \times 10^{-5}$
współczynnik przewodzenia ciepła	W/mK	1,2	nie oznaczono

Odnaczają się one słabo uporządkowanymi strukturami wewnętrznymi. W odmianach ze Studzieńca minerały te charakteryzują się równorzędnymi koncentracjami, natomiast w Szklarcie Przygodzickiej dominuje ferrihydryt. Praktycznie nieobecne są w badanych rudach darniowych połączenia żelaza dwuwartościowego (syderyt, wiwianit).

Problematyczna jest forma fazowego występowania wykazanych chemicznie połączeń manganu i fosforu. Mangan w Szklarcie Przygodzickiej jest związany w formie tlenków lub wodorotlenków, które udokumentowano mikroskopowo (ryc. 11). W rudach ze Studzieńca tego typu połączeń nie stwierdzono. Wydaje się więc, co potwierdzają wyniki selektywnych ekstrakcji, że pierwiastek ten może być wbudowany diadochowo w strukturę faz żelazistych lub zasorbowany na ich powierzchni. Pomimo względnie dużej zawartości fosforu w obydwu próbkach, nie udało się stwierdzić występowania żadnych jego minerałów. Jest to o tyle zastanawiające, że zawartości 4% wag. P_2O_5 (wykazanej chemicznie) powinna odpowiadać obecność ok. 15% wiwianitu, co z kolei jest ilością bez trudu wykrywalną metodami fazowymi (choćby rentgenograficzną). Nie stwierdzenie obecności faz mineralnych fosforu może wynikać z dwóch przyczyn. Pierwsza z nich jest związana z bardzo dużą podatnością wiwianitu na utlenianie (Pratt, 1997). Przy długotrwałym wystawieniu na działanie powietrza lub oddziaływanie mechaniczne (uciekanie itp.) gwałtownie przechodzi on w izotropowe, amorficzne (a więc niewykrywalne metodą rentgenograficzną) produkty utleniania (Tien & Waught, 1969; De Geyter i in., 1985). Prawdopodobne jest również wiązanie fosforu na drodze adsorpcji przez minerały żelaza (Schwertmann & Taylor, 1977). Możliwość taka istnieje m.in. z uwagi na ich ekstremalną drobnokrystaliczność i słabe uporządkowanie struktury wewnętrznej, a przez to bardzo dużą powierzchnię właściwą.

Kawałkowe odmiany rud darniowych ze Studzieńca w porównaniu z pochodzącymi ze Szklarki Przygodzickiej odznaczają się większymi wartościami gęstości, porowatości i podatności magnetycznej. Z kolei wytrzymałość na ściskanie jest większa w przypadku odmian pochodzących z doliny Baryczy. Wartości powyższych parametrów są odzwierciedleniem składu mineralnego. Odmiany ze Studzieńca zawierają więcej minerałów żelaza — stąd też ich wyższa gęstość, a prawdopodobnie również podatność magnetyczna. W próbce ze Szklarki Przygodzickiej znajduje się więcej materiału silikoklastycznego, co wiąże się z większą jej wytrzymałością na ściskanie i ścieralnością na tarczy Boehmego. Możliwe jest, że na nieco lepsze parametry wytrzymałościowe wpływa również nieznacznie mniejsza porowatość tej odmiany rud. Cecha ta być może odpowiada za większą mrozoodporność.

Wartości niektórych parametrów fizykomechanicznych charakteryzujących kawałkowe rudy darniowe ze Szklarki Przygodzickiej są zbliżone do uzyskanych w trakcie wcześniejszych badań. Podają je Dankowski i in. (1998) oraz Kraczkowska i Rzepa (2000) dla rud stosowanych w obiektach budowlanych, a także Skoczylas (2000) dla odmian naturalnych z okolic Torunia (tab. 6).

Tab. 5. Zestawienie wartości aktywności wybranych izotopów promieniotwórczych rud darniowych oraz obliczonych na ich podstawie parametrów f_1 i f_2

Table 5. Radioactivities of selected isotopes of the bog ores studied and calculated on their basis f_1 and f_2 parameters

Pochodzenie próbki	Aktywność izotopów promieniotwórczych			Parametry	
	^{40}K [Bq/kg]	^{226}Ra [Bq/kg]	^{232}Th [Bq/kg]	f_1 [-]	f_2 [Bq/kg]
Szklarka Przygodzicka	98	10	8	0,09	10
Studzieniec	75	47	7	0,18	47

Pełne komentowanie ich podobieństwa czy niewielkich różnic jest jednak utrudnione. Wynika zaś po części stąd, że poprzednio wykonane badania miały charakter niekompletny w zakresie cech fizykomechanicznych. Pozbawione były też charakterystyki mineralogicznej i chemicznej.

Należy zwrócić uwagę na jeszcze jeden fakt. Zestawione w tab. 6 rezultaty dotyczą obiektów zbudowanych w różnych okresach czasu. Pałac w Zatoniu powstał w XVII w., budynki ze Szklarki Przygodzickiej i Studzieńca pochodzą z przełomu XIX i XX w. Okres czasu, przez który poddawane były one oddziaływaniu wpływów atmosferycznych jest bardzo zróżnicowany. Uzyskane wyniki badań wskazują jednak, że czynniki te miały stosunkowo ograniczony wpływ na ich wartości. Świadczy o tym pośrednio, także stan zachowania tych budowli. Dotyczy to też obiektów pochodzących z Ostrowa Lednickiego czy Lubinia.

Stosowanie kawałkowych odmian rud darniowych w charakterze surowca budowlanego miało w skali kraju charakter unikatowy. Ograniczało się do dwóch większych regionów i kilku miejsc. Tutaj właśnie rudy okazały się konkurencyjne dla innych surowców. Znamienne jest to, że rzadko stanowiły one jedyny budulec. Poza nielicznymi wyjątkami były w mniejszym lub większym stopniu komponentem.

Dokonano porównania niektórych parametrów fizykomechanicznych kawałkowych odmian rud darniowych oraz innych skał stosowanych jako surowce budowlane. Wynika z niego, że w zdecydowanej ilości przypadków rudy odznaczają się dużo gorszymi właściwościami. Fakt ten dowodzi pośrednio, że nie one decydowały o użytkowaniu ich w charakterze materiału budowlanego. Z zestawionych wartości wynika m.in., że z racji wytrzymałości na ściskanie rudy darniowe można porównać z mułowcami, średniozwięzłymi piaskowcami lub tufami.

Tab. 6. Zestawienie rezultatów dotychczasowych badań niektórych właściwości fizycznych i mechanicznych kawałkowych odmian rud darniowych

Table 6. Selected physical and mechanical properties of the lump bog ores studied obtained up to date

Parametr	Jednostka	Autorzy badań		
		Dankowski i in. (1998)	Skoczylas (2000)	badania własne
gęstość	g/cm^3	3,12	nie oznaczono	3,15–3,48
gęstość objętościowa	g/cm^3	1,76–1,80	2,39	1,86–2,23
porowatość	%	40–44	nie oznaczono	31,96–43,39
nasiąkliwość wagowa	%	21,5–25,0	15,8	14,94–24,90
wilgotność naturalna	%	6,7–17,5	nie oznaczono	7,78–8,85
wytrzymałość na ściskanie	MPa	3,5–10,8	13,97	0,8–4,86

Otrzymane w przypadku kawałkowych rud darniowych wartości przewodnictwa ciepła są zbliżone do wielkości charakteryzujących, np. średnio wilgotne wapienie lub wilgotne wapienie porowate (Pogorzelski, 1976). Jest to zarazem wartość klasyfikująca te surowce jako tzw. skały „zimne”, czyli o wartości współczynnika przewodności cieplnej powyżej 0,65 W/mK (Czajowska & Kozłowski, 1979). Nie posiadają tym samym dobrych własności izolacyjnych.

Nie bacząc na motywy, jakimi kierowano się wykorzystując kawałkowe odmiany rud darniowych do celów budowlanych należy śladem Skoczylasa (2000) postulować potrzebę dokładnej inwentaryzacji tych obiektów a także ich ochronę. Jest to o tyle istotne, że część z nich — szczególnie wiejskie zabudowania gospodarcze, jest systematycznie rozbiegana przez dotychczasowych użytkowników. Inne, pozbawione opieki, w zapomnieniu niszczeją.

Autorzy pracy poczuwają się do miłego obowiązku podziękowania prof. dr hab. Januszowi Skoczylasowi i dr inż. Markowi Dankowskiemu za pomoc w wytypowaniu miejscowości ze śladami budownictwa z użyciem rud darniowych. Dziękują także prof. dr hab. inż. Adamowi Piestrzyńskiemu za konsultowanie badań mikroskopowych, dr inż. Januszowi Herzigowi za pomoc w wykonaniu badań niektórych parametrów fizykomechanicznych rud oraz mgr Adamowi Gawłowi za cenne uwagi dotyczące interpretacji badań rentgenograficznych.

Praca była finansowana z funduszy Komitetu Badań Naukowych (grant nr 6 P04D 078 19) oraz działalności statutowej AGH (nr 11.11.140.481).

Literatura

- BIELENIN K. 1992 — Starożytne górnictwo żelaza w Górach Świętokrzyskich. Kieleckie Tow. Nauk.
- BOWEN L.H., DE GRAVE E. & VANDENBERGHE R.E. 1993 — Mössbauer effect studies of magnetic soils and sediments. [W:] Long G.J., Grandjean F. (eds.) Mössbauer spectroscopy applied to magnetism and materials science, vol. 1; Modern Inorganic Chemistry, Plenum Press, New York–London: 115–159.
- CHŁAPOWSKI F. 1910a — Wiwianitowe i żelaziakowe złoża u źródeł Baryczy, cz. 1; Ziemia, I: 386–387.
- CHŁAPOWSKI F. 1910b — Wiwianitowe i żelaziakowe złoża u źródeł Baryczy, cz. 2; Ziemia, I: 401–403.
- CORNELL R. M. & SCHWERTMANN U. 1996 — The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, VCH.
- CZAJEWSKA H. KOZŁOWSKI S. 1979 — Surowce przemysłu kamienia budowlanego i drogowego. [W:] Kozłowski S. (red.) — Metodyka badań surowców skalnych. Wyd. Geol.: 333–362.
- CZUCHROW F. W., JERMIŁOWA Ł. P., ZWIAGIN B. B. & GORSZKOW A. I. 1975 — Obszary danne o ferrigidrycie. [W:] Giperiennyye okisly żelaza w geologiczieskich prociessach: Izdat. AN SSSR, Moskwa: 33–41.
- DANKOWSKI M. 1998 — Ruda darniowa w dawnych konstrukcjach murowanych Nadodrza. Warstwy, 4: 145–149.
- DANKOWSKI M., CHMIELIŃSKI K. & ECKERT W. 1998 — Próba ustalenia roli rudy darniowej jako budulca do konstrukcji murowanych przykładzie XVIII-wiecznego pałacu. Mat. XI Konf. Nauk.–Techn. „Kontra” — Trwałość budowli i ochrona przed korozją: 79–88.
- DE GEYTER G., VANDENBERGHE R.E., VERDONCK L. & STOPS G. 1985 — Mineralogy of Holocene bog-iron ore from northern Belgium; Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen, 153: 1–17.
- DEMBIŃSKA M. 1978 — Wydobywanie rud żelaza. [W:] Dembińska M. & Podwińska — Z. Historia kultury materialnej w zarysie. Od VII do XII wieku, Wyd. Ossolineum, t. 1: 117–121.
- FORTIN D., LEPPARD G.G. & TESSIER A. 1993 — Characteristics of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. Geochim. Cosmochim. Acta, 57: 4391–4404.
- HOBLE M. 1977 — Badania fizykomechanicznych własności skał, PWN: 310.
- Instrukcja** Nr 234/95 — Wytyczne badania promieniotwórczości naturalnej surowców i materiałów budowlanych. ITB, Warszawa.
- KOZŁOWSKI S. 1986 — Surowce skalne Polski. Wyd. Geol.: 538.
- KRACZKOWSKA I. & RZEPA G. 2000 — Charakterystyka rud darniowych ze ścian jednonawowego kościoła na Ostrowie Lednickim. [W:] Biernacka J. & Skoczylas J. (red.) — Geologia i ochrona środowiska Wielkopolski, Przew. 71 Zjazdu Pol. Tow. Geol. Wycieczka E — Interdyscyplinarne badania przyrodnicze na terenie Ostrowa Lednickiego, Gniezna i Giecza. Wyd. Nauk. Bogucki, Poznań: 278–281.
- KRYGOWSKI B. 1958 — Krajobraz Wielkopolski i jego dzieje. Wielkopolska w oczach przyrodnika, 2; PWN, Poznań, 160.
- LANDUYDT 1990 — Micromorphology of iron minerals from bog ores of the Belgian Campine area. [W:] Douglas L.A. (ed.) — Soil micromorphology; a basic and applied science. VIIIth International Working Meeting of Soil Micromorphology, San Antonio, TX, July 1988, Elsevier Sci. Pub.: 289–294.
- MALECZYŃSKI K. 1955 — Z dziejów górnictwa śląskiego w epoce feudalnej. [W:] Szkice z dziejów Śląska; Książka i Wiedza: 47–65.
- MIKOŁAJTIS J. 1956 — Klasyfikacja przemysłowa rud darniowych oraz ich geneza. Prz. Geol., 11: 517–520.
- MEHRA O. P. & JACKSON M. L. 1960 — Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium carbonate; Clays and Clay Minerals, 7: 317–327.
- POGORZELSKI J. A. 1976 — Fizyka ciepła budowli. PWN: 338.
- Polska** Norma PN-66/B-04100 — Materiały kamienne. Oznaczanie gęstości objętościowej, gęstości, porowatości i szczelności. Wyd. Normalizacyjne „Alfa”, Wyd. 6, 1988, 4.
- Polska** Norma PN-85/B-04102 — Materiały kamienne. Oznaczanie mrozooporności metodą bezpośrednią. Wyd. Normalizacyjne „Alfa”, 1985.
- Polska** Norma PN-84/B-01080 — Kamień dla budownictwa i drogownictwa. Podział i zastosowanie wg własności fizyczno-mechanicznych. Wyd. Normalizacyjne „Alfa”, 1984.
- Polska** Norma PN-84/B-04110 — Materiały kamienne. Oznaczanie wytrzymałości na ściskanie. Wyd. Normalizacyjne „Alfa”, 1984.
- Polska** Norma PN-84/B-04111 — Materiały kamienne. Oznaczanie ścieralności na tarczy Boehmego. Wyd. Normalizacyjne „Alfa”, Wyd. 2, 1989.
- Polska** Norma PN-85/B-04101 — Materiały kamienne. Oznaczanie nasiąkliwości wodą. Wyd. Normalizacyjne „Alfa”, 1985, 2.
- Polska** Norma PN-88/B-04120 — Kamień budowlany. Pojęcia podstawowe, nazwy i określenia. Wyd. Normalizacyjne „Alfa”, 1988, 7.
- PRATT A. R. 1997 — Vivianite auto-oxidation, Phys. Chem. Miner., 25: 24–27.
- RATAJCZAK T. & SKOCZYLAS J. 1999 — Polskie darniowe rudy żelaza. Wyd. CPPGSMiE PAN, Kraków: 123.
- ROSS G.J. & WANG C. 1993 — Extractable Al, Fe, Mn and Si, w: M.R. Carter (ed.) Soil sampling and methods of analysis, Lewis Publishers: 239–246.
- SCHWERTMANN U. 1959 — Die fraktionierte Extraktion der freien Eisenoxyde in Böden, ihre mineralogischen Formen und ihre Entstehungsweisen; Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde, 84: 194–204.
- SCHWERTMANN U., SCHULZE D.G. & MURAD E. 1982 — Identification of ferrihydrite in soils by dissolution kinetics, differential X-Ray diffraction and Mössbauer spectroscopy; Soil Sci. Soc. Amer. J., 46: 869–875.
- SCHWERTMANN U. & TAYLOR R.M. 1977 — Iron oxides. [W:] J.B. Dixon & S. B. Weed (eds.) — Minerals in soil environments; Soil Sci. Soc. Amer.: 145–176.
- SCHULZTE D.G. 1981 — Identification of soil iron oxide minerals by differential X-Ray diffraction; Soil Sci. Soc. Amer. J., 45: 437–440.
- SKOCZYLAS J. 1990 — Użytkowanie surowców skalnych we wczesnym średniowieczu w północno-zachodniej Polsce. Wyd. UM, Ser. Geologia, 12: 121–134.
- SKOCZYLAS J. 2000 — Zastosowanie darniowych rud żelaza jako materiału budowlanego. Prz. Geol., 48: 741–742.
- TIEN P.L. & WAUGH T.H. 1969 — Thermal and X-Ray studies on earthy vivianite in Graneros Shale (Upper Cretaceous), Kansas; Amer. Miner., 54: 1355–1362.
- WARCHAŁOWSKI W. 1998 — Ogród generała Stanisława Klickiego w Łowiczu. Ochrona Zabytków, 4: 351–360.
- Zarządzenie** Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dn. 12 marca 1996 r. w sprawie dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych wydzielanych przez materiały budowlane w pomieszczeniach przeznaczonych na pobyt ludzi; Monitor Polski nr 19 poz. 231.
- ŻABA J. 1978 — Historia eksploatacji surowców skalnych. [W:] Kozłowski S. (red.) — Surowce mineralne Ziemi Lubuskiej. Wyd. Geol.: 9–24.