

Vpliv mineralne sestave in mikroorganizmov na propadanje peščenjaka iz kamnoloma Sedovec

Influence of mineral composition and microorganisms on sandstone degradation from Sedovec quarry

SABINA KRAMAR¹, BREDA MIRTIC², NINA GUNDE-CIMERMAN³, POLONA ZALAR³,
MATEJA GOLEŽ⁴

¹Zavod za varstvo kulturne dediščine Slovenije, Restavratorski center, Poljanska 40,
1000 Ljubljana; E-mail: sabina.kramar@rescen.si

²Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za geologijo,
Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana; E-mail: breda.mirtic@guest.arnes.si

³Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za biologijo, Večna pot 111,
1000 Ljubljana; E-mail: nina.gunde-cimerman@uni-lj.si; polona.zalar@uni-lj.si

⁴Zavod za gradbeništvo Slovenije, Dimičeva 12, 1000 Ljubljana; E-mail: mateja.golez@zag.si

Received: July 8, 2006

Accepted: July 20, 2006

Abstract: The Baroque chapels of the Way of the Cross of St. Rok's church near Šmarje pri Jelšah and the farmhouse at Strtenica which are built of Middle Miocene sandstone from Sedovec quarry, have been under constant attack of combination of various environmental factors that resulted in severe damage and destruction of the monuments. Proper knowledge of sandstone properties and understanding of degradation causes is necessary for successful maintenance, protection and restoration work of buildings made of natural stone. With the intention to limit degradation, the comparison between fresh sandstone from quarry and deteriorated sandstone has been made. The present study is focused on identifying the petrographical factors that affect the durability of the sandstone, which were determined by X-ray diffraction, optical and scanning electron microscopy analyses. The main mechanisms of sandstone deterioration are dissolution of calcite and feldspars, secondary minerals (kaolinite, gypsum) crystallization and biodegradation. Using different techniques we have isolated diverse filamentous fungi from the sandstone. The isolated fungi are primarily terrestrial xerophilic and xerotolerant species, which belong to the following genera: *Cladosporium*, *Alternaria*, *Trichoderma* sp., *Penicillium*, *Trichotecium*, *Nigrospora*, *Coelomyces* and an unidentified fungus from the class *Basidiomycota*.

Izveček: Na objektih kompleksa sv. Roka nad Šmarjem pri Jelšah ter domačije iz Strtenice, kjer je bil pri zidavi uporabljen srednjemiocenski peščenjak iz kamnoloma Sedovec, je tekom let prišlo do znatnih poškodb. Poznavanje lastnosti peščenjaka in razumevanje procesov preperevanja nam omogoči pravilnejšo odločitev pri načinu vzdrževanja naravnega kamna, njegove zaščite in restavratorskega posega, ki bi zmanjšal in zaustavil propadanje. Z željo ugotoviti vzroke propadanja je bila narejena primerjava med svežo kamnino iz kamnoloma in preperelega peščenjaka iz posameznih objektov. Osredotočili smo se predvsem na ugotavljanje petrografskih lastnosti, ki vplivajo na obstojnost peščenjaka. Določili smo jih na podlagi uporabe rentgenske difrakcije, optičnega in elektronskega mikroskopa. Procesni razpadanja peščenjaka vključujejo raztapljanje kalcita in glincev, oksidacijo pirita, nastanek sekundarnih mineralov (kaolinit) oziroma kristalizacijo sadre in delovanje mikroorganizmov. Z uporabo različnih tehnik smo iz peščenjaka izolirali nitaste glive. Izolirane glive so v glavnem terestrične kserofilne in kserotolerantne vrste, ki pripadajo naslednjim rodovom: *Cladosporium*, *Alternaria*, *Trichoderma* sp., *Penicillium*, *Trichotecium*, *Nigrospora*, *Coelomycetes* in pa neidentificirana gliva iz razreda Basidiomycota.

Key words: sandstone, stone decay, biodegradation, mineralogical transformations, soluble salts, filamentous fungi

Ključne besede: peščenjak, propadanje kamnin, biodegradacija, mineraloške spremembe, topne soli, nitaste glive

UVOD

V danes opuščnem kamnolomu Sedovec pri Šmarju pri Jelšah so že v prejšnjih stoletjih občasno pridobivali srednjemiocenski kremenovo apnenčev peščenjak (VESEL and SENEGAČNIK, 2002). Še posebej veliko ga je bilo uporabljenega pri zidavi objektov domačije iz Strtenice (19.st.) v neposredni bližini kamnoloma in kompleksa cerkve sv. Roka s križevim potom (barok) nad Šmarjem pri Jelšah, kar je bilo potrjeno tudi na podlagi petrografskih analiz (GOLEŽ, 1999, GOLEŽ ET AL., 2005). Zaradi vpliva različnih abiotskih in biotskih dejavnikov na kamnino je prišlo s časom na teh objektih do znatnih poškodb.

Preperevanje kamnine je progresiven naravni proces, ki ga je z današnjim znanjem praktično nemogoče zaustaviti. Obnašanje vgrajenega naravnega kamna v različnih razmerah je kompleksno predvsem zaradi časovno pogojenih sprememb in ponovne

vzpostavitve ravnotežja v novih razmerah. V preperevanje so vključeni številni fizikalni, kemični in biološki procesi in reakcije, ki potekajo zaporedno ali sočasno. Kamnina je zato podvržena kemičnim in mineraloškim spremembam, ki vodijo do oslabitve vezi med zrni in izgube materiala (PAQUET and CLAUER, 1997).

Obstojnost kamnine je v glavnem odvisna od narave kamnine, to je njenih lastnosti kot so mineralna in kemična sestava, tekstura in struktura (FRANKLIN, 2000), od načina obdelave (AMOROSSO and FASSINA, 1983), mesta in načina vgradnje ter stika z drugimi materiali (ometi, malte) na objektu (GOSSELIN, 2005) ter od okolja, kateremu je izpostavljena (LORUSSO ET AL., 1999). Propadanje v naravi, še bolj pa na spomenikih, najpogosteje povzročajo zmrzal, kristalizacija topnih soli in mikroorganizmi (AMOROSO and FASSINA, 1983, WINKLER, 1997, WARSCHIED and BRAAMS, 2000).

Kristalizacija topnih soli v porah je pomemben povzročitelj propadanja kamnin, saj na okolna zrna deluje tako hidratacijski kot kristalizacijski pritisk (BENAVENTE ET AL., 2001). Pri subflorescenci topne soli potujejo proti površini, kjer tik pod njo kristalijo. Zaradi tega se kamnina lušči. Topne soli so lahko prisotne v sami kamnini že pred vgraditvijo, so posledica razpada kamnine ali pa imajo zunanji izvor (tla, atmosfera, konservatorska sredstva, konstrukcija z ostalimi materiali) (HUESTON, 1997).

Pojem biodegradacije označuje vse nezaželene in škodljive učinke na lastnosti kamnine zaradi delovanja mikroorganizmov - bakterije, alge, glive, lišaji in makroorganizmov - višje rastline in živali (Bos, 1990, WARSCHIED and BRAAMS, 2000). Organizmi povzročajo tako mehansko kot kemično propadanje, poleg tega pa tudi kvarijo estetski videz kamnitega objekta (WARSCHIED and BRAAMS, 2000). Vzroki za biogeofizikalno oziroma mehansko propadanje so v glavnem penetracija hif gliv in glivnih mikobiontov v lišajih in korenin višjih rastlin v mikrorazpoke in medzrnske prostore, kar pospeši drobljenje kamnine. Biogeokemično propadanje pa je posledica delovanja mikroorganizmov bodisi s privzemom elementov iz substrata v svoje metabolne procese, bodisi z izločanjem različnih hidrolitičnih ali oksidacijskih encimov in drugih metabolnih produktov. Običajni fizikalni in biogeokemični procesi, kot je biokorozija in biooksidacija, lahko torej oslabijo strukturo kamnine, sodelujejo tudi pri kopičenju soli in kristaljenju le teh (KOESTLER ET AL., 1996, PRICE, 1996, CAMERON ET AL., 1997, SAIZ-JIMENEZ, 1998, LORUSSO ET AL., 1999, WARSCHIED and BRAAMS, 2000, VILES and GORBUSHINA, 2003).

Peščenjak iz kamnoloma Sedovec so v zadnjem desetletju že preiskovali nekateri avtorji. Opisano je bilo nahajališče kamnine (GOLEŽ, 1999, VESEL and SENEGAČNIK, 2002, ANIČIĆ and OBLAK, 2005, GOLEŽ ET AL., 2005). Za obnovitvena dela na kompleksu cerkve sv. Roka je Geološki zavod Slovenije opravil analize peščenjaka v kamnolomu (VESEL and SENEGAČNIK, 2002), prav tako pa so bili že preučeni nekateri procesi preperevanja te kamnine (GOLEŽ, 1999, GOLEŽ ET AL., 2004, GOLEŽ ET AL., 2005).

V pričujočem članku smo izpostavili predvsem mineraloške spremembe pri propadanju peščenjaka v odvisnosti od njegovih petrografskih lastnosti in biotski potencial, ki je vodil do propadanja peščenjaka tudi na račun delovanja mikroorganizmov.

EKSPERIMENTALNI DEL

Opis kamnine

Kamnolom peščenjaka se nahaja v severnem delu Kozjanskega, ki se razprostira vzhodno od Celjske kotline. Produktivna kamnina je srednjezrnat kremenovo apnenčev peščenjak, ki v nekaterih delih že prehaja v zelo peščen apnenec (VESEL and SENEGAČNIK, 2002). Plasti vpadajo pod kotom približno 160°/30°. Vidna debelina plasti je različna, od nekaj cm do 30 cm, v spodnjih delih tudi 70-80 cm in največ okrog 2 m. Ritmična tekstura kamnine se kaže v menjavanju svetlejših (mehansko odpornejših) in temnejših (mehansko manj odpornih) plasti. Omenjeni pasovi se ne ločijo med seboj le po videzu, temveč tudi po sestavi. V nekaterih delih nekoliko prevladujejo

karbonatna zrna nad nekarbonatnimi, predvsem kremenovimi (VESEL and SENEGAČNIK, 2002). Tenzijske razpoke, debeline 1 mm do 1 cm, so v kamnini prisotne v svetlejših mehansko bolj odpornih plasteh, na prehodu v temnejše mehansko manj odporne plasti pa se razcepijo (ANIČIĆ and OBLAK, 2005). Načeloma so razvite v smeri pravokotno na smer plastnatosti. Iz njihove lege v prostoru lahko določimo smer raztezanja (e_3), ki je razvita v smeri 285° - 105° (KASTELIC, USTNO, 2005). Te razpoke predstavljajo ploskve šibkosti, po katerih se bo kamnina ob izpostavljenosti novim ustrezno usmerjenim napetostim porušila, kar se je izkazalo kot problematično pri sedanjih kamnoseških delih. Prav tako te razpoke predstavljajo tudi ploskve diskontinuitete in na stikih z matično prikamnino bo tudi proces mehanskega kot tudi kemičnega ter biološkega preperevanja hitrejši in bolj intenziven (KASTELIC and KRAMAR, 2005).

Izbira vzorcev

Odvzem vzorcev je bil zaradi destruktivnosti metod številčno omejen. Vzorci so bili odvzeti na dveh različnih lokacijah, na zavetnem in izpostavljenem mestu objektov. Iz objektov kompleksa cerkve sv. Roka, ki spada v obdobje baroka, ter iz gostinskega objekta domačije v Strtenici iz 19. st., ki se nahaja v neposredni bližini kamnoloma, smo odvzeli vzorce kamnine za ugotavljanje mineraloških sprememb. Na peti kapeli križevega pota sv. Roka so bile odvzete tri vrtine s premerom 2 cm in dolžino 4 cm z dveh ločnih portalov (1ŠJ in 2ŠJ) ter oltarne mize (3ŠJ). Ta metoda vzorčenja je bila uporabljena s predpostavko, da je vsakokratnemu propadanju podvržen približno 4 do 5 cm debel zunanji del kamnine

(Winkler, 1997). Globlje naj bi bila kamnina nespremenjena. Naslednje tri vrtine so bile odvzete iz stopnic gostinskega objekta domačije iz Strtenice. Vzorec je bil odvzet iz druge stopnice čelno (1S) ter iz pete stopnice s strani (2S) in čelno (3S). Iz teh šestih vrтин ter iz dekorativne krogle (4ŠJ) iz pete kapele so bili narejeni tudi zbruski za preiskave peščenjaka pod optičnim mikroskopom. Za rentgensko preiskavo smo odvzeli vzorce iz teh vrтин v enocentimetrskih intervalih: od površine do 1 cm (oznaka a), 1-2 cm (oznaka b), 2-3 cm (oznaka c) in 3-4 cm (oznaka d) v globino, da smo ugotavljali spremembe mineralne sestave. Vzorci 1ŠJ, 2ŠJ, 4ŠJ so bili odvzeti z izpostavljenih mest vgradnje, medtem ko so bili vzorci 3ŠJ, 1S, 2S, 3S iz zavetnejših predelov objektov. Za primerjavo so bili odvzeti tudi vzorci sveže kamnine iz kamnoloma (za petrografske analize), in sicer iz obeh litoloških členov; peščeni apnenec (P1) in rjav laminiran peščenjak (P2) ter iz geološke vrtine Sd-1/02 (GZS) za rentgensko difrakcijo; peščeni apnenec (P3) in rjav laminiran peščenjak (P4). Vzorci za mikrobiološko analizo so bili odvzeti samo iz preperele kamnine. Vzorec je bil površinski sloj ter sloj na globini 1 cm od površine kamnine naslednjih vzorcev: 1ŠJ, 2ŠJ, 3ŠJ, 4ŠJ, 1S, 2S in 3S. V vseh primerih so bili vzorci nanešeni na dve različni gojišči.

Uporabljene metode

Petrografske in mineraloške preiskave

Za preiskavo zbruskov v presevani svetlobi je bil uporabljen optični mikroskop AMPLIVAL, proizvajalca Carl Zeiss. Za ločevanje apnenca od dolomita so bili zbruski obarvani z organskim alizarin S-rdečim barvilom.

Vsa opazovanja pod elektronskim mikroskopom in kemične analize na površini vzorca so bile opravljene na Zavodu za Gradbeništvo, s pomočjo sekundarnih elektronov (SE) in odbitih elektronov (BSE). Uporabljen je bil vrstični elektronski mikroskop LV SEM (JEOL 5500 LV) z EDS analizatorjem.

Rentgenska difrakcija je bila opravljena na Naravoslovnotehniški fakulteti na Oddelku za geologijo z rtg-difraktometrom znamke Philips pri 1,2 kW moči, napetosti 40 kV in toku 30 mA z bakrovo cevjo in $K\alpha$ žarki. Uporabljen je bil nikljev filter in grafitni monokromator v kotnem območju 2θ med 3° in 69° . Hitrost goniometra je bila $0,3^\circ/\text{min}$. Mineralno sestavo vzorcev smo določili z računalniškim programom Philips x'Pert software.

Izolacija gliv iz kamnin

Za izolacijo gliv smo uporabili metodo direktnega nanosa peščenega drobirja na Petrijeve plošče s selekcijskim agarnim gojiščem. Za izolacijo mezofilnih gliv smo uporabili gojišče z dodanim sladnim ekstraktom (MEA) za izolacijo kserotolerantnih/halotolerantnih gliv pa MEA z dodatkom soli (MEA +5 % NaCl). Čas inkubacije je bil do 4 tedne pri sobni temperaturi in pri 30°C . Kot so se glive pojavljale, smo jih sproti izolirali v čiste kulture na krompirdekstrožno (PDA) ali MEA gojišče. Za shranjevanje kultur v genetsko stabilni obliki v mikrobiološki zbirki EX Oddelka za biologijo BF UL, smo glive nacepili na MEA in MEA + 5 % NaCl. V vseh primerih je bil gojiščem dodan kloramfenikol v koncentraciji 100 mg/l.

Identifikacija gliv

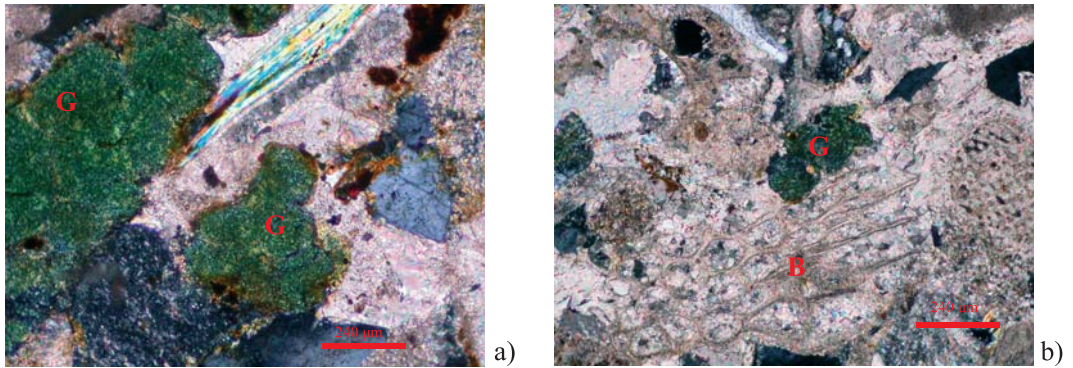
Glive smo identificirali s pomočjo makroskopskih in mikroskopskih karakteristik. Za proučevanje makromorfologije smo jih nacepili na MEA in nativne preparate opazovali pod lupo. Za mikroskopsko opazovanje zlasti reproduktivnih struktur pa smo jih obarvali z anilinskim modrilom v mlečni kislini in pregledali pod Olympus BX -51 mikroskopom.

REZULTATI IN RAZPRAVA

Mikroskopski opis kamnine

V kamnolomu Sedovec se menjavajo plasti kremenovega peščenjaka s kalcitnim vezivom s plastmi peščenega biosparita. Med vzorci prihaja do manjšega odklona v zrnavosti in sortiranosti kamnine. Kamnino v splošnem sestavlja približno 70 % zrn in 30 % veziva, neupoštevaje por.

V kremenovem peščenjaku (slika 1a) je med zrn približno 40 % nekarbonatnih, pretežno terigenih zrn, in 30% kalcitnih drobcev fosilov. Zrna so velika od 0,07 do 0,9 mm, povprečno okoli 0,3 mm in so slabo do srednje sortirana. Preseki zrn so izometrični do podolgovati, prevladujejo pa vmesne oblike. Zrna se dotikajo s točkastimi, ravnimi in konkavno-konveksnimi stiki. Med terigenimi zrn močno prevladuje kremen, medtem ko so glinenci, litična zrna (drobci metamorfni, magmatskih kamnin in rožencev) in filosilikati (predvsem muskovit) količinsko podrejeni. Nekateri glinenci so sericitizirani. Od alokemičnih komponent prevladujejo fosili (predvsem ploščice



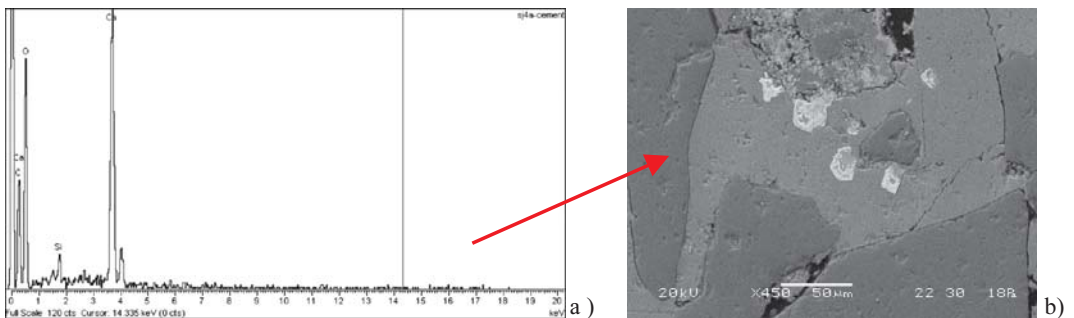
Slika 1. Primerjava strukture in sestave obeh litoloških členov kamnine. Pres. sv., +N. a) Kremenov peščenjak s kalcitnim vezivom. Zrni glavkonita (G), ki pa sta že limonitizirani, kar nakazuje rjav rob. Pres. sv., +N. b) Peščen biosparit. Limonitizirano zrno glavkonita (G) in delec briozoja (B) z znotrajzrnskim kalcitnim cementom. Pres. sv., +N

Figure 1. Texture and composition comparison of both lithological sequences of the rock. Trans. light, +N. a) siliceous sandstone with calcite cement. Braun rim around glauconite grains (G) shows process of limonitisation. Trans. light, +N. b) Sandy biosparite. Limonitisation of glauconite grains (G) and bryozoi particle (B) with intergrain calcite cement. Trans. light, +N

ehinodermov, foraminifere, drobci školjčnih lupin, rdečih alg in brizojev), pojavlja se tudi glavkonit. Slednji je ponekod že limonitiziran.

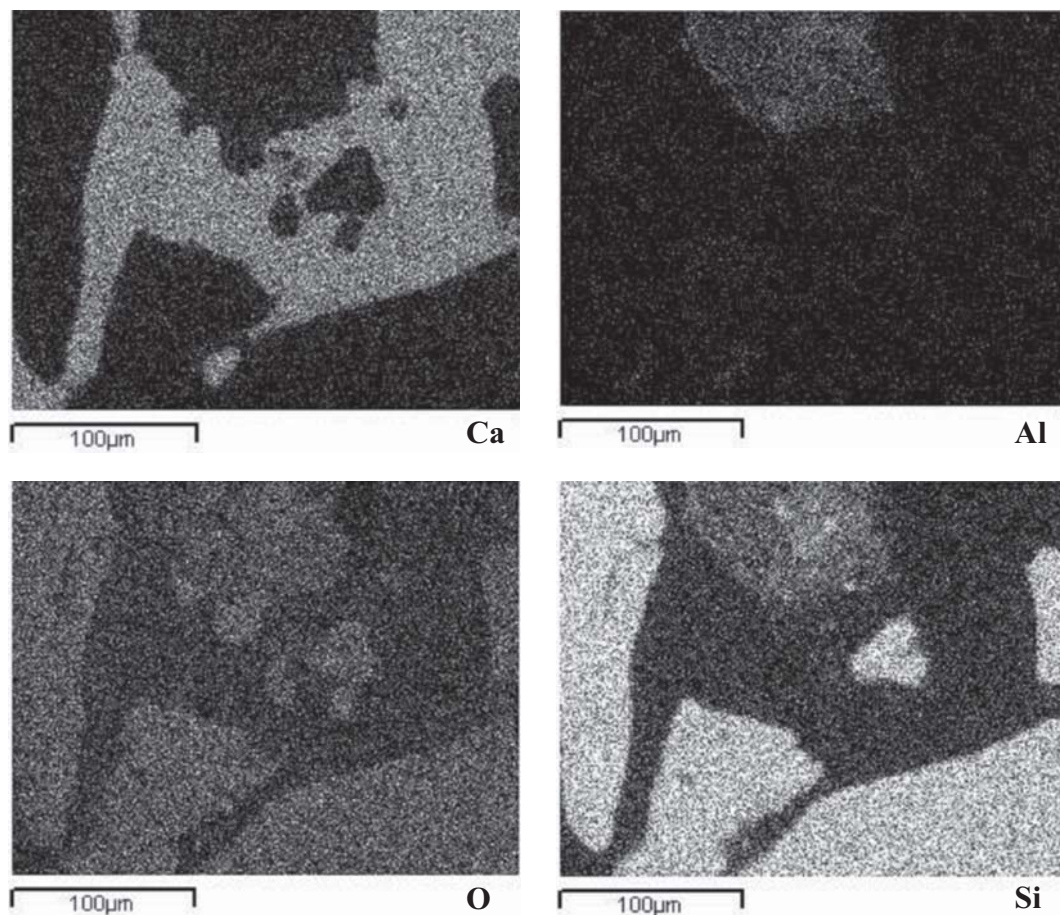
Peščen biosparit (slika 1b) sestavlja več karbonatnih drobcov fosilov, približno 40 % in manj nekarbonatnih zrn, približno 25 %, sestava pa je podobna kot pri prej opisanem vzorcu.

Vezivo je v glavnem kalcitni cement, ki nastopa kot sintaksialni obrobni cement, medzrnski in znotrajzrnski cement. Kemična analiza površine vzorca 4ŠJ je pokazala, da peščenjak vsebuje kalcitni cement, zrna kremenca in alumosilikatno zrno (slika 2 in 3). Piritni cement je prisoten v sledovih in je povečini že limonitiziran. Ponekod se glavkonit pojavlja tudi kot medzrnski in znotrajzrnski cement.



Slika 2. Točkovna analiza cementa na vzorcu 4ŠJ prikazuje, da ga sestavlja kalcijev karbonat, ki povezuje zrna kremenca. SEM, EDS (a), BSE (b)

Figure 2. Point analysis of pore cement on sample 4ŠJ shows calcium carbonate binding quartz grains. SEM, EDS (a), BSE (b)



Slika 3. EDS posnetek polirane površine vzorca 4ŠJ
 Figure 3. EDS shot of polished surface of sample 4ŠJ

Preperavanje kamnine in nastanek sekundarnih mineralov

Procese preperavanja kamnine povzročajo različni dejavniki, ki pa se med seboj prepletajo. Tudi reakcije preperavanja so različne, zato je nemogoče izdelati preprost linearni model propadanja. Nekatere spremembe v kamnini nastanejo že v kamnolomu. Zato marsikdaj med vzorci kamnine iz kamnoloma in kamnine, vgrajene v objektih, ni opaziti razlike v mineralnih spremembah, saj so že v sveži kamnini iz

kamnoloma prisotne sericitizacija, limonitizacija in kloritizacija mineralov. V nekaterih vzorcih lahko vzporedno z laminacijo pod optičnim mikroskopom opazujemo razpoke in oslabitev vezi med zrnji. Razpoke sledimo v notranjost vzorca, kjer pa postopoma izginejo. Verjetno gre za delaminacijo.

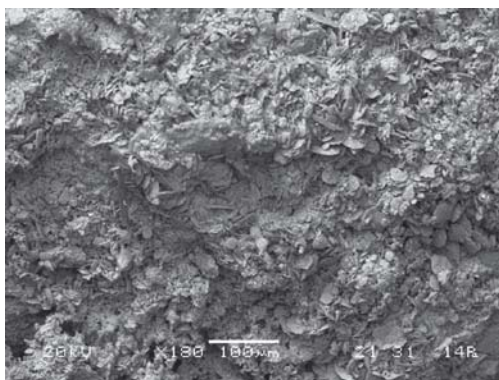
V mineralni sestavi vzorcev sveže kamnine, ugotovljeni z rentgensko difrakcijo, ni opazne bistvene razlike med vzorcema. Rezultati sovpadajo s tistimi, ki jih je dobila tudi Goleževa (GOLEŽ, 1999). V sveži

kamnini iz svetlejšega litološkega člena (P3) so prisotni kalcit, kremen, muskovit, plagioklazi, kalijeve glinenci, pirit, glavkonit, amfibol in kaolinit, v temnejšem litološkem členu (P4) pa kalcit, kremen, muskovit, plagioklazi, kalijeve glinenci, glavkonit in kaolinit. Pri vzorcih preperle kamnine z rentgensko difrakcijo nismo ugotovili pirita, niti Fe oksidov ali hidrosidov, ki pa so lepo vidni pod optičnim mikroskopom. Vzrok je verjetno v slabi stopnji kristalčnosti in majhni količini hidrosidov, pirit pa je povečini že oksidiran. Prav tako z rentgensko difrakcijo nismo ugotovili morebitnih kalcijevih oksalat hidratov, produktov lišajev.

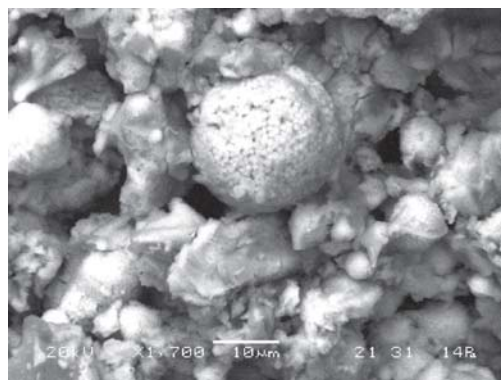
V prepereli kamnini nastajajo razlike v mineralni sestavi glede na globino odvzetega vzorca. V vseh vzorcih preperle kamnine so prisotni kalcit, kremen, muskovit in plagioklazi, kalijeve glinenci so v manjšini. Sadra je bila potrjena v vzorcih 1aŠJ, 2aŠJ, 2bŠJ, 2cŠJ, 4dŠJ, 1aS, 2aS, 3aS, 3bS (tabela 1). V nekaterih vzorcih je sadra prisotna do globine 3 cm. Izjemo predstavlja vzorec 3ŠJ, kjer sadre nismo določili na nobeni globini. Sadra se pojavlja v gnezdih in pa v medzrnskih

prostorih, posamezni kristali so veliki od 5 do 20 μm v ploščasti obliki (slika 4a).

Pri peščenjakih je znatno predvsem preperevanje kalcitnega cementa, kar vodi do zrnatega razpadanja. Obravnavani peščenjak vsebuje okrog 60 % kalcita, kot smo lahko videli pri mikroskopskem opazovanju. Podatke lahko podpremo z rezultati kompleksometrične analize karbonatov, ki so jo napravili na GZS (VESEL and SENEGAČNIK, 2002), ki je pokazala vsebnost karbonata v peščenjaku 56-70 %. Kalcit raztaplja žveplova kislina, katere vir so lahko produkti, nastali pri oksidaciji pirita, kisli dež ali pa organske kisline, katerih nastanek povzročajo mikroorganizmi. Kot možen vzrok preperevanja smo tako opazovali prisotnost pirita v peščenjaku in pojavljanje sadre. Pri oksidaciji pirita namreč nastaja tudi žveplova kislina, ki raztaplja kalcitno vezivo, kar vodi do nastanka sadre, ki kvarno vpliva na obstojnost kamnine. Pirit se večinoma pojavlja kot framboidalni pirit (slika 4b), lahko pa tudi v obliki euhedralnih zrn. Mono in poliframboidalni pirit nastopata ob forameniferah ali zapolnujeta kamrice



a)



b)

Slika 4. a) Ploščasta sadra v vzorcu 1S. SEM. b) Framboidalni pirit v vzorcu 1ŠJ. SEM
Figure 4. a) Flatty gypsum crystals in sample 1S. SEM. b) Framboidal pyrite in sample 1ŠJ. SEM

Tabela 1. Kaolinit in sadra v preiskovanih vzorcih, določena z rentgensko difrakcijo (pogoji snemanja 0,3 °/min)

Table 1. Kaolinite and gypsum in samples, determined by X-ray diffraction

vzorec	globina	sadra	kaolinit
1ŠJ	a	x	x
	b		
	c		
	d		
2ŠJ	a	x	
	b	x	
	c	x	x
	d		x
3ŠJ	a		
	b		
	c		
	d		x
4ŠJ	a		
	b		
	c		
	d	x	x
1S	a	x	
	b		
	c		
	d		
2S	a	x	
	b	x	
	c		
	d		
3S	a	x	
	b		
	c	x	
	d		x
P3			x
P4			x

posameznih foraminifer. Povečini je pirit v peščenjaku že oksidiran, kar se lepo vidi pod optičnim mikroskopom. Prav tako tudi točkovna kemična analiza na zrnih pirita ni

več pokazala prisotnosti žvepla. Kljub vsemu v nekaterih predelih tako v sveži kot vgrajeni kamnini še ni prišlo do oksidacije pirita. Framboidalni pirit se najpogosteje pojavlja v velikostih od 5 do 20 μm , ki jih sestavljajo manjši kubični piritni kristali, velikosti do 1 μm . Makroskopsko so ta gnezda na površini peščenjaka vidna kot rjavi madeži, velikostnega reda okoli 1 mm. V sedimentih najdemo pirit pogosto skupaj z glavkonitom, ki je značilen za redukcijske morske pogoje (DEER ET AL., 1962 v QUEENE, 1990).

Glinenci so spremenjeni v vseh vzorcih. Opazujemo lahko raztapljanje, ki se prične po razkolnih ploskvah minerala. Pri preperevanju glinencev prihaja do nastanka sekundarnih glinenih mineralov, kot sta illit in kaolinit (HAMBLIN and CHRISTIANSEN, 1997). Pod elektronskim mikroskopom smo opazili preperevanje glinena v illit, z rentgensko difrakcijo pa smo ugotovili prisotnost kaolinita. Kaolinit je v prepereli kamnini prisoten v vzorcih 1aŠJ, 2cŠJ, 2dŠJ, 3dŠJ, 4dŠJ ter 3dS, v sveži kamnini iz kamnoloma pa v obeh vzorcih (Tabela 1). Iz razmerja illit/kaolinit je možno sklepati na stopnjo degradacije kamnine. Ponavadi je v bolj sveži kamnini prisotnega več illita kot kaolinita ter *vice versa* (GAL, 2005). Preperevanje illita nadalje vodi do nastanka smektitov, ki pa imajo veliko sposobnost nabrekanja. Torej prisotnost glinencev v peščenjaku negativno vpliva na obstojnost, ker pri preperevanju prehajajo v glinene minerale. Najmanj odporen je kalcijev plagioklaz, sledi mu kalijev plagioklaz. V peščenjaku je prisotnih nekaj mas.% kaolinita. Nastali glineni minerali pa neugodno vlivajo na obstojnost kamnine, ker imajo nižje mehanske trdnosti, zmanjšujejo vezne sile (kohezijske sile) v strukturi kamnine in

v svojo kristalno zgradbo vežejo molekule vode, zaradi česar nabrekajo. Dilatacija kamnine z veliko vsebnostjo glinene komponente je zato zelo velika. Razen tega glinenci hitro preperevajo zaradi mehanskih površinskih procesov kot so vodna in vetrna erozija, kristalizacija soli in abrazivne čistilne metode. Njihova izguba mase je v primerjavi z ostalimi komponentami večja (FRANKLIN, 2000). Peščenjaki kaolinitno kremenove sestave, ki so mehki in zelo porozni ter vsebujejo manj kot 2 mas.% kaolinita, preperevajo počasneje kot manj porozni peščenjaki z večjim odstotkom kaolinita (SŘAMEK, 1992, v MIRTIC ET AL., 1999). Iz kvalitativne rentgenske analize (tabela 1) lahko sklepamo, da kaolinit vsebuje kamnina že v kamnolomu (vzorca P3 in P4). V vzorcih, vzeti iz posameznih objektov, se kaolinit v površinskem delu kamnine ne pojavlja (izjema je samo vzorec 1ŠJ). Kaolinit smo ugotovili šele od globine 2 cm naprej. Iz tega lahko povzamemo, da med degradacijske procese peščenjaka iz Sedovca spada tudi mehansko odstranjevanje drobnozrnatega kaolinita iz površinskega dela kamnine. Kaolinitna zrna so slabo povezana z matično kamnino in jih migrirajoča voda lahko odnaša iz kamnine. Pojav označujemo kot izgubo materiala. Kaolinit v kamnini torej dodatno zmanjšuje njeno obstojnost.

Glavkonita je v kamnini do 5 %, kar zadostuje, da peščenjaku daje zelenkasto barvo. Pod optičnim mikroskopom lahko opazujemo, da so nekatera zrna pričela razpadati, izgubljeni železo iz kristalne strukture, saj je okoli zrna vidna limonitizacija (slika 1). Winkler ga sicer opisuje kot stabilen železov mineral (WINKLER, 1997).

Minerali, ki v peščenjaku vsebujejo železo, so večinoma limonit, goethit in hematit. Nastali so bodisi med diagenozo bodisi med preperevanjem kamnine. Navadno nastopajo kot medzrnski porni ali obrobni cement. Železo lahko izvira iz primarnih mineralov biotita, piritita ali glavkonita. Cementacija s hematitom ali limonitom je ponavadi nepopolna. Železo potuje v Fe^{2+} obliki, a v večini okolja postane netopno. Ko se železo pretvori v netopno obliko (Fe^{3+}), ki tvori cement, ostane skoraj netopno v normalnih površinskih razmerah (WINKLER, 1997, FRANKLIN, 2000). Glinena osnova je lahko delno ali v celoti nadomeščena z relativno netopnimi železovimi oksidi/hidroksidi, kar zmanjša poroznost peščenjaka. To je tudi eden izmed procesov otrdevanja površine (FRANKLIN, 2000).

Preperevanje kamnine zaradi delovanja mikroorganizmov

Različne kamnine predstavljajo ekstremno okolje za mikroorganizme, ki jih naseljujejo. S prevladujočimi fizikalno – kemijskimi dejavniki delujejo na mikroorganizme in omogočajo rast samo tistim, ki so se na to prilagodili tako na morfološkem kot tudi na fiziološkem nivoju. Zunanje kamnine predstavljajo za mikroorganizme večinoma suhe habitate, ker razen izjemoma ne zadržujejo vode, ki je pomembna za življenje vseh organizmov. Poleg tega so tudi revne s hranivi in običajno izpostavljene UV sevanju. Na njih in v njih lahko torej preživijo le oligotrofni, kserofilni, pred sevanji zaščiteni mikroorganizmi. Poleg prokariotskih mikroorganizmov (bakterij in arhej), so le redki evkariontski organizmi sposobni tovrstnih prilagoditev. Mednje vsekakor lahko prištevamo glive in lišaje, kot

ene najbolj prilagodljivih evlucijskih linij živega sveta. Po drugi strani pa so stene v vlažnih stavbah ali notranja okolja večinoma kolonizirana z glivami, kadar se na njih zadržuje voda zaradi kapilarnega dviga iz podlage, slabega prezračevanja ali pa zaradi uporabe neustreznih barvil. Glive, ki naseljujejo tovrstna okolja, se razlikujejo po biodiverziteti in po fizioloških prilagoditvah od tistih, ki naselijo zunanjim dejavnikom izpostavljene kamnine. Zlasti za te glive je značilna bogata produkcija sekundarnih metabolitov, med katerimi je precej mikotoksinov.

Z metodo inkubacije drobirja na selekcijskih gojiščih za izolacijo mezofilnih in kserofilnih gliv smo v celoti izolirali 12 gliv v čisti kulturi. Identificirali smo jih kot pripadnike naslednjih rodov: *Cladosporium*, *Alternaria*, *Trichoderma sp.*, *Penicillium*, *Trichotecium*, *Nigrospora*, *Coelomycetes* in pa neidentificirano glivo iz razreda *Basidiomycota*.

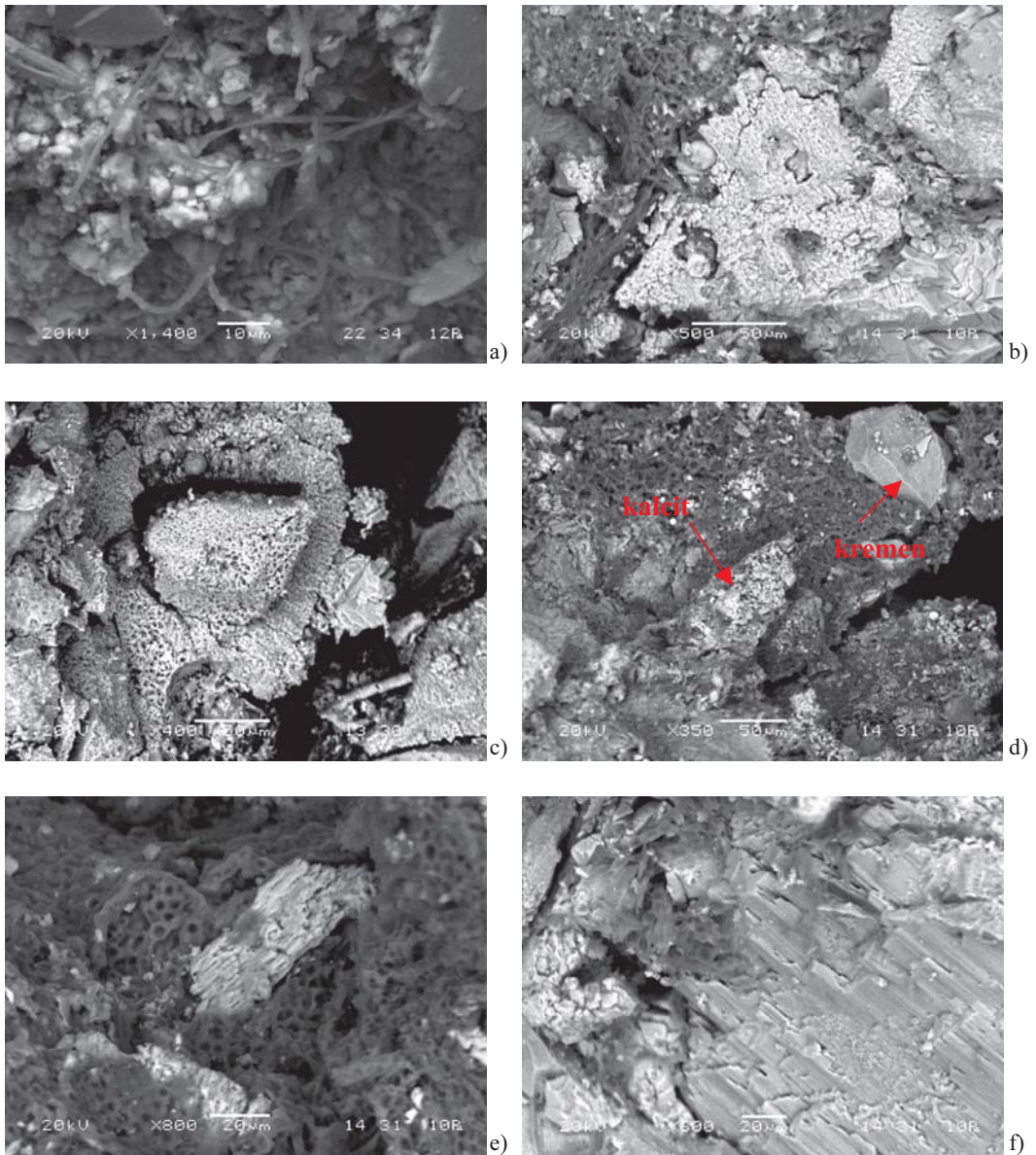
Preperevanje kamnine je odvisno od izmeničnega močenja in sušenja. Večina poškodb nastaja v procesih sušenja. Ko relativna vlažnost v kamnini pade pod določeno vrednost (pod prag topnosti minerala v vodi), se prične kristalizacija soli, tako v notranjosti kamnine kot tudi na površju (eflorescenca, subeflorescenca). Najbolj pogoste soli so sulfati, kloridi, nitrati in karbonati alkalijskih kovin in magnezija. Zato lahko na kamninah, kjer prihaja do tega pojava pričakujemo halotolerantne mikroorganizme.

Določeni rodovi gliv izoliranih iz vzorcev iz kapelice sv. Roka (*Cladosporium*, *Alternaria* *Coelomycetes*) so značilni za

okolja, ki za večino mikroorganizmov predstavljajo precejšen stres zaradi pomanjkanja vode ali nihanja v vodni aktivnosti. Za te halotolerantne glive je značilna tudi oligotrofnost ter pa zaščita pred UV in ostalimi neugodnimi pogoji v okolju na račun melanina v celični steni. Glive rodu *Trichoderma* in pa neidentificirana bazidiomiceta, pa so verjetno sekundarnega izvora, in so bile naključno prinesene na kamnino, kjer so zaradi aktivnih procesov preperevanja tudi na račun primarnih kolonizatorjev, lahko vzkalile in doprinesle k sekundarni razgradnji.

Glive, ki so bile izolirane iz Strtenice (*Penicillium*, *Trichotecium roseum*, *Nigrospora*), pa so bolj značilne kot primarni kolonizatorji vlažnih površin, kjer se nahajajo v večji količini organske snovi.

Čeprav smo v določenih primerih z opazovanjem vzorcev z vrstičnim elektronskim mikroskopom videli sledove rasti gliv, le-teh na agarnih gojiščih nismo uspeli vzgojiti. Razlog temu je lahko uporaba neustreznih gojišč ali inokuluma ali pa kompleksnost mikrobne združbe, ki je v soodvisnosti od neidentificiranih biotskih faktorjev onemogoča uspešno gojenje v kulturi. Biotska pestrost gliv je namreč izjemno velika. Danes poznamo 100.000 vrst, ocenjujejo pa, da obstaja več kot 1.500.000 vrst, kar pomeni, da je znanih le okoli 5 % vrst gliv. Mnogih gliv še ne znamo gojiti v kulturi in zanje vemo le posredno preko izolacije DNA iz okoljskih vzorcev in prepoznavne zaporedij baz, ki so indikativne za posamezne glivne taksone. Nove vrste odkrivamo v najrazličnejših okoljih, ki so prej veljala za abiotska oz. naseljena le s prokariotskimi mikroorganizmi. Glive so



Slika 5. Kemično in fizikalno delovanje mikroorganizmov v vzorcu 4ŠJ. Hife (a) so preluknjale zrno kalcita (b), zrno glinenca se luknjičasto raztaplja (biopitting) (c). Slika d prikazuje fragmentacijo kalcita, medtem ko je kremen nespremenjen. Zrno kalcita (e) in zrno glinenca (f) se ob stiku z mikroorganizmi lamelarno raztapljata - biokorozija. SEM, SE

Figure 5. Chemical and physical influences of microorganisms in sample 4ŠJ. Hyphae (a) have penetrated calcite grain (b), biopitting of feldspar (c). Figure d shows fragmentation of calcite and quartz unaffected by microorganisms. Calcite grain (e) and feldspar grain (f) are subjected to lamellar dissolution - biocorrosion. SEM, SE

bile v zadnjih letih odkrite v kamninah, snegu in ledu Arktike in Antarktike (GUNDE-CIMERMAN ET AL., 2003; ONOFRI ET AL., 2004), v globinah oceanov (NAGAHAMA ET AL., 2001), v izjemno slanah vodah solin (GUNDE-CIMERMAN ET AL., 2000) in jezer in celo v savnah (MATOZ ET AL., 2002). V polarnih področjih celo predstavljajo prevladujočo obliko življenja, ki je našla zatočišče prav v tleh ali pa v globini kamnin (endolitske glive). Prodor v kamnine in njihovo naseljevanje jim omogoča mehanska moč njihovih najbolj tipičnih struktur – hif in pa produkcija številnih ekstracelularnih metabolitov, s pomočjo katerih lahko razgrajujejo kamnine (slika 5). Na življenje v in na kamnu, pa se pogosto prilagodijo tudi z melanizacijo celičnih sten, spremenjeno morfologijo in prilagojenim načinom reprodukcije (STERFLINGER ET AL., 1999).

Pod elektronskim mikroskopom smo opazovali posledice delovanja mikroorganizmov na peščenjak oziroma posamezna mineralna zrna. Posamezna zrna se pod vplivom mikroorganizmov lamelarno (slika 5e in 5f) in luknjičasto raztapljajo (slika 5c) ter razpadajo v majhna zrna (slika 5d). Luknjice so reda velikosti približno 5 μm (micropits), ponavadi pravilnih zaobljenih oblik, so posledica delovanja posameznih hif. Večje so reda velikosti 25 μm (mesopits), in so posledica delovanja skupka hif (micelij). Lamelarno raztapljanje je prisotno tako na kalcitu kot na glinencih (slika 5e in f). Opazili pa smo, da zrna kremenca ostajajo nespremenjena (slika 5d).

Pojavi razjed in lukenj pri procesih raztapljanja kalcita so posledica različnih koncentracij kislin pri različnih temperaturah. Lamelarna površina nastaja pri topljenju z močno razredčenimi kislinami, *RMZ-M&G 2006, 53*

hitrost raztapljanja pa je odvisna od medsebojnega vpliva ionov v kislinah in razporeditev ionov na površini kristala. Lamelarna površina nastane zaradi prehajanja Ca^{2+} in CO_3^{2-} ionov v raztopino (KEITH ET AL., 1960, v GOLEŽ, 1999). Z nasičenjem vodne raztopine nastopi dinamično ravnotežje, kjer se ponovno izloča kalcit. To lahko potrdimo z opazovanji pod elektronskim mikroskopom, kjer ob direktnem stiku hif s kalcitom opazimo luknjičasto (točkasto) raztapljanje, medtem pa v neposredni bližini vidimo lamelarno raztapljanje, saj so kisline, ki jih izločajo mikroorganizmi, že razredčene.

SKLEPI

Procese preperevanja kamnine povzročajo različni med seboj prepletajoči dejavniki, zato je nemogoče izdelati preprost linearni model propadanja. V pričujočem primeru procesi razpadanja peščenjaka vključujejo oksidacijo pirita, raztapljanje kalcita in glincev ter nastanek sekundarnih mineralov (kaolinita) oziroma kristalizacijo sadre, ki so lahko posledica tako anorganskih dejavnikov kot delovanja mikroorganizmov. Stopnjo delovanja procesov preperevanja in načine propadanja peščenjaka v veliki meri pogojujejo lastnosti same kamnine, kot so lastnosti posameznih mineralov in tekstura kamnine, t.j. laminacija. Najpomembnejši minerali, ki vplivajo na obstojnost peščenjaka, so kalcit, pirit in glinenci. Pri preperevanju glincev prihaja do nastanka sekundarnih glinenih mineralov, kot sta illit in kaolinit. Prisotnost pirita je lahko škodljiva, ker pri njegovi oksidaciji pride do nastajanja sadre in pa spremembe barve peščenjaka v rjavorumen. Kristalizacija

sadre vpliva na porazdelitev velikosti por v peščenjaku, kar spremeni proces pretakanja raztopin, posledično vpliva na nadaljno kristalizacijo soli in hitrost izgube materiala.

K preperevanju v veliki meri prispevajo tudi različne sile, ki izvajajo pritisk na okolna zrna. Slednji so lahko posledica rasti organizmov ali nabrekanja hif pri cikličnih močenja in sušenja, ali pa so kristalizacijski pritiski, nastali pri kristaljenju sadre ali nastanku ledu ter hidratacijski pritiski pri hidrataciji sadre in kaolinita. Nastanek sadre v porah (kristalizacijski in hidratacijski pritisk, termična ekspanzija) povzroči zadostno napetost, ki preseže tlačno trdnost obravnavanega peščenjaka, kar pripelje do zrnatega razpada in luščenja kamnine. Zaradi tega se peščenjak lušči, prihaja do delaminacije. Na te načine nastali pritiski rušijo mikrostrukuro peščenjaka in omogočajo lažji dostop vodi v notranjost peščenjaka, ki nato raztaplja minerale. Voda iz kamnine izpira tudi drobnozrnate sekundarne slabo vezane minerale in s tem zmanjšuje trdnost površinskega dela kamnine.

Vsi minerali so bolj ali manj topni že v čisti vodi. V naravi voda vsebuje še raztopljene pline in kisline, s čimer se njena destruktivna moč še poveča. V obravnavanem primeru peščenjak zrnato razpada in se lušči tudi zaradi raztapljanja kalcitnega veziva, čemur je vzrok bodisi vodna raztopina, v kateri so raztopljeni CO_2 , žveplova kislina, ki nastaja pri oksidaciji pirita in pa organske kisline ali pa neposredno delovanje mikroorganizmov. Kalcit lahko ponovno precipitira v površinskem delu kamnine, zaradi česar površina otrdeva.

Pri objektih kulturne dediščine je običajno nemogoče odvzeti dovolj veliko število vzorcev in hkrati tudi zadostno količino vzorca, da bi dobili popolno sliko degradacijskih procesov. Tudi predstavljene raziskave so bile opravljene le na majhnem številu vzorcev. Vsekakor bi bilo v prihodnje smotno opraviti petrografske analize še na kakšnem objektu, kjer je bil uporabljen peščenjak. Prav tako bo potrebno posebno pozornost posvetiti vplivu mikroorganizmov na propadanje kamnin. V Sloveniji doslej še ni potekalo nikakršno sistematsko raziskovanje mikrogliv na kamnitih podlagah, zato pričujoči članek predstavlja tudi prispevek k razvoju slovenske geomikrobiologije.

SUMMARY

Influence of mineral composition and microorganisms on sandstone degradation from Sedovec quarry

The Baroque chapels of the Way of the Cross of St. Rok's church near Šmarje pri Jelšah and the farmhouse at Strtenica which are built of Middle Miocene sandstone from Sedovec quarry have been under constant attack of combination of various environmental factors that resulted in severe damage and destruction of the monuments.

Productive stone in quarry is medium coarse siliceous calcium sandstone with transition to sandy biosparite (VESEL and SENEGAČNIK, 2002). Sandstone consists mainly of quartz, feldspars, lithic grains and muscovite are in minor proportions. On some feldspar grains sericitisation is also present. Glauconite grains

and fragments of different fossils (echinoderma, foraminifera, bivalvia, lithotamia, bryozoi) represent allochemical components of sandstone. Cements consist mainly of calcite, while pyrite is present in trace and it is already oxidized in the most of its part. Sometimes also glauconite is found like intergrain and pore - filling cement.

In fresh sandstone from quarry calcite, quartz, muscovite, plagioclases, K-feldspar, pyrite, glauconite and kaolinite have been determined by x-ray diffraction. In deteriorated sandstone then mineral composition changes with the depth of samples. In all samples calcite, quartz, muscovite, plagioclases and K-feldspars are present. Gypsum has been found in samples 1aŠJ, 2aŠJ, 2bŠJ, 2cŠJ, 4dŠJ, 1aS, 2aS, 3aS, 3bS (Table 1). Gypsum occurs in nests and pores as single flat like crystals reach 5 - 20 μm (Figure 4a). Pyrite occurs in framboidal form (Figure 4b) or in euhedral crystals. Mono and polyframboidal pyrite appears in foraminifera chambers. Feldspars are already altered in all samples. Dissolution, which begins in cleavage planes, has been observed. The most frequent form of feldspar weathering is sericitization. This process leads to clay mineral formation, like illite and kaolinite mineral. (HAMBLIN and CHRISTIANSEN, 1997). Kaolinite has been determined in some samples of deteriorated sandstone 1aŠJ, 2cŠJ, 2dŠJ, 3dŠJ and 3dS, as well in both samples of fresh sandstone (Table 1).

Using different techniques we have isolated diverse filamentous fungi from the sandstone. The isolated fungi are primarily terrestrial xerophilic and xerotolerant species, which belong to the following genera:

Cladosporium, *Alternaria*, *Trichoderma* sp., *Penicillium*, *Trichotecium*, *Nigrospora*, *Coelomycetes* and an unidentified fungus from the class *Basidiomycota*. Some fungi genera isolated from one of St. Rok chapel (*Cladosporium*, *Alternaria*, *Coelomycetes*) are characteristic for environments which often represent considerable stress in case of lacking or oscillating of water for great part of microorganisms. Because of presence of melanin in cell wall halotolerant fungi have another characteristics, such as oligotrophy and UV protection. Fungi of *Trichoderma* genera and unidentified basidiomycetes are presumably of secondary origin. They were probably brought coincidental on sandstone surface where active weathering process and prime colonisers took place and allowed them to grow and contributed to sandstone degradation. Fungi, isolated from Strtenica (*Penicillium*, *Trichotecium roseum*, *Nigrospora*), are in opposite more characteristic like prime colonisers of moisture surfaces where in great amounts organic matter is present. Mechanical force of fungal most typical structures – hyphae enable fungi penetration and their colonization's into stone, production of numerous extra cellular metabolites contribute to rock degradation (Figure 5). Microorganisms activity reflects in biopitting (Figure 5c) and lamellar dissolution of minerals (Figures 5e and 5f), while hyphae (Figure 5a) disrupting stone structure and increasing porosity.

Processes of deterioration of natural building stone cause different interacting factors make out simple linear model of degradation impossible. In studied case degradation processes include oxidation, dissolution and

secondary mineral crystallization as consequence of inorganic factors as well of microorganism's activity. Degree of weathering processes and weathering forms mostly depend on rock (minerals, structure and texture of stone). Main minerals influencing sandstone durability are calcite, pyrite and feldspar. Feldspar weathering leads to clay minerals formation – illite and kaolinite. The oxidation of pyrite in its final state enables the formation of gypsum which leads to granular disintegration of sandstone. Process of limonitisation also turns the original stone color to braun yellow. We consider different pressures to lead to degradation of sandstone. They can originate from microorganisms growth or hyphae swelling in dry – wetting cycle as well they can be some crystallizing (gypsum and ice formation) or hydrating pressures (gypsum and kaolinite). Calcite cements dissolution which leads to granular desintegration and

scaling of sandstone is consequence of water solution contains dissolved CO_2 , H_2SO_4 and organic acids. In surface area of sandstone calcite anew precipitate responsible for stone hardening.

It is important to notice that present results have been obtained with minimal number of analysis. In cultural heritage buildings it is often impossible to provide sufficient number and quantity of samples to retrieve perfect picture of degradation processes. Therefore, it is necessary to make additional petrographical analysis on more monuments built of sandstone from Sedovec quarry. Special attempt is proposed to be made on biodegradation on building stones. In Slovenia there has not been any systematical research of microfungi colonization on stone till now. Present paper represents contribution in development of geomicrobiology in Slovenia.

REFERENCE

- AMOROSO, G.G. and FASSINA, V., *Stone decay and conservation, Atmospheric pollution, cleaning, consolidation and protection. Materials science Monographs. Vol.11.* Amsterdam: Elsevier, 1983. 453 str.
- ANIČIČ, B. and OBLAK, K., Budinaž v plasteh srednjemiocenskih kamnin na Kozjanskem. *Proteus*, 2005, let.67, št. 5, str. 224-225.
- BENAVENTE, D., DEL CURA G., M.A., BERNABÉU, A. and ORDÓÑEZ, S., Quantification of salt weathering in porous stones using an experimental continuous partial immersion method. *Engineering Geology*, 2001, no.59, str. 313-325.
- BOS, K., *Weathering and conservation of ferruginous sandstones used as building material in Northern Belgium: The degree of master.* Brussel: Faculty of Medicine and Pharmacy of the Vrije Universiteit Brussel, 1990. 220 str.
- CAMERON, S., URQUHART, D., WAKEFIELD, R. and YOUNG, M., *Biological growths on sandstone buildings. Control and treatment. Technical advice note. Vol. 10.* Edinburgh: Historic Scotland, 1997. 40 str.
- FRANKLIN, B., The role of petrography in the selection of sandstone for repair. *Seminar on Material evidence. Conserving historic building fabric.* Sydney: NSW Heritage office, 2000. 15 str.
- GAL, G., *Influence de la microstructure de différents grès en oeuvre et de carrière sur leur résistance à l'altération.* Application aux grès à meules de la cathédrale Notre-Dame de Strasbourg. Travail de diplôme. Ecole polytechnique fédérale de Lausanne. 2004. 52 str.
- GOLEŽ, M., *Geološko vrednotenje kamnitih izdelkov iz miocenskih peščenjakov vzhodne Slovenije: magistrsko delo.* Ljubljana: Naravoslovno-tehniška fakulteta, Oddelek za geologijo, 1999. 122 str.

- GOLEŽ, M., MIRTIČ, B. and MLADENVIČ, A., Študij procesov propadanja sljudnato-kremenovega peščenjaka iz Jelšingrada. *Materiali in Tehnologije*, 2004, let.38, št.1-2, str. 67-70.
- GOLEŽ, M., MIRTIČ, B., MLADENVIČ, A. and KRAMAR, S., Reopening of an abandoned quarry of calcareous sandstone for the restoration of two cultural monuments in Slovenia. *10th Euroseminar on microscopy Applied to Building Materials*. Paisley, 2005.
- GOSSELIN, C. Le ciment romain. Une source potentielle de sulfates dans la dégradation des pierres de la Cathédrale de Bourges: Travail du Master. Paris: Université Paris 7 et Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, 2005. 81 str.
- GUNDE-CIMERMAN, N., ZALAR, P., HOOG, S. and PLEMENITAŠ, A., Hypersaline waters in salterns : natural ecological niches for halophilic black yeasts. *FEMS microbiol. ecol.*, 2000, let. 32, št. 3, str. 235-240.
- GUNDE-CIMERMAN, N., SONJAK, S., ZALAR, P., FRISVAD, J.C., DIDERICHSEN, B. and PLEMENITAŠ, A., Extremophilic fungi in arctic ice : a relationship between adaptation to low temperature and water activity. *Phys. chem. earth (2002)*, 2003, letn. 28, str. 1273-1278.
- HAMBLIN, W. K. and CHRISTIANSEN, E.H., *Earth's dynamic systems*. Provo (Utah): Brigham Young University, Upper Saddle river (New Jersey). Prentice Hall, 1997. 740 str.
- HUESTON, F.M., Subflorescence and deterioration of historic masonry. *Stone world*, 1997. str. 74-80.
- KASTELIC, V. and KRAMAR, S., Vrednotenje vunduškega peščenjaka z vidika možnosti uporabe v restavratske namene. *RMZ-Materials and Geoenvironment*. 2005. no.52, vol.2, str. 447-462.
- KOESTLER, R.J., WARCHEID, T. and NIETO, F., Biodeterioration: Risk Factors and Their Management. V *Saving Our Architectural Heritage. The Conservation of Historic Stone Structures. Dahlem Workshop Report*. Edited by Baer, N.S. in Snethlage, R. Berlin: Freie Universität Berlin, 1996. str. 25-36.
- LORUSSO, S., MARABELLI, M. and VIVIANO, G. *Pollution de l'environnement et impact sur les biens culturels*. Université de la Tuscia. Département des sciences de l'environnement. Collection l'environnement et les biens culturels. EREC, 1999. 254 str.
- MATTOZ, T., DE HOOG S., DE BOER A.G., DE CROM, I. and HAASE G., High prevalence of the neurotropic *Exophiala dermatitidis* and related oligotrophic black yeasts in sauna facilities. *Mycoses* 2002, letn. 45, str. 373-377.
- MIRTIČ, B., MLADENVIČ, A., RAMOVŠ, A., SENEGAČNIK, A., VESEL, J. and VIŽINTIN, N., *Slovenski naravni kamen*. Ljubljana : GZS, ZAG, NTF, 1999. 131 str.
- NAGAHAMA, T., HAMAMOTO, M., NAKASE, T., TAKAMI, H. and HORIKOSHI, K., Distribution and identification of red yeasts in deep-sea environments around the northwest Pacific Ocean. *Antonie van Leeuwenhoek*, 2001, letn. 80, str. 101-110.
- ONOFRI, S., SELBMANN, L., ZUCCONI, L. and PAGANO S., Antarctic microfungi as models for exobiology, *Planetary and Space Science*, 2004, let. 52, št. 1-3, str. 229-237.
- PAQUET, H. and CLAUER, N., *Soils and Sediments. Mineralogy and Geochemistry*. Heidelberg, 1997. 369 str.
- PRICE, C. A., *Stone conservation. An Overview of Current Research*. USA: The Getty Conservation Institute, 1996. 73 str.
- QUENEE, B., *Transformations minéralogiques et texturales de matériaux rocheux, mortiers et bétons d'ouvrages varies. Approche de la cinétique des mécanismes et identification des facteurs responsables*. Thèse. Université de Nancy I Laboratoire de géologie des ensembles sédimentaires. Equipe de géologie appliquée. Nancy, 1990.
- SAIZ-JIMENEZ, C., Biogeochemistry of Weathering processes in Monuments. *Geomicrobiology Journal*, no.16, str. 27-37.
- STERFLINGER, K., DE HOOG, G.S. and DE HAASE, G., Phylogeny and ecology of meristematic ascomycetes. *Stud Mycol.*, 1999, str. 43: 5-22.
- VESEL, J. and SENEGAČNIK, A., *Poročilo o rezultatih predhodnega raziskovanja naravnega kamna - peščenjaka na območju opuščenega kamnoloma Sedovec pri Šmarju pri Jelšah*. Ljubljana: Geološki zavod Slovenije, 2002. 10 str., 5 pril.
- VILES, H.A. and GORBUSHINA, A., Soiling and microbial colonisation on urban roadside limestone: a three year study in Oxford, England. *Building and Environment*, 2003, no.38, str. 1217-1224.
- WARSCHEID, T. and BRAAMS, J., Biodeterioration of stone: a review. *International Biodeterioration and biodegradation*, 2000, no. 46, str. 434-368.
- WINKLER, E.M., *Stone: Properties, Durability in Man's Environment*. Verlag, Berlin Heidelberg New York: Springer, 1997. 313 str.