

БИОЛОГИЧЕСКОЕ ВЫВЕТРИВАНИЕ ГРАНИТА В УСЛОВИЯХ ГОРОДСКОЙ СРЕДЫ

Е.Г. Панова*, А.Д. Власов**, Т.А. Попова**,
М.С. Зеленская*, Д.Ю. Власов*

* Санкт-Петербургский государственный университет и

** Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена (Санкт-Петербург, Россия)

Эл. почта: e.panova@spbu.ru; Alex_Vlasov@mail.ru

Статья поступила в редакцию 11.11.2014; принята к печати 12.12.2014

Проблема разрушения камня в городской среде вызывает большой интерес в связи с необходимостью повышения долговечности зданий и сооружений, а также сохранения объектов культурного наследия. Гранит относится к прочным типам камня, но и он подвергается процессам физического, химического и биогенного выветривания. В городской среде эти процессы могут ускоряться в связи с воздействием антропогенного фактора. В статье основное внимание уделено роли биологических объектов в разрушении гранитного камня в архитектурных сооружениях Санкт-Петербурга, а также оценки роли экологических факторов в развитии процессов биообрастаний и биоповреждений. Разработана методология комплексных исследований процессов деструкции гранита, предложена классификация основных форм разрушения гранита и описана последовательность этапов биологической колонизации каменного материала. С применением комплекса диагностических и аналитических методов выявлены и охарактеризованы основные биодеструкторы гранита, описаны формы макро- и микрообрастаний. Особое внимание уделено характеристике биопленок, распределению микроорганизмов на каменном субстрате. Показано, что гранит рапакиви наиболее подвержен биогенной деструкции, а его заселение микроорганизмами во многом связано с особенностями минерального состава и структуры породы. Установлено, что в городской среде особенно заметно доминирование наиболее адаптированных видов обрастателей, которые составляют основу литобионтных сообществ. Строение этих сообществ может быть использовано в целях биоиндикации состояния городских экосистем. **Ключевые слова:** выветривание, биоповреждения, макро- и микрообрастания, гранит, городская среда, литобионтные сообщества.

BIOLOGICAL WEATHERING OF GRANITE IN URBAN ENVIRONMENTS

Ye.G. Panova*, A.D. Vlasov**, T.A. Popova**, M.S. Zelenskaya*, D.Yu. Vlasov

*Saint-Petersburg State University and **Herzen State Pedagogical University of Russia

(Saint Petersburg, Russia)

E-mail: e.panova@spbu.ru; Alex_Vlasov@mail.ru

Stones decay in urban environments is an important problem in view of the need to increase the durability of housing and other constructions and to preserve cultural heritage. Granite is a solid stone; however, it also vulnerable to physical, chemical and biogenic weathering. In urban environments, these processes may be accelerated by the additional anthropogenic impacts. The present paper addresses the role of biological factors in the decay of granite included in the architectural objects of Saint Petersburg and the environmental effects on biofouling and biogenic decay. A methodology of comprehensive assessment of decay processes in granite and a classification of different forms of decay are proposed. The succession of stages of colonisation of stone materials by different organisms is described. The main biodestructors of granite are distinguished and characterized and the modes of macro- and micro-fouling are described. Special attention is given to biofilms and the distribution of microorganisms of stone substrates. Rapakivi granite is shown to be most vulnerable to biogenic decay. Its colonisation by microorganisms is facilitated by its chemical composition and texture. Organisms that are best adapted to urban environments form highly structured communities, which may be used as indicators of the conditions of urban ecosystems.

Keywords: weathering, biogenic decay, biofouling, granite, urban environment, lithobionts.

ВВЕДЕНИЕ

Санкт-Петербург воспринимается многими как гранитный город. Не удивительно, что гранит является его историческим символом. В строительстве центра Санкт-Петербурга использованы граниты из разных месторождений. Это розовые граниты – рапакиви, каарлахтинский, гангутский, валаамский, из Антреа, а также серые граниты – сердобольский, из Антреа, ништадтский, из Ковантсари. Все они имеют свои характерные, различные невооруженным глазом особенности окраски, зернистости, рисунка, определяемые их минеральным составом и структурой. Самый известный из них – гранит рапакиви. Он имеет удивительный рисунок: крупные овоидальные выделения розового калиевого полевого

шпата диаметром 3–5 см, окруженные каймой зеленовато-серого плагиоклаза, заключены в мелкозернистую основную массу, которая состоит из полевых шпатов, кварца и биотита. В целом, гранит рапакиви – прочный камень, но в сравнении с другими типами гранитов процессы выветривания этого типа камня проявляются в большей степени. Недаром в переводе с финского «рапакиви» значит «гнилой камень». В природных условиях в течение длительного (геологического) времени рапакиви распадается на овоиды и мелкозернистую массу. Из этого камня сделаны архитектурные ансамбли и монументы Санкт-Петербурга, создающие неповторимый облик его центральной части. Гранитом рапакиви облицована Петропавловская крепость, основания мно-

гих дворцов и домов. Огромные монолиты гранитов рапакиви использованы в качестве пьедесталов памятников; Александровская колонна украшает Петербург, прекрасны колоннады Исаакиевского собора и колоннады в интерьере Казанского собора. О каменном убранстве Санкт-Петербурга, об истории добычи камня и строительстве можно прочесть в замечательных книгах А.Г. Булаха [1, 2] и др. Использованию гранита в современной архитектуре Петербурга посвящена книга А.Я. Тутаковой [15].

Проблема разрушения камня вызывает большой интерес у современных архитекторов и дизайнеров, а также у компаний по добыче камня. Наиболее важными вопросами являются: оценка долгосрочных изменений камня (цвета и структурно-текстурных особенностей), длительности срока службы, возможность использования камня для различных строительных целей, оценка повреждения камня от температурных перепадов и качества воздуха, механическая прочность камня, степень биодеструкции и ее зависимость от типа камня, влияние цементирующего материала швов на механическую, химическую и биологическую деструкцию камня. Анализ механизмов разрушения природного камня требует комплексного подхода, предполагающего использование широкого арсенала современных аналитических методов, и применения профессиональных усилий специалистов различных направлений: геологии, минералогии, биологии, физики, химии, материаловедения. Знание факторов и понимание механизмов разрушения гранита позволяет создать методическую основу для правильного выбора камня при строительстве современных и реставрации исторических объектов, а также разработать методы очистки и консервации каменного материала в условиях нарастающего техногенеза.

Настоящая статья посвящена основным факторам выветривания гранита в условиях городской среды. Особое внимание мы уделили биологическому фактору, наименее изученному с точки зрения воздействия на природный камень.

Учитывая сложность и многофакторность выветривания гранита, рассмотрим основные типы данного процесса.

Выветривание горных пород – это процесс разрушения и изменения минералов пород под воздействием физических, химических и биологических факторов. Выветривание подразделяется на физическое (или механическое), химическое и биогенное.

Физическое выветривание – это дезинтеграция породы без существенного изменения состава обломков. Физическое выветривание происходит, в основном, под действием изменения температуры, замерзания-оттаивания воды, кристаллизации содержащихся в капиллярной воде солей, а также ветра. Особое место занимает ударное действие ветра, роль которого возрастает в крупных мегаполисах из-за большого количества пыли, оказывающей абразивное воздействие на породу. Загрязненная атмосфера – один из самых мощных, постоянно действующих факторов воздействия на камень в архитектуре крупных мегаполисов. Последнее время твердым примесям в воздухе уделяется повышенное внимание в связи с пониманием их значительного вклада в процесс разрушения памятников архитектуры [13, 25, 30, 33, 37, 44].

Пыль – это мельчайшие твердые взвешенные частицы, которые могут иметь как природное, так и

техногенное происхождение, механические и химические свойства которой зависят от ее природы. Источником частиц природного происхождения являются продукты выветривания почвы, а также облицовочного камня архитектурных построек. Техногенные частицы поступают в атмосферу в виде выбросов предприятий, а также транспорта.

Химическое выветривание представляет собой процесс химического преобразования минералов и горных пород под воздействием воды, кислорода, двуокси углерода, органических кислот, а также вследствие биохимических процессов.

Основные агенты химического выветривания – вода, угольная, серная, азотная и органические кислоты, кислород, сероводород, метан, аммиак и др. Согласно Государственному Руководству за контролем качества воздуха¹ ведутся измерения и мониторинг следующих воздушных загрязнителей: PM, CO, NO₂, SO₂, HF, Cl₂, HCl, P₂O₅, H₂S, CS₂, аэрозоли H₂SO₄ и HPO₃, CH₂O, HCN, тяжелых металлов (Fe, Cd, Pb, Mn, Ni, Cr, Zn, Pb, Te, Hg), неорганических соединений As, азота, ароматических аминов.

Ведущие процессы химического выветривания – растворение, выщелачивание, окисление, гидратация, карбонатизация, гидролиз и пр. В процессе выветривания происходит вынос химических элементов, оксидов, гидроксидов в форме истинных и коллоидных растворов, в виде взвесей глинистых частиц. Существенное значение в процессах химического выветривания играет величина кислотности-щелочности (pH), а также окислительно-восстановительный потенциал (Eh).

Биогенное выветривание связано с воздействием на горные породы живых организмов. Под биообрастанием (biofouling) обычно понимается развитие (аккумуляция) живых организмов (микроорганизмов, грибов, растений, животных) на твердом субстрате. Наиболее часто этот термин применяется для описания сообществ живых организмов на твердых субстратах в водной среде [11]. Однако в последнее время он стал широко применяться при характеристике сходных процессов в наземных экосистемах. Часто данный термин заменяют словосочетанием «биологическая колонизация» (biological colonization). Биообрастание может иметь различную продолжительность и сопровождаться постепенным разрушением (деструкцией) субстрата.

Всем известны примеры биологических обрастаний гранитов, когда поверхность камня нередко покрывается ковром, состоящим из мхов и лишайников. В городской среде подобную картину можно встретить гораздо реже. Однако и здесь формируются многочисленные обрастания каменного материала на фасадах зданий, облицовке набережных, постаментах памятников. Часто открытые поверхности каменных сооружений покрыты обширными биопленками, цвет которых зависит от доминирования определенных групп живых организмов.

Биодеструкция – особый вид разрушения пород и материалов, связанный с воздействием живых организмов или продуктов их жизнедеятельности. Это обусловлено совокупностью реакций изменения свойств или разрушения материала, вызванных,

¹ РД 52.04.186-89. Руководство по Контролю Загрязнения Атмосферы. – СПб. : Правительство Санкт-Петербурга, 1991. – 55 с.

чаще всего, действием группы организмов². Биодеструктором (агентом биоповреждения) называется организм, повреждающий материал. Развитие деструктивных процессов может приводить к потере основных свойств материала, его последовательно и полному разрушению. Процессы биодеструкции затрагивают практически все известные на сегодня природные и искусственные материалы.

Большинство работ, посвященных биодеструкции каменного материала в городской среде, было выполнено на примере карбонатных пород, а также искусственного (строительного) камня [24, 26, 38]. В отношении гранита эти исследования носят отрывочный характер. Между тем, причиной биологического разрушения гранита могут выступать различные группы живых организмов. К деструкторам этой породы относят бактерии, микроскопические водоросли и грибы, мхи, лишайники, высшие растения, беспозвоночные и позвоночные животные. Однако, по мнению большинства исследователей, основной ущерб гранитным сооружениям наносят микроорганизмы, обладающие очень высокой деструктивной активностью [20, 34, 48]. Механизмы их воздействия на гранит весьма разнообразны, поэтому мы приводим краткую характеристику микроорганизмов, способных поселяться на граните (на основе литературных данных и собственных исследований).

Характеристика основных групп микроорганизмов – деструкторов гранита

В литературе в основном описываются гетеротрофные микроорганизмы в качестве потенциальных деструкторов гранита [29]. Выделение органических кислот – один из важных факторов воздействия гетеротрофных микроорганизмов на минеральный субстрат [12]. При выделении этих кислот микроорганизмы оказывают прямое химическое воздействие на процессы трансформации минерального состава породы. Органические кислоты реагируют с силикатными минералами, выщелачивают металлы, формируя комплексы оксалатов, включая комплексы с алюминием и железом [27].

Рассмотрим группы микроорганизмов, которые наиболее часто встречаются и описаны в литературе как возможные деструкторы гранита.

Силикатные бактерии – слабо изученная группа бактерий. Высказывалось предположение о том, что эти микроорганизмы способны развиваться на силикатных породах, способствуя их разрушению. Они могут растворять силикаты и алюмосиликаты. Силикатные бактерии отмечали на кварце, полевом шпате, глинистых минералах. К данной группе чаще всего относят *Bacillus mucilaginosus* (слизистые бациллы) [7].

На гранитах часто встречаются и другие спорообразующие бактерии рода *Bacillus*. Бактерии этого рода способны выдерживать неблагоприятные условия на поверхности камня за счет образования спор. Экспериментально было доказано, что *Bacillus subtilis* в результате воздействия на гранит формирует каверны. Бактерии избирательно прикрепляются к минералам и «потребляют» важные для себя элементы из минерала. При этом плагноклаз подвергается

более высокому воздействию, чем биотит [43]. В целом важно отметить, что многие микроорганизмы избирательно поселяются на минералах. Например, на кварце сообщества более простые в отличие от других минералов. Кварц имеет простую химическую формулу SiO_2 и ограничивает бактериальное питание в большей степени, чем другие минералы. Однако поверхностное загрязнение может изменять численность и разнообразие микроорганизмов на поверхности камня [39].

Актиномицеты – гетеротрофные бактерии, способные формировать на некоторых стадиях развития ветвящийся мицелий. Большинство актиномицетов – **аэробы**; факультативные **анаэробы** встречаются среди актиномицетов с непродолжительной мицелиальной стадией. Основной средой обитания для актиномицетов является почва. Актиномицеты повсеместно встречаются на поверхности облицовочных материалов зданий. В литературе говорится об актиномицетах, способствующих разрушению гранита [28]. Доминирующими родами актиномицетов, выделенных из поврежденного гранита, были *Nocardia* и *Streptomyces*. За счет формирования ветвящихся нитей актиномицеты закрепляются на субстрате и ускоряют выветривание камня механическим и химическим путем. При этом отмечается способность этих микроорганизмов участвовать в процессах биоремедиации (биологической очистке) поверхности камня, загрязненной металлами. Некоторые актиномицеты способны осаждать такие металлы, как медь, железо, цинк, кадмий, серебро [28].

Фотоавтотрофные организмы, например, микроскопические зеленые водоросли и цианобактерии, часто рассматриваются в качестве пионеров заселения горных пород на открытом воздухе, поскольку они не зависят от наличия органического вещества в субстрате [47]. Водоросли способны активно выделять во внешнюю среду различные продукты ассимиляции, включая аминокислоты, сахара, ростовые вещества, антибиотики. Эти вещества часто служат источником питания для хемоорганотрофных бактерий и грибов, а также могут оказывать заметное влияние на субстрат. Водоросли способны формировать биопленки (чаще зеленого цвета). Среди водорослей на поверхности гранита доминируют представители отдела *Chlorophyta* (Зеленые водоросли) [31].

Микроскопические грибы (микромикеты) – гетеротрофные организмы, которые используют различные органические вещества из субстрата или из внешней среды в качестве источников энергии для роста и развития. Источником питания для грибов могут служить метаболиты или остатки водорослей, лишайников, бактерий. Деструктивная активность микромикетов обусловлена химическим и механическим (физическим) воздействием на субстрат [20, 42]. Основными повреждающими факторами в случае роста микромикетов на поверхности гранита являются выделение в процессе жизнедеятельности агрессивных метаболитов (прежде всего, органических кислот и ферментов), а также способность к механическому проникновению в толщу субстрата по микротрещинам [46]. На горных породах наиболее часто встречаются почвенные грибы из родов *Penicillium*, *Aspergillus*, *Cladosporium* и *Fusarium*. По мнению ряда авторов, именно эти грибы являются наиболее вредоносной группой организмов, поселя-

² ВСН 20-01-2006. Защита Строительных конструкций, зданий и сооружений от агрессивных химических и биологических воздействий окружающей среды. – СПб. : Правительство Санкт-Петербурга, 2006. – 50 с.

ющихся на фасадах зданий в городской среде [32]. Они способны утилизировать большой спектр питательных веществ. Даже следовые количества органики могут стимулировать их рост и использоваться в качестве источника энергии.

Визуально воздействие грибов на породу может проявиться как в разрушении камня, так и в образовании черных пятен на поверхности субстрата. Грибные гифы обнаруживаются на глубине нескольких миллиметров от поверхности камня. Грибы внутри трещин находятся в комплексе с биоминеральными образованиями оксалатов кальция и кальцита. Подобная биоминеральная прослойка создает внутреннее давление и ведет к отслоению породы [19].

Перечисленные выше микроорганизмы формируют микробные сообщества, которые часто покрывают гранит как в естественных обнажениях, так и в городской среде. Микробное поражение каменистого материала углубляет и ускоряет процесс выветривания, что выражается в осыпании поверхностного слоя камня, формировании углублений (неоднородной поверхности) или поверхностных отложений (корок).

Условия окружающей среды чаще всего являются определяющими для освоения каменистого субстрата микроорганизмами [40]. Во многих случаях состав микробных сообществ определяется веществами, оседающими из атмосферы или попадающими на поверхность камня другими путями. Основными источниками поступления таких веществ могут выступать дождевая и грунтовая вода, почва и атмосфера, окружающая биота. Внешние условия определяют накопление на поверхности и в толще горных пород органических веществ различной химической природы: целлюлозы, пектина, крахмала, протеинов, спиртов, жиров, альдегидов и др. Все они могут быть утилизированы организмами гетеротрофного блока микробного сообщества, формирующегося на поверхности камня. В промышленно загрязненных зонах на поверхности гранита в результате гравитационных сил и выпадения осадков в повышенных количествах оседают соли тяжелых металлов, алифатические и ароматические углеводороды, соединения серы, фосфора, хлора, азота, углерода и других элементов. С одной стороны, оседающие вещества могут служить источниками питания для гетеротрофных организмов в городской среде. С другой стороны, токсические компоненты осадков способны ингибировать развитие поверхностной микробиоты [39].

Важно отметить, что микроорганизмы обычно присутствуют на поверхности камня в виде сложных биопленок. Биопленки – это сообщества микроорганизмов, прикрепленных к субстрату. Они состоят из представителей одного или разных видов микробов. Клетки микроорганизмов в биопленке погружены в органический матрикс микробного происхождения, который представлен полимерными веществами: полисахаридами, липополисахаридами, протеинами, гликопротеинами, липидами, гликолипидами, жирными кислотами и ферментами. Он выполняет интегрирующую функцию, а также способствует адгезии – прикреплению к субстрату. Продукты жизнедеятельности микроорганизмов (слизи и другие внеклеточные полимерные вещества, мертвые остатки клеток и талломов) могут склеиваться вместе с минеральными частицами. При этом формируется своеобразный «биоминеральный» поверхностный слой.

Размеры и структура таких пленок во многом определяются свойствами субстрата, а также совокупностью внешних факторов [35].

Появлению биопленок на граните способствует аккумуляция загрязнений на поверхности субстрата. Развитие биопленки может приводить к изменению гидротермических характеристик материала [22, 45, 47]. Изменение пористости сопровождается нарушением циркуляции влаги в толще материала. Экзополимеры вызывают задержку воды в порах, увеличение давления. Биопленки уменьшают испарение с поверхности камня.

Образование биопленок начинается с изменения цвета поверхности субстрата, обусловленного накоплением органических пигментов (хлорофилла, меланинов, каротиноидов и других). Чаще всего речь идет о частично минерализованном хлорофилле цианобактериального происхождения или пигментах зеленых водорослей. Они дополняются окрашенными оксидами железа и марганца, формирующимися под действием грибов. Окрашенные первичные биопленки можно подразделить на: темноокрашенные, за счет присутствия меланинов, меланоидов, продуктов деградации хлорофилла, железистых и марганцевых минералов; зеленые и зеленоватые, за счет фотосинтетических пигментов водорослей и цианобактерий; желто-оранжево-коричневые (каротины, каротиноиды, продукты распада хлорофилла, такие как фикобилипротеины); ярко-оранжевые, розовые и красноватые, обусловленные наличием пигментов хемоорганотрофных (галофильных) бактерий, а также продуктов деградации цианобактерий и водорослей, обогащенных железом [45]. Формирование первичных биопленок можно рассматривать как начальное биофизическое воздействие на поверхность гранита.

Изменчивость микробных биопленок на гранитной поверхности выше на зданиях в городской среде, чем на естественных обнажениях [3]. Это может быть связано с повышенной чувствительностью и адаптационной способностью организмов к изменчивым условиям городской среды. Микробные пленки сложного состава – один из основных типов биообращений в городской среде. Состав и структура этих биопленок могут быть использованы в целях биоиндикации состояния экосистем.

Отдельно стоит рассмотреть лишайники как группу живых организмов, способных оказывать химическое и физическое воздействие на гранит. Лишайники, представляющие собой симбиоз двух организмов – гриба и водоросли, прекрасно адаптированы к жизни на каменистых субстратах. Они активно развиваются на карбонатных и силикатных породах, бетоне, черепице и других материалах, способствуют аккумуляции влаги и органического вещества в поверхностном слое камня [23]. При первоначальном заселении каменистых субстратов лишайниками используются выветренные участки, границы зерен и мельчайшие трещинки в горной породе, в которые легче могут проникнуть грибные гифы. В результате проникновения гиф в камень поверхностная вода может достигнуть значительной глубины. Среди лишайников, развивающихся на каменистом субстрате, выделяются эпилиты (живут на поверхности субстрата) и эндолиты (внедряются в каменистый субстрат). Некоторые авторы считают, что основное воздействие лишайни-

ков на камень – физическое [21]. Однако следует отметить, что выветривание гранита под воздействием лишайника представляет собой комплексный физико-химический процесс. Лишайники выделяют органические кислоты с хелатирующей активностью, которые могут растворять минералы и образовывать комплексы с катионами металлов. Наиболее активной среди них является щавелевая кислота. Метаболиты лишайников вызывают изменения в поверхностном слое камня непосредственно под таллом лишайника. В результате высвобождаются основные химические элементы породы (Al, Mg, Mn, Zn, Si, Ca, K, Fe) и происходит аккумуляция некоторых из них в теле самого лишайника [18]. Высвобождение элементов породы зависит, прежде всего, от чувствительности минералов к выветриванию. В граните кальций и натрий из плагиоклаза легко высвобождается из минерала, а калий высвобождается в меньшей степени, поскольку встречается в более прочных минералах – калиевом полевоом шпате и мусковите [41]. При отмирании лишайники оставляют признаки точечной коррозии из-за включения минеральных фрагментов в таллом.

Петрографическое и электронно-микроскопическое исследования показывают, что гифы способны проникать в камень через структурные неоднородности (межкристаллическое пространство) камня, поры и по плоскостям спайности кристаллов. Глубина проникновения может превышать 4 мм. Рост гиф проявляется в разных направлениях. Проникновение гиф вызывает дезагрегацию, разрушение зерен и включение зерен в таллом. Слюда разрушается до мелких кристаллов, а кварц и полевые шпаты – до более крупных зерен [21]. На граните гифы эндолитных лишайников могут проникать внутрь камня в большей степени именно в участках, занятых пластинками слюды, а дальше продвигаются уже благодаря химическому разрушению породы. Гифы довольно быстро разрушают слоистые кристаллы слюды. Здесь они разветвляются и отодвигают пластинки слюды одну от другой. Постепенно разрастаясь и разветвляясь, гифы образуют между пластинками грибную плектенхиму – ложную ткань грибов, образованную сплетением гиф. Затем в эту плектенхиму проникают и клетки водорослей, которые размножаются, обвиваются гифами и все больше раздвигают отдельные листочки слюды. Таким образом, в граните слюда наиболее подвержена воздействию как физическому (проникновение гиф), так и химическому (воздействие органических кислот) [24].

Разрушая твердые горные породы, превращая их в зернистую массу, эндолитные лишайники подготавливают поверхность камня для поселения других организмов: листоватых и кустистых лишайников, мхов, семенных растений, а также они могут принимать участие в образовании сложных биопленок.

Мхи и семенные растения, колонизирующие камень в городской среде

Высшие растения нередко развиваются на каменистых субстратах в условиях городской среды. Примером тому могут служить заселенные мхами и травянистыми растениями цоколи исторических и современных зданий, скульптурные памятники. Известно, что поселение растений на каменистом субстрате приводит к его разрушению [36]. Причем от этого страдают памятники как из карбонатных, так

и силикатных пород. Структура гранита, наличие каверн и трещин часто служит дополнительным фактором биологической колонизации. Появление мхов, травянистых и даже древесных растений чаще всего наблюдается в местах заметной деструкции камня. В образующихся полостях и трещинах накапливается органическое вещество и постоянно присутствует влага, что создает благоприятные условия для развития растений. Кроме того, местом поселения спорных и семенных растений могут служить крупные пространства между отдельными блоками камня. Деструктивный эффект выражается как в непосредственном физическом воздействии растений на камень, так и в создании условий для развития агрессивного микробного сообщества.

В целом, все типы выветривания тесно взаимосвязаны и взаимообусловлены. Так, при физическом выветривании происходит механическая дезинтеграция гранита и слагающих его минералов, что создает благоприятные условия для химических и биологических процессов. В условиях городской среды деструкция камня усиливается под воздействием антропогенного фактора.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов изучения были выбраны граниты с различными структурно-текстурными свойствами и рассмотрены процессы выветривания пород в постройках разного возраста от XVI в. до современных, что позволяет проследить процессы разрушения камня за прошедший период времени. Объектами наблюдений явились гранитные набережные Петербурга, мостовые, здания, мосты и др. В период натуральных наблюдений были обследованы граниты рапакиви г. Выборга (постройки XIV в.), Санкт-Петербурга (Петропавловская крепость, набережные исторического центра, середина XVIII в.) и объекты, облицованные в советский период. Обследованы набережные следующих водотоков центральной части Санкт-Петербурга: канала Грибоедова, Ново-Адмиралтейского и Крюкова каналов, рек Мойки, Фонтанки, Карповки, Смоленки, а также реки Невы (Адмиралтейская, Английская, Университетская набережные, а также набережные Робеспьера и Лейтенанта Шмидта). В изучение были включены памятники Музейных некрополей Александрово-Невской Лавры, а также фасады исторических зданий, облицованных гранитом. В сравнительных целях были обследованы аналогичные объекты в городе Выборге, а также гранитные обнажения в местах добычи гранитного камня на Карельском перешейке и в Финляндии.

Несомненное значение при выборе объектов наблюдений имеют свойства и состояние породы, что было показано на примере сравнительного исследования биообрастаний гранита рапакиви и кузнеченского гранита в Санкт-Петербурге и Выборге [9, 10]. При этом необходимо учитывать и историю конкретного объекта. Для памятника или сооружения из гранита это могут быть год создания, год реставрации, место добычи камня, используемого при создании объекта.

Выборгский массив гранитов рапакиви расположен на севере Карельского перешейка, а также его значительная часть находится на территории Фин-

ляндии. Среди пород массива различные исследователи выделяют четыре интрузивных фазы, среди которых наиболее широко использовались в строительстве амфибол-биотитовые и биотитовые овоидные средне- и крупнозернистые граниты. Они называются при наличии овоидов с плагиоклазовой каймой – выборгитами, без плагиоклазовой каймы – питерлитами. Цвет породы розовый, красно-розовый, с переходами до серого. В минеральном составе микроклин составляет 40–60%, плагиоклаз – 15–20, кварц – 25–35, биотит – до 5, роговая обманка – около 1%. Объемная масса пород 2,45–2,84 г/см³, пористость – 0,4–4,1%, водонасыщение – не более 1%.

Другой тип гранита, использованный при строительстве городов, так называемый кузнеченский гранит, который добывался и добывается у пос. Кузнечное рядом с г. Приозерском. Граниты – розовые, порфирированные, крупнозернистые. На фоне темной мелкозернистой массы выделяются крупные прямоугольные вкрапленники микроклина. Минеральный состав гранитов (в %): микроклин – 40–60, плагиоклаз – 15–25, кварц – 30–35, биотит – 5–7. В качестве аксессуарных присутствуют мелкий или крупнозернистый гранат, апатит, циркон, рудные минералы. Объемная масса гранитов 2,60–2,62 г/см³, водопоглощение – 0,07–0,13%. Кузнеченский гранит поступал для облицовки архитектурных сооружений в после-революционный период (после 1920-х гг.).

Характерной особенностью разрабатываемых гранитных месторождений конца XVIII и первой половины XIX в. являлось расположение их по бережьям Финского залива и Ладожского озера в связи с тем, что водный транспорт был в то время единственным и решающим для таких массовых грузов, как камень. В начале XX в. после проведения железных дорог граниты начали разрабатываться вблизи города Каменногорска (Антреа) и пос. Возрождение (Кавантсаари).

Районы прошлой и современной добычи гранита были обследованы нами в 2011–2013 гг., что позволило собрать необходимый материал для сравнительного исследования процессов деструкции различных типов данной породы. Для получения максимально объективной картины биологической деструкции гранита в городской среде обращали особое внимание на условия экспонирования объекта (освещенность или затененность, влажность и температурный режим, близость других объектов, способных оказывать свое воздействие на свойства материала, место в антропогенном ландшафте и др.). Не менее важной может оказаться информация об экологическом состоянии данной территории, климатических условиях региона. Макро- и микроклиматические условия являются определяющими для развития биообрастаний, формирования литобионтных сообществ на поверхности гранита. Их состав и структура могут служить своеобразным отражением условий окружающей среды, которые складываются в конкретном местообитании.

Главное внимание при выявлении повреждений гранита уделяли изменению цвета и структуры поверхностного слоя камня, различным формам обрастаний и новообразований. При описании характера повреждений фиксировали налеты и пятна различного цвета, отмечали наличие трещин, отслаиваний, углублений, сколов, оценивали степень разрушения

поверхностного слоя камня. При характеристике биообрастаний гранита учитывались цвет биопленок, обилие биопленок, их толщина, плотность, приуроченность к определенным минералам, трещинам или выветренным фрагментам камня (избирательное биообрастание). Отбор образцов производили с наиболее типичных участков поврежденного субстрата. Оценивалось биообрастание в зависимости от рельефа поверхности. Визуально (затем подтверждается в лабораторных условиях) определялся тип биопленки в зависимости от доминирующих видов: биопленки с доминированием водорослей, цианобактерий, микромицетов и других организмов. При оценке макрообрастаний гранита фиксировали присутствие лишайников, мхов и семенных растений; обращали внимание на их приуроченность к определенным компонентам породы, а также структурным пространствам на граните. Оценивали общее пространственное распределение биоповреждений на объекте. Обязательным элементом натурного обследования является максимально подробное описание видимых признаков повреждений, а также фотосъемка (документирование). В ходе фотофиксации повреждений гранита нами было сделано более 2000 фотографий.

Пробы можно условно разделить на 2 группы: образцы самих разрушающихся материалов и пробы, отобранные неповреждающими методами с поверхности изучаемого объекта. В тех случаях, когда имеются значительные нарушения целостности поврежденной поверхности, происходит фрагментация, отслаивание и осыпание каменистого материала, отбор образцов производили в специальные стерильные емкости. Кроме того, были сделаны соскобы с поврежденных (колониализированных) участков поверхности материала в стерильные емкости или непосредственно на питательную среду в чашки Петри. К неповреждающим методам отбора проб относится способ отпечатка с поверхности субстрата на питательную среду (метод бакпечаток), а также взятие мазка с поверхности памятника с помощью ватного тампона, который сразу помещали в стерильную чашку Петри с последующим переносом на питательную среду.

Отбор проб макрообрастаний (лишайников, мхов и сосудистых растений) проводили с соблюдением правил сбора гербарного материала. Гербарные сборы хранятся в Гербарии РГПУ им. А.И. Герцена. Для выяснения возможных путей распространения и накопления деструктивных микроорганизмов дополнительно отбирали пробы почвы на границе с обследуемым объектом. Пробы первичной почвы отбирали из-под дерновин мхов, развивающихся в местах деструкции гранита. Они были использованы для проведения геохимического исследования. Всего было отобрано более 1000 проб.

Материал для минералого-геохимических исследований – это отколы, выпавшие из сооружений. Из кусочков камня выпиливалась разрушенная корка для сравнения с внутренней неизменной частью. В мировой практике при опробовании построек различных исторических периодов используется метод выбуривания керн диаметром 2 см и длиной 10 см с последующим «залечиванием» отверстий.

В процессе камеральной обработки проб был использован широкий спектр современных методов изучения.

Для исследования образцов гранита с признаками *биологических повреждений* в лабораторных условиях использовали комплекс аналитических методов, позволяющих оценить характер повреждений поверхности камня, степень биологической колонизации породы, а также особенности взаимоотношений биодеструкторов с каменным материалом. При этом использовались методы, применяемые в минералогии, петрографии, геохимии, микробиологии, микологии, альгологии, лишенологии, а также материаловедении.

При первичном изучении образцов поврежденного гранита, прежде всего, обращали внимание на структуру самого гранита, наличие микротрещин, углублений и других неровностей поверхности, которые могут служить убежищем для микроорганизмов и свидетельствовать о состоянии поверхностного слоя камня. Увеличения, получаемые при использовании обычной бинокулярной лупы, позволяют определять встречаемость биологических объектов (грибов, водорослей и лишайников), а также оценивать локализацию литобионтных организмов и степень дезинтеграции поверхностного слоя камня. Первичный просмотр поврежденного гранита дает возможность выбрать наиболее адекватный метод изоляции микроорганизмов из анализируемого образца. Например, когда микроскопические грибы (микромикеты) концентрируются в микротрещинах и их изоляция с поверхности камня существенно затруднена, предварительно активировали микромикеты, поместив образец или его фрагмент во влажную камеру в стерильных условиях на 1–2 недели. После формирования отчетливых гифальных структур (гриб «выходит» из микротрещин на поверхность породы) переносили их (под бинокуляром) стерильной инъекционной иглой на питательную среду. Этим же путем изолировали микроколониальные грибы. В ходе первичного просмотра образцов гранита целесообразно выделять участки для последующего исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) применялся в целях изучения особенностей распределения микроорганизмов в поверхностном слое камня, выявления основных зон локализации колоний и путей проникновения деструкторов в толщу субстрата. Этот метод позволяет также охарактеризовать взаимоотношения литобионтных организмов между собой в процессе колонизации гранита, проанализировать динамику заселения камня в зависимости от его свойств и внешних условий, а также определить способность микроорганизмов вызывать разрушение каменного субстрата. Высокие увеличения и хорошее разрешение, достигаемые при использовании сканирующего электронного микроскопа, делают возможным изучение биологических объектов прямо на поверхности разрушающегося гранита. Образцы поврежденного камня размером (0,5–1,0 см) × (0,5–1,0 см), отбирившиеся для СЭМ-анализа, первоначально исследовали под бинокуляром. Критерием отбора служило наличие структур микроорганизмов на поверхности камня, а также данные о возможной локализации микромикетов в микроразнообразиях (неоднородные участки, микротрещины, углубления) каменного субстрата. В ряде случаев (при длительном хранении материала) образцы выдерживали во влажной камере с целью активизации

развития микромикетов, после чего материал фиксировали по следующей методике:

- фиксация образцов 4%-ным глютаральдегидом в 0,1М буферном растворе в течение 2 часов;
- отмывание после фиксации в 0,1М буферном растворе в течение 1,5 часа;
- обезвоживание с помощью проводки по этаноловой серии;
- высушивание до критической точки;
- монтаж образцов на столиках для сканирующего электронного микроскопа с помощью специального клея;
- напыление золотом поверхности образцов.

Материал просматривали в сканирующем электронном микроскопе в диапазоне увеличений от 100^х до 10000^х. Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) выполняли на базе Института геологии и геохронологии докембрия РАН в ресурсном центре микроскопии и микроанализа ИГГД РАН на приборе Quanta 200 3D (аналитик О.Л. Галанкина), а также в ресурсном центре «Развитие молекулярных и клеточных технологий» СПбГУ на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA 3 LMU.

Методы выделения микроорганизмов из образцов поврежденного гранита

Для выявления и идентификации микроорганизмов в биопленках на поверхности гранита использовали традиционные методы микологии и микробиологии. При проведении бактериологического исследования выделения микроорганизмов осуществляли на агаризованные (твердые) питательные среды: ГМФ – гидролизат мяса ферментативный для выявления широкого спектра гетеротрофных бактерий и определения общего микробного числа, среду Александра с песком (для выделения силикатных бактерий), картофельно-аммиачный агар (для выделения актиномицетов). Кроме того, использовали жидкие питательные среды для выделения хемолитотрофных бактерий. Количественный учет бактерий проводили с использованием метода разведений [14].

Для первичной изоляции, поддержания в культуре и идентификации микромикетов использовали следующие питательные среды: среду Чапека-Докса классическую и в различных модификациях (по содержанию глюкозы и некоторых солей), агаризованный овсяный отвар с добавлением глюкозы, агар Сабуро, картофельно-глюкозный агар, сусло-агар.

Способы выделения грибов в культуру из образцов поврежденного гранита:

- рассев крошек и мелких фрагментов субстрата на поверхность питательной среды;
- метод смыва с поверхности субстрата, последующего разведения полученной суспензии и посева на питательную среду;
- метод селективной изоляции грибов с поверхности субстрата на питательную среду с помощью инъекционной иглы.

Сочетание различных приемов изоляции микромикетов и использование набора питательных сред, перечисленных выше, позволяет максимально полно и объективно оценить видовое разнообразие микромикетов на каменном субстрате [4]. При этом обнаруживаются виды, различающиеся по скорости роста, отношению к источникам питания, стратегии развития.

Идентификация биодеструкторов гранита

Идентификация микроорганизмов, повреждающих гранит, проводится после их выделения в чистую культуру. Продолжительность культивирования различных микроорганизмов, предшествующая их диагностике, существенно варьировала. Она зависела от скорости развития микроорганизмов в культуре и сроков формирования характерных таксономических признаков, используемых для определения видов. Например, при идентификации микромицетов получаемые культуры инкубировали в термостате в течение 2–3 недель при температуре 25 °С до получения спороношения, после чего изучали колонии с использованием световой микроскопии. Видовую принадлежность большинства полученных изолятов определяли при наличии выраженного спороношения с использованием отечественных и зарубежных определителей.

Образцы гранита анализировали на лабораторной базе Санкт-Петербургского государственного университета. Лишайники идентифицировали по общепринятым методикам на кафедре ботаники СПбГУ под руководством Д.Е. Гимельбранта, а мхи были определены в Ботаническом институте РАН под руководством Л.Е. Курбатовой.

Методы исследования литобионтных систем

Для получения максимально полной характеристики литобионтной системы необходимо применение взаимодополняющих методов, позволяющих не только оценивать развитие живых организмов на граните, но и определять изменения, происходящие в поверхностном слое камня.

Петрографический анализ применяли для описания микроструктуры породы, особенностей распределения минералов и степени выветренности породы. В шлифах породы часто хорошо заметны зоны локализации литобионтных организмов, места накопления органического вещества. Кроме того, этим методом удается оценить глубину проникновения деструкторов в толщу породы по микротрещинам и структурным пространствам поверхностного слоя камня. Шлифы изучали в световом микроскопе при увеличениях от 3^x до 600^x.

Химический анализ состава гранита и поверхностной корки (макро- и микроэлементный состав) проводили в химико-аналитической лаборатории Всероссийского научно-исследовательского геологического института (ВСЕГЕИ) и Геологической службы Финляндии. Для оценки степени химического выветривания гранита корка и относительно неизменный гранит проанализированы на содержание петрогенных оксидов и микроэлементный состав. Из эталонной выборки в центре Петербурга были отобраны пары проб (гранит-корка), которые имеют наиболее видимые изменения поверхности.

Для определения макросостава гранитов и поверхностной корки использовали рентгено-спектральный силикатный анализ. Содержание микроэлементов определяли с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) в сертифицированной лаборатории ВСЕГЕИ. Образцы анализировали на приборе «ELAN-6100 DRC» с использованием компьютерной программы обработки данных «TOTALQUANT».

Изучению поровых растворов пород уделяется большое внимание ввиду того, что по своему составу

и свойствам они отличаются от других типов вод большей концентрированностью, обогащенностью микроэлементами и меньшей минерализованностью [5, 6]. П.А. Удодовым с соавторами показано, что поровые воды содержат гигантское количество микробов – до 10⁸ в 1 мл раствора, которые принимают активное участие в биокосных взаимодействиях [16].

Для изучения химического разрушения гранита изучали подвижные формы химических элементов (в неизменном граните и корке) в водных вытяжках методом анализа нанофракций [8].

Нанофракция (НФ) – фракция с размером частиц менее 1000 нм, заключена в поровом и межзерновом пространстве породы, в которой химические элементы находятся в ионной, молекулярной и коллоидной формах. Извлекаемое водой вещество рассматривается как самостоятельная фракция, имеющая вес (весовую долю), определенный размер частиц и свойства. В коллоидной химии 1 мкм является условной границей коллоидного состояния, выше которого вещество выделяется в отдельную твердую фазу [17].

Ввиду того, что кристаллические породы обладают небольшим поровым пространством, доля НФ в них значительно ниже. Поверхностная корка является более рыхлым и пористым образованием и объем пор может достигать 5% по объему. Полный анализ пробы и анализ водной вытяжки (нанофракции) выполнялся методом масс-спектропии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) в химической лаборатории ВСЕГЕИ. Анализ растворов проводился на приборе «ELAN-6100 DRC» фирмы PERKIN ELMER.

Моделирование биологических процессов

Одним из наиболее эффективных инструментов исследования биологических процессов, происходящих на твердых природных субстратах, является их моделирование в экспериментальных условиях. Для того чтобы создать экспериментальную модель деструкции гранита микроорганизмами, необходимо хорошо представлять себе основные этапы и факторы колонизации каменного субстрата. Мы попытались создать структурную модель этого процесса, в которой были бы учтены наиболее существенные факторы, определяющие последовательную биологическую колонизацию субстрата. В качестве основных тест-объектов использовали микромицеты и бактерии. Важнейшими звеньями модели являются: наличие (накопление) потенциала инокулюма, перенос пропативных структур на каменный субстрат, начальный этап колонизации поверхности камня (адгезия, прорастание и др.) и, наконец, колонизация субстрата (поверхностный рост, проникновение в толщу материала, освоение структурных пространств – микрозон поверхностного слоя камня), что приводит к изменению свойств субстрата. Динамика освоения гранита определяется двумя блоками факторов (рис. 1). С левой стороны от основной оси отражены экологические и физиологические особенности поселенца, обеспечивающие его способность развиваться на камне. С правой стороны от центральной оси в модели представлен комплекс абиотических факторов, воздействие которых играет важнейшую роль на каждом из этапов колонизации субстрата. Представленная схема, на наш взгляд, достаточно объективно отражает те взаимосвязи

и процессы, которые определяют различные типы биологической колонизации гранита в городской среде. Она базируется на совокупности накопленных материалов (результатов наших исследований и литературных данных). Экспериментально воспроизвести эту модель в лабораторных условиях в полном объеме вряд ли возможно. Однако лабораторные эксперименты позволяют проанализировать отдельные блоки модели.

Для искусственного заселения (инокуляции) фрагментов гранита были использованы как культуры отдельных видов, так и сочетания микроорганизмов (микровицеты и бактерии), которые отмечали ранее в естественных условиях. Выбор тест-культур основывался на имеющихся данных по встречаемости микроорганизмов на поверхности разрушающегося камня. Стерильные блоки гранита (1,5–2,0 × 1,5–2,0 см) инокулировали суспензией спор, клеток или клеточных кластеров.

При этом концентрация суспензии для каждого вида была рассчитана отдельно. На поверхность образца наносили по одной капле суспензии (0,02 мл). Минимальное количество жидкой среды Чапека-Докса с 0,5%-ным содержанием глюкозы вносили на поверхность камня в момент инокуляции. В дальнейшем питательный раствор не добавляли, а периодически (с интервалом в 1–2 недели) увлажняли инокулированные образцы. Продолжительность наблюдений за ростом и развитием микроорганизмов различалась по вариантам опыта и зависела от скорости колонизации субстрата. Например, период наблюдений за колонизацией гранита бактериями рода *Bacillus* составил 45 суток. По окончании опытов поверхность колонизированных фрагментов гранита изучали в сканирующем электронном микроскопе.

На основании опыта применения различных методов исследований биологических повреждений гранита и с учетом необходимости комплексного



Рис. 1. Схема последовательной колонизации каменного субстрата микровицетами



Рис. 2. Основные этапы анализа биообрастаний гранита

подхода к оценке биодеструкции гранитного камня в городских условиях нами предложена последовательность анализа биообрастаний гранита, включающая ряд этапов (рис. 2). Представленная схема объединяет методические подходы к натурным обследованиям, сбору полевого материала, его камеральной обработке, а также постановке модельных экспериментов. Анализ взаимосвязанных биологических и физико-химических процессов деструкции гранита позволит получить объективную картину процессов трансформации этой породы под влиянием факторов окружающей среды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что в условиях городской среды процессы разрушения природного камня принимают ускоренный характер и обусловлены комплексным воздействием на материал физических, химических и биологических факторов, которые тесно взаимосвязаны. Механическое и химическое выветривание создают благоприятную среду и обстановку для биологического разрушения, которое, в свою очередь, усиливает первые два вида выветривания.

На основе проведенных исследований выделены три группы разрушений: абиогенное (физическое и химическое), биогенное и антропогенное (рис. 3). Разработанная классификация может быть соотнесена с классификацией Фицнера [26]. Однако в ней не уделено достаточного внимания процессу биообрастания гранита.

Физическое выветривание представлено следующими типами: IA – Огрубление поверхности; IB – Впадины и углубления; IC – Отслаивание; ID – Трещины; IE – Сколы и утрата фрагментов (рис. 3).

Химическое выветривание относится к абиогенному типу выветривания и в нашей классификации имеет индекс IF. В классификации Фицнера такого типа выветривания отдельно не выделялось. Результат химического выветривания заметен в связи с изменением цвета камня, обусловленного, в первую очередь, разложением сульфидов и появлением гидроксидов железа.

Под действием воды, ветра, из-за перепада температур первоначально разрушаются механические

связи между частицами камня. Вода проникает по трещинам и микротрещинам в породу, создавая благоприятную среду для протекания химических реакций. Вредное химическое воздействие оказывают газы и вещества, находящиеся в воздухе и воде. При растворении двуокиси углерода в дождевой воде образуется угольная кислота, которая начинает кислотное выщелачивание породы.

Для оценки степени химического выветривания гранита корка и относительно неизменный гранит проанализированы на содержание петрогенных оксидов и микроэлементный состав. Из эталонной выборки в центре Петербурга были отобраны пары проб (гранит-корка), которые имеют наиболее видимые изменения поверхности (табл. 1).

Исследования показали, что корка обогащена кремнеземом, оксидом алюминия и натрия и обеднена калием и кальцием по сравнению с неизменным гранитом. Этот факт объясняется увеличением доли глинистых минералов в измененном граните, его распаду на минералы и выносу ветром глинистых частиц.

На основе данных о микроэлементном составе проб можно сделать вывод, что корка обеднена большинством химических элементов по сравнению с неизменным гранитом в 1,5–3 раза. Накопление в корке характерно для Sb, As, Pb, Cu, S, что можно объяснить влиянием городской среды.

Проведенные эксперименты по выделению нанофракции (НФ) гранита и корки показали, что ее количество составляет для гранита 0,05, а для корки 0,1 вес.%. Полный анализ нанофракций на породообразующие оксиды и микроэлементы показал, что они на 99 масс.% состоят из породообразующих компонентов, а на микроэлементы приходится около 1 масс.%. Для оценки доли подвижных элементов был рассчитан коэффициент накопления (*K*), как отношение содержания элемента в НФ к содержанию в пробе в целом. Этот коэффициент имеет наиболее высокие (от 12 до 60) значения для Mo, Sr, Zn, Sc, Sb, Ba, Au, для Ni, As, Li, U, W, Ag, Cd, Se, Pt его величина составляет 1,5–10 единиц. Многие элементы, такие как Y, редкоземельные, Zr, Nb, Cs, Hf, Ta, Pb, Bi, не характерны для НФ пород: они регистрируются при валовом анализе пород и для них величина коэффициента *K* менее 1.



Рис. 3. Классификация основных форм разрушения гранита в городской среде

Содержание химических элементов в неизменном граните, корке и их нанодробках (НФ), ppm

Элемент	Гранит	НФ _{гранит}	Корка	НФ _{корка}	Порог обнаружения
Ag	0,13	0,53	0,15	0,66	0,01
Cd	0,24	1,2	0,32	1,4	0,1
Mo	1,66	29	2,30	4,1	0,1
Sb	0,09	1,3	0,14	1,5	0,1
Se	3,19	12,5	3,88	18,4	0,3
U	7,37	39	6,49	30	0,1
W	1,79	4,1	2,06	10	0,2
As	11,72	75	14,83	71	0,1
Ba	119,52	1125	149,00	1507	3
Li	38,28	115	38,64	99	1
Sc	4,88	87	4,96	110	0,2
Sr	12,82	79	19,16	112	1
Zn	95,35	277	144,57	335	1

Антропогенное выветривание включает следующие типы:

ПА – Атмосферные грязевые наслоения; ПВ – Цементирование дефектов камня; ПС – Солевые натеки; ПИД – Натеки гидроксидов железа; ПЕ – Деформации; ПИФ – Вандализм (рис. 3).

Практически все виды антропогенного выветривания приводят к ускорению механического и химического разрушения. Натеки и поверхностные образования приводят к созданию среды, способствующей проникновению химических веществ в глубину породы; деформация плит приводит к ускорению в несколько раз процесса механического разрушения (сколы, потери фрагментов); нанесение различных надписей и знаков на поверхность камня портит эстетическую целостность объекта архитектуры. Возможными мерами борьбы могут быть – ровная и плотная установка тротуарных плит, регулярная чистка поверхностей, тщательная индивидуальная подборка цементирующих растворов и запрет (законодательный) на нанесение надписей красками.

Биогенное выветривание является одним из постоянно действующих факторов разрушения гранита. По сравнению с классификацией Фитцнера, биоплен-

ки и лишайниковые обрастания рассмотрены нами отдельно и с большей детальностью.

Классификация биообрастаний гранита отражена на рис. 4. В зеленых биопленках доминируют аэрофильные водоросли. Эти биопленки покрывают гранитные цоколи зданий, набережные, исторические памятники. На поверхности памятников некрополей чаще всего фиксировали биопленки зеленого цвета с доминированием водорослей из отдела *Chlorophyta* (рис. 5–8). На памятниках водоросли развиваются в углублениях поверхности (например, в выбитых надписях). Повышенная влажность и затененность создают оптимальные условия для колонизации поверхности гранита микроскопическими аэрофильными водорослями. Зеленые биопленки, покрывающие большую часть памятников некрополей, распределены на гранитах неравномерно. Максимальная концентрация водорослей (наиболее плотный зеленый поверхностный налет) зафиксирована в местах повышенного увлажнения (потеки дождевой воды). В таких местах часто формируются сплошные зеленые биопленки. Водоросли способны проявлять избирательность в отношении минералов, входящих в состав гранита. Так, прослеживается тенденция



Рис. 4. Классификация биообрастаний гранита в городской среде

распределения водорослей по включениям биотита и вокруг овоидов полевого шпата. Особенно хорошо это заметно на относительно чистой поверхности камня. Если же гранит несет значительные поверхностные загрязнения, то может сформироваться сплошная биопленка. Наиболее однородные биопленки с доминированием водорослей характерны

для серого сердобольского гранита. Нанесение граффити способствует развитию зеленых биопленок. Водоросли задерживают влагу, что ускоряет деструкцию гранита. Кроме того, их развитие способствует накоплению на поверхности гранита органического вещества, которое используется более агрессивными деструкторами, например, микромицетами.



Рис. 5. Обширная биопленка с доминированием водорослей на гранитных блоках



Рис. 6. Биопленка с доминированием водорослей на выветренном граните



Рис. 7. Избирательная колонизация рельефных участков (букв) на граните рапакиви



Рис. 8. Биопленка с доминированием водорослей в местах нанесения граффити

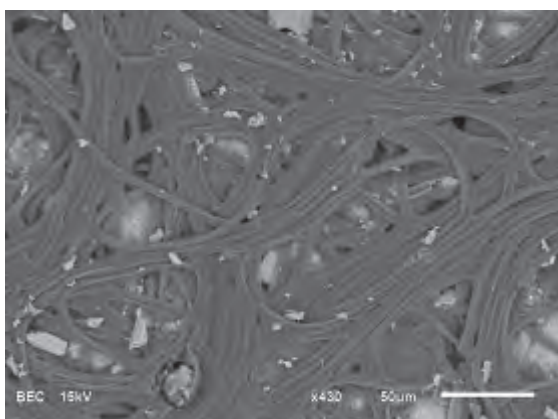


Рис. 9. Нити водорослей на поверхности гранита (СЭМ-изображение)

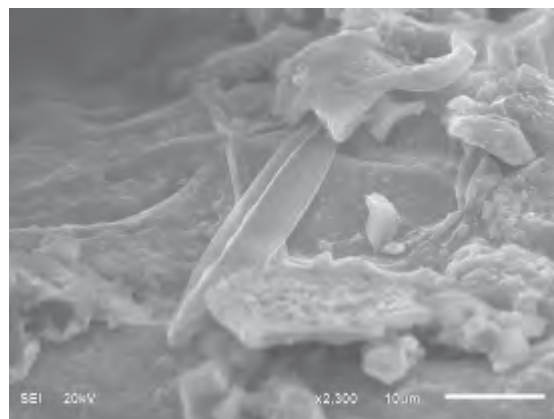


Рис. 10. Клетка диатомовой водоросли на граните (СЭМ-изображение)

СЭМ-исследования показывают, что на граните развиваются одноклеточные и многоклеточные (нитчатые) формы водорослей (рис. 9). Часто можно встретить клетки диатомовых водорослей (рис. 10), располагающиеся одиночно или в крупных скоплениях.

В биопленках серо-черного цвета широко представлены микроскопические грибы и бактерии. Такие биопленки часто формируются по направлению движения влаги, нередко покрывают обширную поверхность гранита в местах повышенного увлажнения (рис. 11). Во многих случаях в них преобладают темноокрашенные мицелиальные грибы, а также микроколониальные дрожжеподобные грибы черного цвета. В Санкт-Петербурге они развиваются на набережных, цоколях исторических зданий, поверхности памятников. Атмосферные загрязнения способствуют развитию темноокрашенных грибов. Численность микромицетов в таких биопленках может достигать 10000 колониобразующих единиц на 1 грамм образца.

Часто темные пленки связаны с развитием цианобактерий (рис. 12). Такие пленки можно наблюдать в местах постоянного повышенного увлажнения. Они были выявлены на многих зданиях в Выборге, на со-

оружиях Петропавловской крепости в Санкт-Петербурге. Цианобактерии выделяют слизь, которая защищает их от высыхания. В местах интенсивного развития цианобактерий создаются условия для развития и накопления сапротрофных бактерий. В составе микробного сообщества преобладали спорообразующие бактерии рода *Bacillus*.

СЭМ-исследование гранита, покрытого темными биопленками, показало, что черные микроколониальные дрожжеподобные грибы повсеместно занимают «микрзоны» в трещинах и углублениях в поверхностном слое горных пород (рис. 13, 14). Они способны проникать под отслаивающиеся чешуйки камня. Темноокрашенные грибы локализируются в пространствах вокруг кристаллов камня, а также в микротрещинах и углублениях породы.

В результате проведенного микологического исследования в образцах поврежденного гранита, а также в поверхностных биопленках на гранитных памятниках и сооружениях было выявлено 29 видов микроскопических грибов, а также стерильный светло- и темноокрашенный мицелий. К явным доминантам на гранитных набережных можно отнести темноокрашенные анаморфные грибы *Alternaria*



Рис. 11. Черные биопленки с доминированием грибов на поверхности гранита

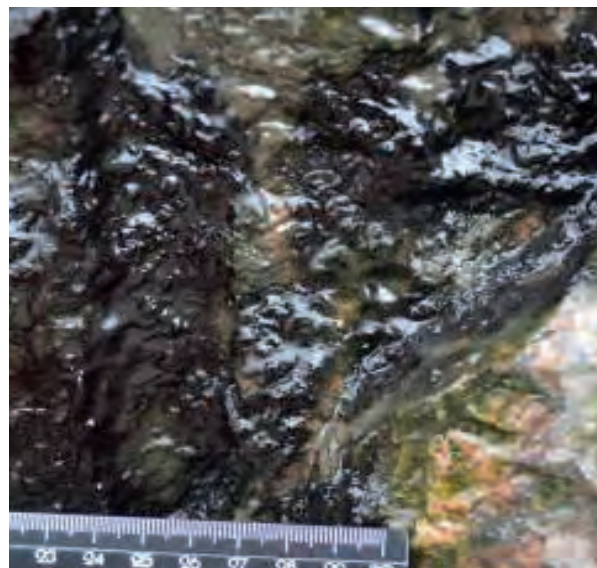


Рис. 12. Темные слизистые биопленки на граните (с доминированием цианобактерий)



Рис. 13. Короткие цепочки грибных клеток (короткие гифы) и микроколония на поверхности гранита (Петропавловская крепость, гранит рапакиви)

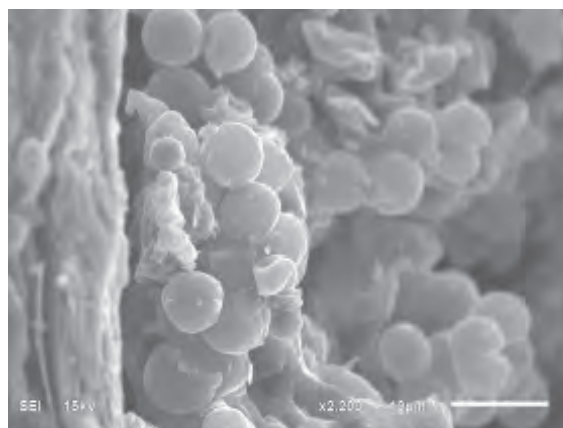


Рис. 14. Грибная микроколония на поверхности гранита (набережная лейтенанта Шмидта, гранит рапакиви)

alternata и *Cladosporium cladosporioides*. Они повсеместно встречались в биопленках на поверхности гранита, в местах деструкции камня, в первичной почве. Доля темноокрашенных микромицетов в представленном видовом списке превышает 30%. Среди микроколониальных темноокрашенных дрожжеподобных грибов преобладает *Coniosporium* sp. Его колонии встречаются повсеместно в микротрещинах и углублениях на поверхности гранита. Мицелиальные грибы часто аккумулируются в местах разрастания мхов, что усиливает деструкцию поверхностного слоя камня. Здесь доминируют виды родов *Penicillium* и *Fusarium*.

На загрязненных участках гранита наблюдается разрастание мицелия грибов и образование сплошных биопленок с доминированием микромицетов (рис. 15, 16). Интересно отметить, что колонизация гранита грибами и накипными лишайниками связана с особенностями структуры и минерального состава породы. Так, заселение кварца колониями грибов наблюдается, преимущественно, по микротрещинам. При колонизации слюды гифы микромицетов развиваются между пластинками данного минерала. Скопление микроколоний на полевоом шпате отмечено в зонах спайности кристаллов, где образуются своеобразные уступы, позволяющие грибам за-

крепиться на поверхности субстрата. Часто колонии формируются в зонах контакта различных минералов (рис. 17), где заметны неоднородности поверхностного слоя и наблюдается трещиноватость. Здесь же могут развиваться накипные лишайники, образующие апотеции в микротрещинах породы (рис. 18).

Нередко накипные и листоватые лишайники покрывают обширную поверхность гранита (рис. 19–22). Лишайники чаще приурочены к неровностям на поверхности гранита: выветренным участкам, выбоинам, трещинам и сколам, зачастую имеющим антропогенную природу.

Среди 10 видов лишайников, встреченных на набережных исторического центра Санкт-Петербурга (определение Д.Е. Гимельбрандта), 4 вида обнаружено на граните, 8 на связующем растворе и 2 непосредственно на почве. Выявленные виды представлены шестью родами: *Caloplaca*, *Candelariella*, *Lecanora* (2 вида), *Phaeophyscia* (2 вида), *Physcia* (2 вида), *Xanthoria* (2 вида). Наиболее встречаемым лишайником как на связующем растворе, так и на граните, является *Candelariella aurella* (Hoffm.) Zahlbr.

В биологической колонизации набережных участвуют споровые (мхи, хвощи, плауны, папоротники) и семенные растения (травянистые, кустарниковые

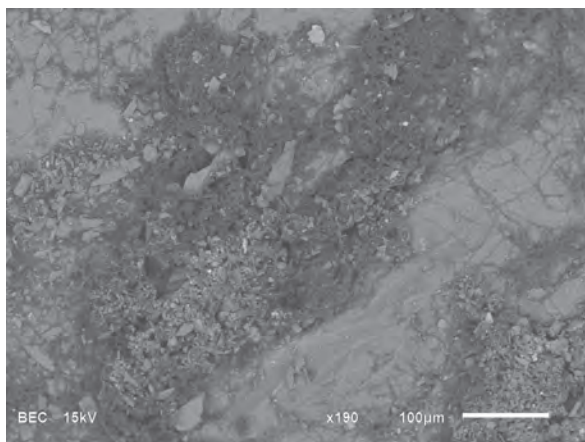


Рис. 15. Развитие биопленки с доминированием грибов в зоне разрушения поверхности гранита. Набережная канала Грибоедова

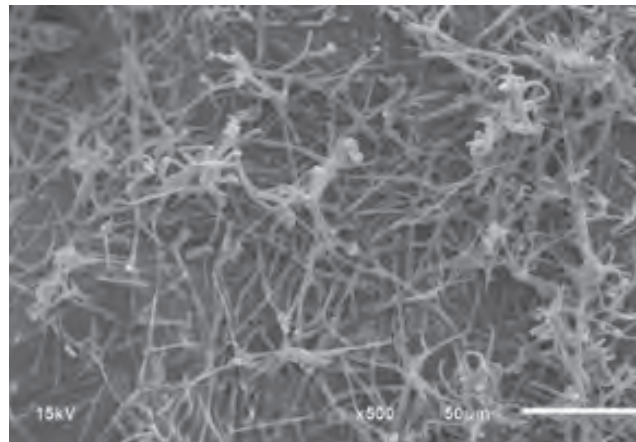


Рис. 16. Мицелий микромицетов на поверхности гранита. Сплошная биопленка. Набережная Робеспьера

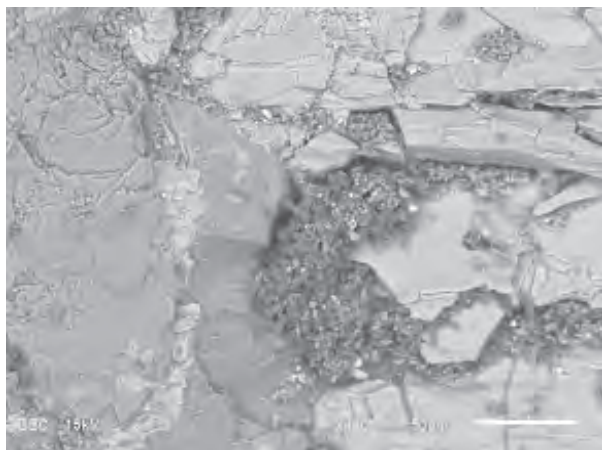


Рис. 17. Микроколония гриба в зоне контакта 2 минералов (полевого шпата и амфибола). Набережная Крюкова канала

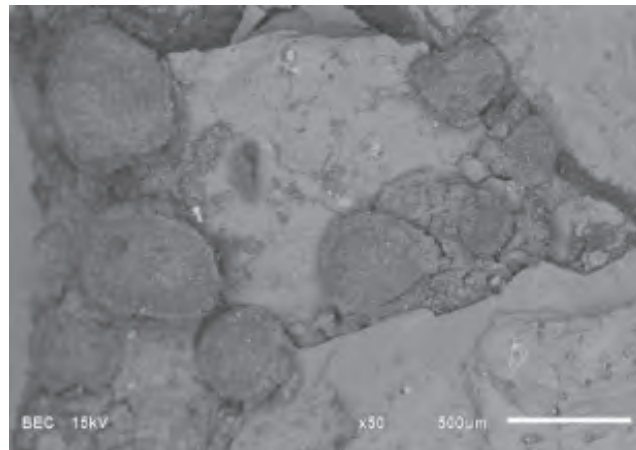


Рис. 18. Апотеции накипного лишайника в микротрещинах гранита. Набережная Робеспьера

и древесные). Для растений набережные являются особым местообитанием, изначально лишенным почвы и характеризующимся практически на всем своем протяжении резкой контрастностью условий: повышенным испарением воды и иссушающим действием ветра и солнца, резким перепадом температур в течение суток, прямым солнечным освещением. В пространствах между блоками гранита (щелевые экотопы) условия более стабильны, что позволяет закрепиться сосудистым растениям. Лимитирующим фактором для них является эдафический (почвенный). В условиях недостатка основных элементов питания здесь способны произрастать олиготрофы, а также виды, обладающие высокой пластичностью по отношению к почвенным условиям.

В результате проведенных исследований всего на гранитных набережных центральной части Санкт-Петербурга к настоящему моменту обнаружено и идентифицировано 115 видов растений, включая 107 видов высших сосудистых растений (97 из них определены до вида и 10 только до рода) и 8 видов мхов. Растения, в основном, приурочены к щелям между гранитными блоками. Кроме того, они повсеместно встречаются на выступающих частях набережных – бордюрах, тумбах и местах их стыков с чугунными решетками, высеченных орнаментах, фи-

гурных изображениях. Особенно активно заселяются элементы набережных, имеющие хозяйственное назначение: швартовочные кольца, знаки, регулирующие движение водного транспорта, сточные трубы, кабели. Наибольшее число видов наблюдается вблизи парков и скверов – потенциальных источников заноса семян и спор, а также около мостов. Как правило, видовое разнообразие выше на теневой стороне набережной.

Всего в список сосудистых растений набережных Санкт-Петербурга включены 6 семейств, имеющих на обследованной территории по 6 видов и более, 13 семейств, представленных здесь 2–5 видами, а также 8 семейств, из которых отмечено по одному виду. Почти все роды растений, встречающиеся на набережных, представлены только одним видом.

Повсеместно встречаются мхи 3 видов: *Ceratodon purpureus* (Hedw.) Brid., *Pohlia nutans* (Hedw.) Lindb., *Physcomitrium* sp. (определение Л.Е. Курбатовой), которые задерживают влагу и создают условия для постепенного разрушения гранитного камня (рис. 23–26). Под мхами можно наблюдать формирование тонкого слоя первичной почвы, в состав которой входят отмершие фрагменты самих мхов, частицы разрушающегося гранита, а также привнесенные из внешней среды частицы песка и пыли. На деструк-



Рис. 19. Обрастание гранита листоватым лишайником *Phaeophyscia orbicularis*

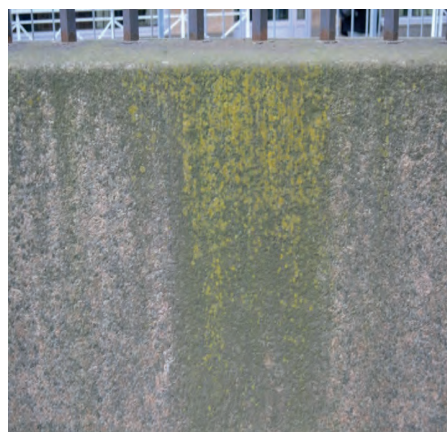


Рис. 20. Обрастание гранита накипным лишайником *Candelariella* sp.



Рис. 21. Обрастание гранита листоватым лишайником *Physcia caesia*



Рис. 22. Обрастания лишайниками *Phaeophyscia orbicularis*, *Hypogymnia physodes*, *Xanthoria parietina*

тивную роль мхов указывает присутствие в собранных образцах большого количества слюды и полевого шпата (компоненты гранита), аккумулирующихся в области ризоидов.

Для выяснения элементного состава мхов и расположенного под ними почвенного слоя был выбран вид, встречающийся практически повсеместно на всем протяжении набережных, – *Pohlia nutans* (Hedw.) Lindb. Данные, полученные в результате рентгенофлуоресцентного анализа, свидетельствуют о неоднородности распределения химических элементов. Например, содержание в образцах мха такого тяжелого металла, как цинк, варьирует от 58 ppm на Адмиралтейской набережной до 198 ppm на Крюковом канале; никеля – от 1,8 ppm на Адмиралтейской набережной до 5,7 ppm на канале Грибоедова. Такое неравномерное распределение химических элементов в растениях одного вида, произрастающих на однотипном граните, свидетельствует о влиянии на этот процесс внешних факторов: транспортные потоки, антропогенное загрязнение. Данные о содержании элементов в первичной почве также свидетельствуют о неравномерном их распределении (табл. 2). Содержание цинка меняется от 44,96 ppm на набережной реки Мойки до 1222,80 ppm на Крюковом канале; а содержание никеля варьирует от 8,67 ppm на канале Грибоедова до 82,47 ppm на Адмиралтейской набережной.

Значения коэффициента биологического поглощения (КБП) элементов были рассчитаны по формуле (1) и представлены в табл. 3.

$$\text{КБП} = C_{\text{раст}} / C_{\text{почв}} \quad (1),$$

где $C_{\text{раст}}$ – содержание металла в растении, ppm; $C_{\text{почв}}$ – содержание металла в первичной почве, ppm.

В большинстве случаев КБП для растений набережных составляет значения меньше единицы, что означает, что элементы только захватываются растениями, но не накапливаются в них. Исключение составляет образец мха, отобранный с набережной реки Мойки (напротив дома № 120), где зафиксировано накопление цинка (КБП = 2,7).

Среди выявленных видов растений к аборигенной группе относится 72%, а к адвентивной – 28%. Проведенный анализ соотношения жизненных форм показал, что преобладающими являются травянистые многолетние растения (50%) (рис. 27), хотя в пространствах между блоками гранита часто можно встретить и древесные растения (рис. 28). Растения на набережных могут произрастать как одиночно, так и образовывать сообщества. Наиболее часто встречаемыми являются сообщества *Polygonum aviculare* L. – *Lepidium ruderalis* L. – *Artemisia vulgaris* L. на кузнеченских гранитах, которыми облицованы набережные рек Карповки и Смоленки, и *Pohlia nutans* (Hedw.) Lindb. – *Poa pratensis* L. – *Salix caprea* L., встречающиеся на гранитах-рапакиви, которыми облицованы каналы Грибоедова, Крюков, Ново-Адмиралтейский, реки Мойка, Фонтанка и набережные Невы.

Проведенные исследования показали, что гранитные набережные в центральной части Санкт-Петербурга



Рис. 23. Мох *Pohlia nutans* на граните

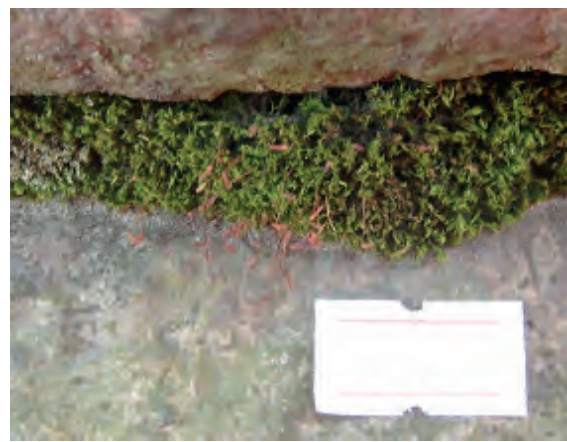


Рис. 24. Мох *Ceratodon purpureus* на граните



Рис. 25. Развитие мхов в месте стыка гранитных блоков



Рис. 26. Углубление на граните после удаления мхов

Содержание элементов в первичной почве

Местоположение	Элемент	Максимальное значение, ppm	Минимальное значение, ppm	Среднее значение, ppm	Стандартное отклонение
Крюков канал	Zn	1222,80	160,67	645,20	235,34
	Ni	62,74	17,00	33,47	12,27
	Cr	490,41	33,09	121,35	101,13
	V	226,95	23,91	118,09	47,95
Канал Грибоедова	Zn	1262,88	193,86	535,16	240,00
	Ni	54,39	8,67	32,27	10,24
	Cr	138,73	55,32	92,69	17,94
	V	197,97	45,79	129,18	44,13
Набережная реки Мойки	Zn	2240,74	44,96	677,62	487,51
	Ni	73,61	16,58	36,69	15,26
	Cr	299,09	54,39	101,56	49,82
	V	180,45	27,10	84,21	40,10
Адмиралтейская набережная	Zn	861,11	303,94	514,75	209,63
	Ni	82,47	30,25	44,52	18,02
	Cr	131,80	63,85	102,76	24,35
	V	199,21	36,86	131,13	66,28

Значения КБП для мха *Pohlia nutans*, встречающегося на набережных Санкт-Петербурга

Местоположение	Элемент	Максимальное значение	Минимальное значение	Среднее значение	Стандартное отклонение
Крюков канал	Zn	0,31	0,13	0,20	0,07
	Ni	0,12	0,06	0,09	0,03
	Cr	0,11	0,01	0,06	0,04
	V	0,06	0,01	0,03	0,02
Канал Грибоедова	Zn	0,46	0,17	0,28	0,13
	Ni	0,18	0,05	0,11	0,05
	Cr	0,14	0,05	0,08	0,05
	V	0,14	0,01	0,08	0,05
Набережная реки Мойки	Zn	2,7	0,12	0,13	0,02
	Ni	0,19	0,06	0,11	0,07
	Cr	0,25	0,01	0,10	0,13
	V	0,28	0,01	0,11	0,15
Адмиралтейская набережная	Zn	0,32	0,12	0,20	0,11
	Ni	0,08	0,05	0,06	0,02
	Cr	0,05	0,03	0,04	0,01
	V	0,03	0,01	0,02	0,01



Рис. 27. Травянистое многолетнее растение *Artemisia vulgaris* L. на граните



Рис. 28. Древесное растение *Sambucus racemosa* L. на граните

бурга подвергаются заметной биологической колонизации (макро- и микрообрастания), что способствует их постепенному разрушению. Развитие биообрастаний усиливает процессы физико-химического разрушения камня, обусловленные колебаниями температуры и влажности, а также воздействием солей, выносы которых хорошо заметны на вертикальных стенах набережных. В наибольшей степени разрушается гранит-рапакиви, заселение которого во многом связано с особенностями минерального состава и структуры породы. Продукты разрушения камня часто задерживаются в биопленках. При этом на поверхности гранита формируются своеобразные наслоения, состоящие из клеток живых организмов, продуктов разрушения гранита и оседающих атмосферных загрязнений.

В целом, разнообразие обрастаний горных пород в городской среде уступает аналогичным показателям в природных экосистемах (обнажениях, заброшенных карьерах и др.). При этом в городе особенно заметно доминирование наиболее адаптированных видов, которые составляют основу литобионтных сообществ. Строение этих сообществ может быть использовано в целях биоиндикации состояния городских экосистем.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта СПбГУ № 1.37.151.2014, а также Европейского Союза, правительств России и Финляндии (проект SE 424).

Литература

1. Булах А.Г. Каменное убранство Петербурга. Этюды о разном. – СПб. : Сударыня, 1999. – 135 с.
2. Булах А.Г., Борисов И.В., Гавриленко В.В., Панова Е.Г. Каменное убранство Петербурга. Книга путешествий. – СПб. : Сударыня, 2002. – 245 с.
3. Власов А.Д. Геоэкологические факторы разрушения гранита-рапакиви и особенности его биообрастания в нарушенных экосистемах // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. – 2012. – № 153 (2). – С. 39–46.
4. Власов Д.Ю., Богомолова Е.В., Зеленская М.С., Горбушина А.А. Обзор методов исследования грибов, повреждающих памятники архитектуры и искусства // Труды Биологического НИИ СПбГУ «Актуальные проблемы микологии». – № 47. – СПб. : СПбГУ, 2001. – С. 88–100.
5. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. – М. : Наука, 2004. – 677 с.
6. Крюков П.А. Горные, почвенные и иловые растворы. – Новосибирск : Наука, 1971. – 220 с.
7. Няникова Г.Г., Виноградов Е.Я. *Vacillus tilcigenosus* – перспективы использования. – СПб. : НИИХ СПбГУ, 2000. – 120 с.
8. Олейникова Г.А., Панова Е.Г. Геоинформационный ресурс анализа нанодисперсий горных пород // Литосфера. – 2011. – № 1. – С. 83–93.
9. Панова Е.Г., Власов Д.Ю., Лоудес Х. и др. Разрушение камня в условиях городской среды // Каменное убранство Северной Столицы. – СПб. : Копи-Р Групп, 2013. – С. 3–8.
10. Попова Т.А., Власов Д.Ю., Зеленская М.С., Панова Е.Г. Биообрастания гранитных набережных Санкт-Петербурга // Вестник СПбГУ. – Сер. 3, вып. 2. – 2014. – С. 30–40.
11. Раилкин А.И. Процессы колонизации и защита от биообрастания. – СПб. : Изд-во СПбГУ, 1998. – 269 с.
12. Сазанова К.В., Щипарев С.М., Власов Д.Ю. Образование органических кислот грибами, изолированными с поверхности памятников из камня // Микробиология. – 2014. – Т. 83, № 5. – С. 525–533.
13. Сверлова Л.И. Научные основы современного подхода к оценке уровня загрязнения атмосферного воздуха городов // Успехи современного естествознания. – 2009. – № 7. – С. 20–22.
14. Теплер Е.З., Шильникова В.К., Переверзева Г.И. Практикум по микробиологии. – М. : Дрофа, 2005. – 256 с.
15. Тутакова А.Я., Романовский В.Р., Булах А.Г., Лир В.Н. Природный камень в современной архитектуре Санкт-Петербурга. – Л. : Эпиграф, 2011. – 165 с.
16. Удодов П.А., Назаров А.Д., Коробейникова Е.С. Геохимические особенности поровых растворов горных пород. – М. : Недра, 1983. – 213 с.
17. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – М. : Химия, 2010. – 352 с.
18. Adamo P, Violante P. Weathering of rocks and neogenesis of minerals associated with lichen activity // Applied Clay Science. 2000. – N 16. – P. 229–256.
19. Bennett P.C., Rogers J.R., Choi W.J. Silicates, Silicate Weathering, and Microbial Ecology // Geomicrobiology Journal. – 2001. – Vol. 18. – P. 3–19.
20. Berthelin J. Microbial weathering processes // Microbial Geochemistry. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1983. – P. 223–262.
21. Carballal R., Paz-Bermudez G., Sanchez-Biezma M.J., Prieto B. Lichen colonization of coastal churches in Galicia: biodeterioration implications // International biodeterioration and biodegradation. – 2001. – N 47. – P. 157–163.
22. Dornieden T., Gorbushina A.A., Krumbein W.E. Patina – physical and chemical interactions of sub-aerial biofilms with objects of Art // In: Ciferri O., Tiano P., Mastromei G. (Eds.). Of Microbes and Art: The Role of Microbial Communities in the Degradation and Protection of Cultural Heritage., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. – 2000. – P. 105–119.

23. *Edwards H.G., Perez F.R.* Lichen biodeterioration of the Convento de la Peregrina, Sahagun, Spain // *Biospectroscopy*. – 1999. – Vol. 5, № 1. – P. 47–52.
24. *Favero-Longo S.E., Gazzano C., Girlanda M.* and ect. Physical and chemical deterioration of silicate and carbonate rocks by Meristematic Microcolonial Fungi and Endolithic Lichens (Chaetothromycetidae) // *Geomicrobiology Journal*. – 2011. – Vol. 28, N 8. – P. 732–744.
25. *Fernandez-Camacho R., Rodrigues S.* Ultrafine particle and fine trace metal (As, Cd, Cu, Pb and Zn) pollution episodes induced by industrial emissions in Huelva, SW Spain // *Atmospheric Environment*. – 2012. – N 5. – P. 507–517.
26. *Fitzner B., Heinrichs K., Kowatzki R.* Weathering forms – Classification and mapping. Verlag Ernst & Sohn, Berlin, 1995. – 124 p.
27. *Griffin P.S., Indicator N., Koestler R.J.* The biodeterioration of stone: a review of deterioration mechanisms, conservation case, histories and treatment // *International Biodeterioration*. – 1991. – Vol. 28. – P. 187–208.
28. *Hesham A.* Bioweathering and Biotransformation of Granitic Rock Minerals by Actinomycetes // *Microb Ecol*. – 2009. – Vol. 58. – P. 753–761.
29. *Hutchens E.* The role of heterotrophic bacteria in feldspar dissolution an experimental approach // *Mineralogical Magazine*. – 2003. – Vol. 67(6). – P. 1157–1170.
30. *Jönsson A.* Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in sediments in the city-center of Stockholm, Sweden. Origins, deposition rates and bioavailability // *Swedish Environmental Research Institute*. – 2011. – 66 p.
31. *Karaca Z., Öztürk A., Ünsal T.* A Comparative study on the activity of oxygenic photosynthetic consortia on marble and granite // *International Conference on Environmental Science and Technology*. – 2011. – Vol. 6. – P. 447–451.
32. *Krumbein W.E.* Microbial interactions with mineral materials // *Biodeterioration*. – 1988. – Vol. 7. – P. 78–100.
33. *Manta D., Angelone M.*, etc. Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy // *The Science of the Total Environment*. – 2002. – N 300. – P. 229–243.
34. *Mastromei G.* (Eds.). *Of Microbes and Art: The Role of Microbial Communities in the Degradation and Protection of Cultural Heritage*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. – 2000. – P. 105–119.
35. *Mitchell R., Gu J.D.* Changes in the biofilm microflora of limestone caused by atmospheric pollutants // *International Biodeterioration and Biodegradation*. – 2000. – Vol. 46, № 4. – P. 299–303.
36. *Pope N., Tanner B. Harris, Rajakaruna N.* Vascular plants of adjacent serpentine and granite outcrops on the deer isles, Maine, USA // *RHODORA*, 2010. – Vol. 112, No. 950. – P. 105–141.
37. *Rampazzi L., Giusanni B.*, etc. Monuments as sampling surfaces of recent traffic pollution // *Environ. Sc. Pollut. Res*. – 2011. – N 18. – P. 184–191.
38. *Roberts D.J., Nica D., Davis J.L., Zuo G.* Quantifying microbially induced deterioration of concrete: initial studies // *International Biodeterioration and Biodegradation*. – 2002. – Vol. 49, № 4. – P. 227–234.
39. *Saiz-Jimenez C.* Biodeterioration and Biodegradation: the Role of Microorganisms in the Removal of Pollutants Deposited on Historic Buildings // *International Biodeterioration and Biodegradation*. – 1997. – Vol. 40, № 2–4. – P. 225–232.
40. *Sanjurjo-Sánchez J., Juan Ramón Vidal Romani, Carlos Alves.* Comparative analysis of coatings on granitic substrates from urban and natural settings (NW Spain) // *Geomorphology*. – 2012. – N 138. – P. 231–242.
41. *Silva B., Rivas T., Prieto B.* Effects of lichens on the geochemical weathering of granitic rocks // *Chemosphere*. – 1999. – Vol. 39, No. 2. – P. 379–388.
42. *Silverman M.P.* Biological and organic chemical decomposition of silicates // *Studies in Environmental Science*. – 1979. – Vol. 3. – P. 445–465.
43. *Song W., Ogawa N., Oguchi C.T., Hatta T., Matsukura Y.* Effect of *Bacillus subtilis* on granite weathering: A laboratory experiment // *Catena*. – 2007. – Vol. 70. – P. 275–281.
44. *Soubbotina T.* *Beyond Economic Growth. An introduction to Sustainable Development*. Second Edition. Washington. – 2004. – 225 p.
45. *Urzi C.E., Criseo G., Krumbein W.E., Wollenzien U., Gorbushina A.A.* Are colour changes of rocks caused by climate, pollution, biological growth, or by interactions of the three? // *Conservation of Stone and Other Materials*. – 1993. – Vol. 1. – P. 279–286.
46. *Walsh J.H.* Ecological considerations of biodeterioration // *International Biodeterioration and Biodegradation*. – 2001. – Vol. 48, № 1. – P. 16–25.
47. *Warscheid T.* Integrated concepts for the protection of cultural artifacts against biodeterioration // *Of Microbes and Art: The Role of Microbial Communities in the Degradation and Protection of Cultural Heritage*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. – 2000. – P. 185–202.
48. *Warscheid Th., Braams J.* Biodeterioration of stone: a review // *International Biodeterioration and Biodegradation*. – 2000. – N 46. – P. 343–368.