

A contribuição da comunidade microbiológica nos processos de decaimento do granito. O caso de estudo da Igreja dos Terceiros da Ordem de São Francisco (Porto, Portugal)

The contribution of the microbial community on granite decay processes. The case study of Igreja dos Terceiros da Ordem de São Francisco (Oporto, Portugal)

PEREIRA DE OLIVEIRA, B.¹, DIONÍSIO, A.^{2*}, SEQUEIRA BRAGA, M. A.³, MILLER, A.¹, MACEDO, M. F.¹ AND SILVEIRA, T.⁴

(1) Departamento de Conservação e Restauro, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica, 2829-516 Caparica, Portugal, Tel/Fax: (+351) 212 948 322.

(2) Centro de Petrologia e Geoquímica do Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal, Tel/Fax: (+351) 218 400 806; amelia.dionisio@ist.utl.pt

(3) Centro de Investigação Geológica, Ordenamento e Valorização de Recursos, Universidade do Minho, Campus Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal, Tel: (+351) 253 604 300, Fax: (+351) 253 678 206.

(4) CaCO₃ – Conservação do Património Artístico, Lda, Rua Principal 16, Casa Nova, 2300-224 Serra, Tomar, Portugal, Tel: (+351) 249 376 652, Fax: (+351) 249 376 530.

*AUTOR CORRESPONDENTE

Recibido: 29/10/2008

Revisado: 20/11/2008

Acceptado: 15/12/2008

Abstract

The granitic façade of the Igreja dos Terceiros da Ordem de São Francisco located in Northwestern Portugal (Oporto) is an adequate substrate to the development of dark films. The development of this pathology is frequent in urban environments. Black films are not only responsible for anesthetic damages but also normally associated with degradation processes acting on the stone substrate.

These films were mineralogically, chemically and biologically characterized through the application of analytical techniques like EDS-SEM and XRD. The traditional microbiology techniques together with optical microscopy were necessary for the characterization and identification of fungi genera colonizing the stone substrate of the church. Black films are composed of particulate material, fly ashes, metallic particles and filamentous fungi embedded in an aluminosilicate matrix.

This case study illustrates the complex interaction between microorganisms, stone substrate and environment. This paper focuses on the biogeochemical processes that take place in the stone surface of historical buildings and monuments.

Key words: cultural heritage, granito do Porto, dark films, biogeochemistry.

INTRODUÇÃO

A pedra aplicada no património cultural construído encontra-se sujeita a diferentes tipos de fenómenos de decaimento que se manifestam pelo aparecimento de determinadas patologias. De entre estas, destacam-se os filmes negros.

Na Europa mediterrânica diversos autores identificaram esta patologia sobre substratos graníticos (DELGADO RODRIGUES, 1996; FIORA et al., 1996; STERFLINGER et al., 1996; BEGONHA, 1997; SANJURJO SÁNCHEZ, 2005; AIRA, 2007; PRIETO et al., 2007), tal como na Suécia e Polónia (NORD & ERICSSON, 1993).

A nomenclatura para filmes negros não é consensual na comunidade científica internacional. Há autores que se referem a pátina, filme, pátinas ricas em ferro, rock varnish, entre outras designações. Segundo o “International Council on Monuments and Sites” e a “Istituto Centrale del Restauro - Commissione Normal” as designações são concordantes: filme ou película. Esta designação refere-se a um revestimento homogêneo constituído por substâncias exógenas à pedra.

Os filmes são descritos por diversos autores (NORD & ERICSSON, 1993; SCHIAVION, 1996b; BEGONHA, 1997; DORN, 1998; WARSCHIED & BRAAMS, 2000; SANJURJO SÁNCHEZ, 2005; AIRA, 2007) como películas muito finas, negras, contínuas e de difícil remoção. A sua aderência ao substrato é muito forte, contrariamente às crostas negras ocorrentes em substratos calcários.

Ouros autores referem que os filmes negros são formados por acumulação de material quer inorgânico, quer orgânico. A componente orgânica resulta, por exemplo, da queima incompleta de combustíveis fós-

seis bem como da presença de microrganismos (ORTEGA-CALVO et al., 1993; SAIZ-JIMENEZ, 1995, 1997; GONZALEZ-DEL VALLE et al., 2003; AIRA, 2007), também responsáveis pela coloração negra do substrato (SAIZ-JIMENEZ, 1993; WARSCHIED & BRAAMS, 2000). A actividade biológica tem assim um papel relevante no decaimento dos granitos, sendo a sua interacção com os outros mecanismos considerada essencial para compreender a deterioração a longo prazo (SAIZ-JIMENEZ, 1997).

A biodeterioração pode ser definida como o processo de alteração do substrato devido à colonização/presença de microrganismos no material (deterioração física), ou devido a produtos metabólicos excretados (deterioração química).

O crescimento e desenvolvimento de microrganismos em substrato pétreo depende das propriedades intrínsecas do material, nomeadamente mineralogia, porosidade, rugosidade, permeabilidade e dependem, igualmente de aspectos arquitectónicos. Vários grupos de microrganismos, como microalgas, fungos, bactérias e líquenes, podem coexistir em simultâneo num mesmo local.

O processo de meteorização física das rochas (biogeofísica) conduz a um aumento da superfície exposta à acção dos agentes químicos de decaimento, nomeadamente à acção biogeoquímica. A biocorrosão resulta da secreção microbiana de ácidos orgânicos e inorgânicos através de processos de acidólise, alcalinólise e complexólise. Os microrganismos têm portanto a capacidade de interagir com alguns minerais das rochas conduzindo, conseqüentemente, ao enfraquecimento das ligações físicas, o que se pode traduzir no aumento, por exemplo, de porosidade do material pétreo (porosidade intergranular). Pequenas cavidades isoladas,

normalmente de forma cilíndrica (*etch pits*/ figuras de dissolução) podem ser observadas em alguns minerais como resultado deste processo, sendo mesmo possível encontrar microrganismos perfeitamente moldados ao seu interior. O aparecimento destas cavidades contribui para o incremento da porosidade intragranular.

O objectivo deste trabalho foi caracterizar os filmes negros presentes na fachada Sul da Igreja dos Terceiros da Ordem de São Francisco no Porto (Fig.1) e compreender a contribuição da actividade microbiana na biodeterioração da pedra granítica aplicada, o Granito do Porto.

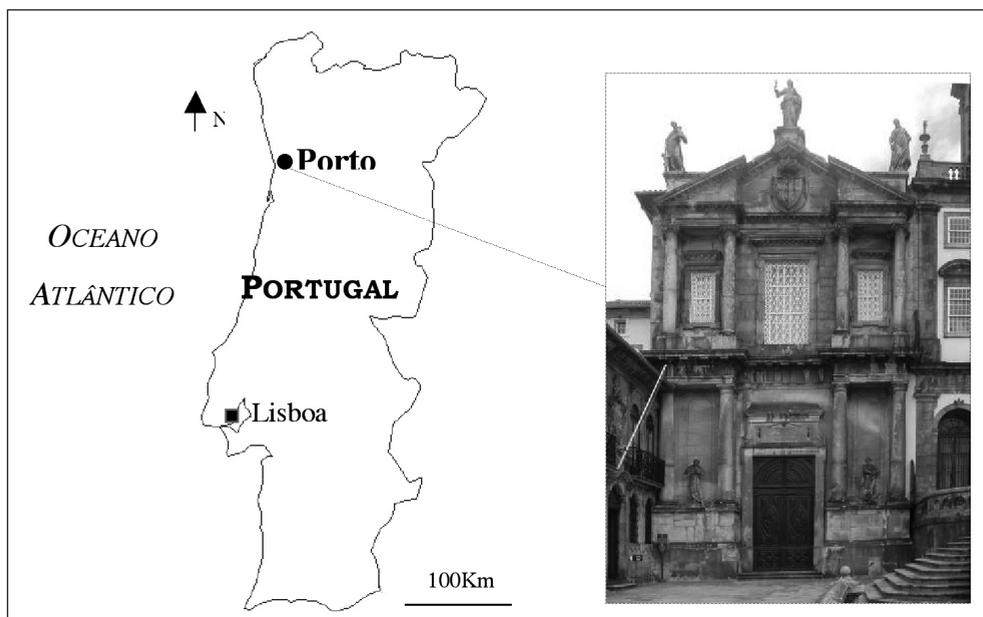


Fig.1 – Localização da área de estudo – a Igreja dos Terceiros da Ordem de São Francisco, na cidade do Porto (Portugal).

MATERIAIS E MÉTODOS

O Granito do Porto constitui uma extensa mancha que aflora na cidade do Porto, nos concelhos de Vila Nova de Gaia, na região a sul do Douro, de Matosinhos e da Maia (COSTA & TEIXEIRA, 1957). Estes autores classificam o Granito do Porto como um granito alcalino, de grão médio a grosseiro, leucocrata, de duas micas. Quando não meteorizado apresenta cor cinzenta clara e aspecto homogéneo. É constituído por quartzo,

microclina, albite-oligoclase, moscovite e biotite, tendo como minerais acessórios zircão, apatite e fibrolite. A abundância de moscovite relativamente à biotite é nítida. Esta pedra foi intensamente explorada como material de construção, existindo mesmo referências à sua utilização no século II a.C. (BEGONHA, 1997). É este tipo de material que constitui a cantaria do monumento alvo de estudo.

O trabalho efectuado no monumento compreendeu essencialmente duas etapas:

1. Amostragens de plaquetas associadas a filmes negros que apresentavam diferentes morfologias e tonalidades. Foram coligidas 21 amostras em diferentes locais do monumento (a cotas inferiores a 3,80 m, em locais submetidos a diferentes condições de exposição aos agentes atmosféricos). A remoção individual dos filmes negros *per si* não foi possível, pela sua elevada adesão e reduzido desenvolvimento em profundidade. As amostras foram submetidas a estudos microbiológicos, morfológicos, químicos e mineralógicos.
2. Quantificação da cor dos filmes negros utilizando um espectrocolorímetro (Minolta-modelo CM-508i). Cada leitura correspondeu à medida de oito medições colorimétricas, tendo sido utilizado o observador normalizado CIE 2° e o iluminante D₆₅. Para a quantificação da cor foram adoptadas as coordenadas cromáticas no sistema colorimétrico de referência CIE 1931, no espaço cromático uniforme CIE.

O material para estudo biológico foi inoculado em placas Petri contendo meios de cultura sólidos. Prepararou-se um meio comercial PDA – Potato Dextrose Agar apropriado ao crescimento de fungos. Os microrganismos foram isolados e identificados através de microscopia óptica complementada por fotomicrografias.

As amostras foram examinadas à lupa binocular (Wild Heerbrugg) e por microscopia electrónica de varrimento (MEV) acoplada a um espectrómetro de dispersão de energias (EDE) que permite microanálises semi-quantitativas e caracterização das fases mineralógicas. Utilizaram-se microscópios LEICA Cambridge S360, Hitachi S-2400 e JEOL JSM-7001F. As amostras submetidas

a estudos por MEV-EDE foram revestidas com um filme espesso de elevada condutividade (filme de ouro).

A caracterização mineralógica e química foi complementada por difractometria de raios X (DRX) (difractómetro Philips PW 1710, APD – versão 3.6j), com radiação K Cu, tensão de 40kV e intensidade de 20mA, munido de fenda de divergência automática e monocromador de grafite, acoplado ao programa X' Pert Graphics & Identify, Philips) e por espectrometria de fluorescência de raios-X com sistema dispersivo de comprimentos de onda (EFRX-DCO) (espectrómetro Philips PW 1480 com ampola de Rh), respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A cantaria aparelhada da fachada Sul do monumento apresenta formas e graus de decaimento diferenciados. Nesta fachada a patologia que mais se destaca, pela sua extensão, são os filmes negros. Cerca de 70% da superfície pétreo encontra-se coberta por esta forma de decaimento. Os filmes. São extremamente finos apresentando uma morfologia idêntica ao substrato pétreo. A sua tonalidade varia entre cinzento acastanhado (L*;a*;b*:64,29;1,34;11,71), a tons mais escuros de cinza (L*;a*;b*:48,28;1,50;10,85), até negro (L*;a*;b*:37,87;0,57;3,93).

Os filmes negros estudados apresentam-se baços e, mais raramente, mostram brilho metálico. Estas características foram igualmente observadas por outros autores (NORD & ERICSSON, 1993; BEGONHA, 1997). Esta patologia revela grande aderência ao substrato pétreo, o seu aspecto é homogéneo e forma uma cobertura praticamente contínua sem elementos significativos em relevo.

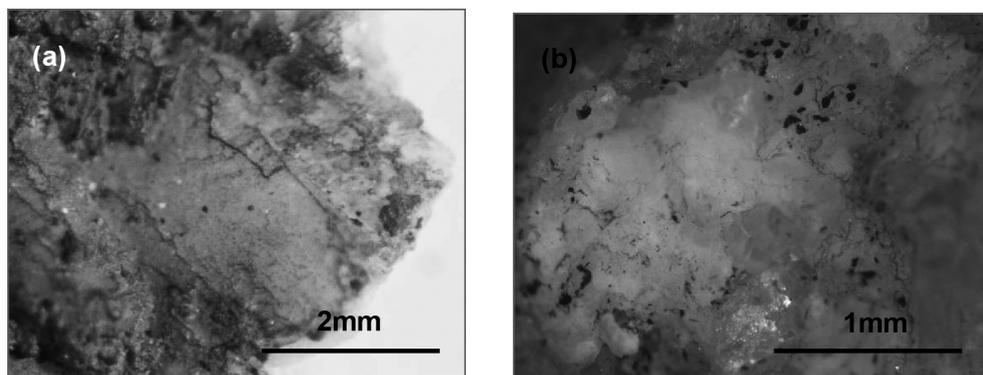


Figura 2 – Fotomicrografias de plaquetas com filme negro.

(a) Filmes negros de espessura muito reduzida; (b) Colonização biológica epilítica situada preferencialmente nas fronteiras dos grãos.

A observação à lupa binocular das amostras coligadas confirma que os filmes negros apresentam reduzido desenvolvimento em profundidade e elevada adesão ao substrato (Fig. 2a), não sendo possível a sua separação da pedra granítica.

A espessura dos filmes negros estudados é inferior a 1 μ m. Este valor é muito diferente do referido por SCHIAVION (1996a) cuja espessura indicada varia entre 0 μ m e 20 μ m em monumentos graníticos de Aberdeen. O mesmo autor refere ainda valores entre 40 μ m e 50 μ m para filmes negros sobre o Granito do Porto na Torre dos Clérigos, enquanto que BEGONHA (1997) observou espessuras entre 80 μ m e 210 μ m para o mesmo material pétreo aplicado no Hospital de Santo António do Porto. Outros autores mencionam valores entre 20 μ m a 200 μ m para rochas não carbonatadas (NORD & ERICSSON, 1993) e espessuras entre 5 μ m e 1mm para monumentos graníticos da Corunha (AIRA, 2007).

Na superfície do filme negro observam-se dispersos microrganismos localizados, preferencialmente, nas fronteiras dos grãos, ou seja, no espaço intergranular (Fig. 2b).

Esta colonização epilítica apresenta tonalidades variando entre vermelho escuro e negro e formas arredondada a ovóide ou irregulares (Fig. 2b). STERFLINGER (1996) observou o mesmo aspecto da colonização epilítica em filmes negros sobre Granito do Porto.

O filme negro que reveste o monumento em estudo apresenta morfologia idêntica em todas as amostras, sendo a interface filme/substrato bastante nítida, como se pode observar na sobreposição do filme negro em relação à microclina (Fig. 3a) ou à moscovite (Fig. 3b). É possível igualmente observar-se a rugosidade superficial conferida pelo filme negro. Esta patologia da pedra ocorre, por vezes, recortada por fendas poligonais irregulares (Fig. 3c), sendo constituída por agregados de pequenas partículas embebida por uma matriz amorfa. Em alguns casos observa-se que o filme negro reveste as superfícies de clivagem da moscovite ou preenche espaços entre planos de clivagens desta mica (Fig. 3d). A sua composição química é, essencialmente, rica em Al e Si, com menores quantidades de Ca, Fe, S e K. As quantidades de

P, C, Pb e Ni variam significativamente em cada amostra. Tendo em atenção a pequena espessura dos filmes negros estudados (<1µm) esta composição química reflecte igualmente a contaminação do substrato pétreo de natureza granítica. De facto, a análise por DRX de amostras de plaquetas revestidas por filmes negros mostra que são constituídas por quartzo, feldspato potássico (microclina), plagioclase (albite), moscovite (minerais primários do granito) e, ainda, por caulinite, mineral secundário da meteorização herdada das pedreiras (SEQUEIRA BRAGA et al., 2002). Entre os elementos acima referidos, o carbono e outros elementos poderiam também resultar da actividade microbiana referida neste trabalho, como se pode ver á frente.

Foram identificadas cinzas volantes, de superfície lisa ou rugosa, aprisionadas no filme negro juntamente com o restante material particulado, que normalmente apresenta menores dimensões (Fig. 3e; Fig. 3f). A sua composição é aluminossilicatada e contém maiores ou menores quantidades de outros elementos como Fe, K e Ca. A existência destas partículas indica ao contributo da contaminação atmosférica na génese dos filmes negros.

Também incorporadas na matriz do filme negro são visíveis agregados de cristais de gesso, quer à superfície, quer na interface filme/substrato pétreo. O gesso, de hábito lamelar apresenta figuras de dissolução que traduzem as condições de lixiviação que ocorrem nestes microambientes. É ainda visível a presença de microrganismos na superfície e interface filme negro/substrato. Foram identificadas partículas ricas em Ni, Fe e Pb incorporadas na superfície do próprio filme negro.

Dado a presença de microrganismos associados aos filmes negros procedeu-se à caracterização e identificação do género de fungos que colonizam o substrato pétreo. A morfologia dos fungos identificados, na maior parte dos casos, é filamentosa. Mais raramente observam-se colónias de fungos que se desenvolvem em aglomerados globulares, tal como descrito em STERFLINGER et al. (1996). Identificaram-se os seguintes géneros de fungos: *Alternaria* sp., *Aspergillus* sp., *Cladosporium* sp., *Epicoccum* sp., *Paecilomyces* sp., *Penicillium* sp., *Pithomyces* sp. e *Trichoderma* sp. Esta colonização epilítica é, em parte, responsável pela coloração dos filmes e, portanto, pelo enegrecimento da pedra observada na fachada do edifício.

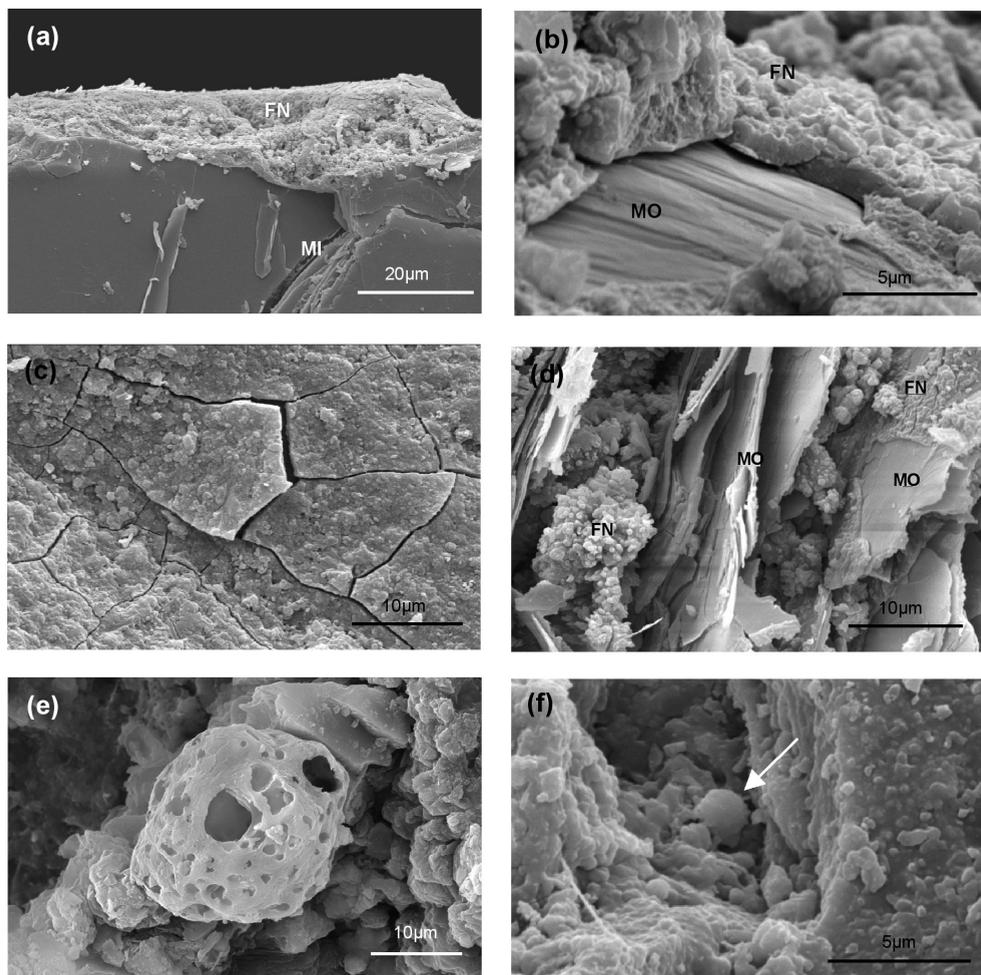


Figura 3 – Morfologia típica dos filmes negros.

(a) Recobrindo um cristal de microclina e (b) de moscovite; (c) Fendas poligonais irregulares do filme negro e (d) Folhetos esfoliados da moscovite e preenchimentos pelo filme; (e) Cinza volante de superfície porosa aluminossilicatada; (f) Cinza volante esférica de superfície lisa constituída essencialmente por Fe.

Legenda: FN-filme negro MI-microclina; MO-moscovite.

A génese dos filmes negros tem vindo a ser associada à meteorização dos minerais da própria rocha, à deposição de partículas atmosféricas, a alterações de produtos de tratamento que tenham sido aplicados ou, ainda, a mecanismos biogeoquímicos. Outros autores consideram que os filmes negros

resultam de uma combinação de factores e não de um agente isolado (CURTISS, 1995; BARKER *et al.*, 1997; DORN, 1998; SANJURJO SÁNCHEZ, 2005).

O estudo da meteorização intramineral de granitos de NW de Portugal (SEQUEIRA BRAGA *et al.*, 2002), incluindo o Granito do

Porto, mostrou que a plagioclase é o mineral mais afectado e a sua porosidade aumenta significativamente, quando comparada com a da microclina. O quartzo é o mineral mais resistente à meteorização, mostrando apenas algumas fissuras, mas não evidenciando aspectos de dissolução química (*etch pits*). Com o avanço da meteorização, meteorização, no sentido da arenização do granito, a desestabilização dos feldspatos começa na superfície do cristal, em microscópios já estruturalmente perturbados (*dislocation*, figuras de dissolução/*etch pits*, clivagens e fracturas).

A meteorização biogeoquímica ocorre na interface mineral/organismos vivos. Os feldspatos são mais susceptíveis ao ataque microbiano do que o quartzo porque contêm iões que reagem fortemente com compostos produzidos pelos microrganismos (BARKER

et al., 1997). Estes autores mostraram que tantas experiências bióticas como abióticas, indicam que a produção microbiana de ligantes orgânicos pode ser particularmente importante no aumento da meteorização dos feldspatos, a pH aproximadamente neutro.

O estudo, por MEV-EDE, da colonização biológica das pedras graníticas da Igreja dos Terceiros da Ordem de São Francisco, permitiu observar alguns efeitos da meteorização biogeoquímica. Na Figura 4a é apresentada a distribuição de padrões de figuras de dissolução (*etch pits*) num grão de feldspato observado na face exterior do filme negro. Estas figuras de dissolução desenvolvem-se mais intensamente no bordo do grão de feldspato potássico, onde se identificaram fenómenos de albitização e na própria fronteira entre a microclina e a albite.

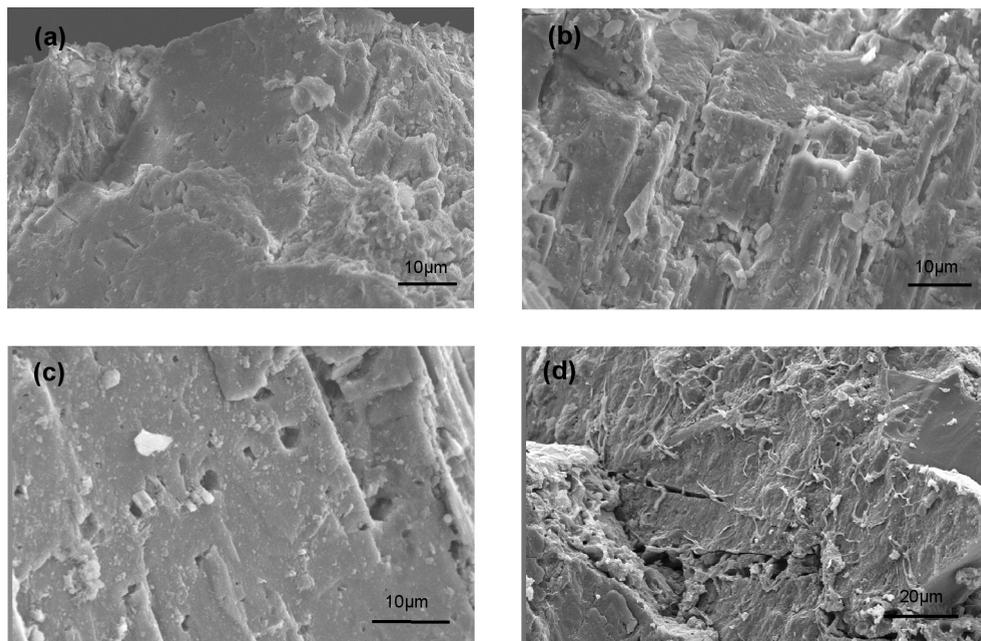


Figura 4 – Figuras de dissolução na face exterior das plaquetas.

(a) Feldspato potássico; (b) e (c) Albite onde as figuras de dissolução ocorrem segundo padrões lineares; (d) Quartzo colonizado por fungos.

As Figuras 4b e 4c, de outros grãos de albite, mostram intensa corrosão com formação de *etch pits*, que ocorrem segundo um padrão linear. Estes factos parecem indicar que as figuras de dissolução são controladas cristalograficamente (BARKER *et al.*, 1997). Segundo Sequeira Braga *et al.* (2002) o aspecto intensamente corroído dos feldspatos só foi observado, em afloramento, no granito arenizado, particularmente na plagioclase. Contrariamente, é nas pedras do monumento (de granito meteorizado compacto) que ocorrem estas figuras de dissolução, o que abona a favor de uma forte componente de meteorização biogeoquímica. Os feldspatos actuam, assim, como uma fonte directa de nutrientes minerais para a colonização microbiana.

Ainda na face exterior do filme negro observou-se, em perfil, o revestimento da superfície de um grão de quartzo por hifas e a penetração de microalgas em fissuras, mais ou menos abertas (Fig. 4d). Segundo BARKER *et al.* (1997) parece ser persuasivo que microrganismos tenham desenvolvido mecanismos para extrair, activamente, sílica dos minerais silicatados, uma vez que a sílica é um nutriente essencial requerido por muitos organismos (por exemplo diatomáceas). Os mesmos autores referem também que, embora a dissolução do quartzo não seja afectada por ácidos inorgânicos, os dados de terreno e experimentais demonstraram que o quartzo é susceptível ao ataque de ligantes orgânicos. Portanto, a produção microbiana destes últimos ligantes pode, potencialmente, modificar reacções geoquímicas envolvendo sílica.

Os mecanismos biogeoquímicos responsáveis pela biotransferência ou biotransporte de elementos químicos são a solubilização (dissolução) e a precipitação. Estes mecanis-

mos envolvem a produção microbiana de protões, de ácidos, de agentes complexantes e de minerais (BERTHELIN, 1983). Vários microrganismos, como bactérias, algas, fungos e líquenes, excretam iões H^+ , ácidos e agentes complexantes. Eles são responsáveis por fenómenos de dissolução, na superfície das rochas, de diferentes minerais silicatados entre os quais, mesmo o quartzo é dissolvido (ROBERT & TESSIER, 1992). Estes autores referem que o ácido oxálico é frequentemente excretado por fungos e líquenes e é o agente de dissolução mais activo. Contudo, é frequente precipitarem oxalatos de Fe, Mg ou Ca. A solubilização de elementos químicos (Al, Fe, Cu, Zn, Ni, Mn, Ca e Mg) pode também ocorrer através da produção microbiana de agentes complexantes ou quelatos, formando complexos organo-metálicos ou quelatos organo-metálicos. O carbono nos filmes negros pode ser indicativo da existência de ácidos orgânicos envolvidos nestes mecanismos biogeoquímicos.

A precipitação de produtos dissolvidos Si-Al, Si-Fe ou Fe e Ca ocorre muito próximo de sítios de meteorização ou mesmo à volta dos próprios organismos. Assim, o microsistema microbiano parece ser um sistema específico onde ocorrem fenómenos de dissolução-precipitação numa curta distância (ROBERT & TESSIER, 1992). Segundo estes autores, compostos de Mn e de Fe, frequentemente protoferrihidrite, precipitam na bainha das bactérias oxidantes de Fe^{2+} , tais como *Galionella* ou *Leptothrix*.

Como foi referido anteriormente, os filmes negros analisados são constituídos por um agregado de materiais particulados (Fig.3) embebidos numa matriz amorfa. A Igreja dos Terceiros está enquadrada num complexo de monumentos graníticos, onde a desagregação granular é uma patologia

da pedra habitual nestes monumentos. Esta patologia pode, assim, contribuir para a deposição de partículas aluminossilicatadas e/ou siliciosas nos monumentos adjacentes. A deposição de partículas exógenas foi anteriormente referida em DORN (1998); SANJURJO SÁNCHEZ (2005). Um argumento que também apoia uma fonte exógena para o material particulado que integra os filmes negros, relaciona-se com o facto de não existir uma transição gradual na interface filme negro/substrato (Fig. 3).

CONCLUSÕES

Os filmes negros formam uma superfície rugosa discordante do substrato pétreo granítico, apresentam espessura inferior a 1µm e são constituídos, essencialmente, por material particulado rico em Si-Al, cinzas volantes enriquecidas em Si-Al ou em Fe, K e Ca, gesso, partículas metálicas (Ni, Fe e Pb) e fungos filamentosos.

A cor escura dos filmes e consequente enegrecimento das superfícies pétreas resulta de vários factores. As cinzas volantes, bem como as partículas metálicas enegrecem a superfície da pedra pelo seu enriquecimento em C, Pb, Ni, Fe. A colonização epilítica por fungos, é também outro factor, uma vez que a sua cor habitual nestes ambientes é negra.

O material particulado e os microrganismos encontram-se embebidos numa matriz amorfa de composição essencialmente aluminossilicatada. A formação desta matriz tem provavelmente origem biogeoquímica através de mecanismos de dissolução dos minerais silicatados pertencentes ao substrato

pétreo e, posterior precipitação desse material rico em Si e Al. A acção biogeoquímica dos microrganismos estende-se igualmente ao material particulado e cinzas volantes (ambos enriquecidos em Al e Si). A presença de partículas resultante da combustão incompleta dos combustíveis fósseis (material orgânico), favorece o desenvolvimento dos microrganismos heterotróficos.

A caracterização mineralógica, química, morfológica e biológica da principal forma de degradação da fachada principal da Igreja dos Terceiros permitiu considerar uma origem essencialmente biogeoquímica, na formação dos filmes negros, com uma contribuição de material particulado proveniente de fontes exógenas. Este estudo constitui uma componente fundamental para o diagnóstico do estado de conservação deste monumento, com implicações decisivas na escolha e implementação das intervenções de conservação e restauro que venham a ter lugar.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho contou com o suporte técnico-científico e financeiro do subprojecto DECASTONE do Centro de Petrologia e Geoquímica do Instituto Superior Técnico.

Os autores gostariam de agradecer a colaboração do Dr. Jorge Rino na identificação das microalgas.

Ao revisor científico assim como ao editor, pelos comentários e sugestões que em muito contribuíram para melhorar a qualidade técnico-científica do artigo.

REFERÊNCIAS

- AIRA, N. (2007) *Patinas oscuras sobre rocas graníticas: génesis y composición*, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela.
- BARKER, W., WELCH, S. and BANFIEL, J. (1997). Biochemical weathering of silicate minerals, in *Geomicrobiology: interactions between microbes and minerals*, *Reviews in Mineralogy* 35, ed. Paul H. Ribbe, Virginia, 390-427.
- BEGONHA, A. J. (1997) *Meteorização do granito e deterioração da pedra em monumentos e edifícios da cidade do Porto*, Tese de doutoramento, Universidade do Minho.
- BERTHELIN, J. (1983). Microbial weathering processes, in *Microbial Geochemistry*, ed. W. E. Krumbein, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 223-251.
- COSTA, J. C. and TEIXEIRA, C. (1957). *Carta Geológica de Portugal na escala 1:50000. Notícia explicativa da folha 9-C (Porto)*, Serviços geológicos de Portugal, Lisboa, 21-26.
- CURTISS, B. (1995). Origin Development and chemistry of silica-alumina rock coatings from the semi-arid regions of the island of Hawaii. *Geochimica et Cosmochimica* 49: 49-56.
- DELGADO RODRIGUES, J. (1996). A brief introduction to the degradation and conservation of granitic rocks, in *Conservation of Granitic Rocks*, ed. J. Delgado Rodrigues and D. Costa, LNEC, Lisboa, 1-12.
- DORN, R. (1998). *Rock Coatings-Developments in Earth Processes Processes* 6, Elsevier Science Pub., Amsterdam, 41-65; 279-323.
- FIORA, L., CHIARI, G. and COMPAGNONI (1996). Granitic rocks in the historic buildings of turin (Piedmont, Italy) in *Degradation and Conservation of Granitic Rocks in Monuments*, 28-30 November 1994, Santiago de Compostela, ed. M. A. Vicente, J. Delgado-Rodrigues, J. Acevedo, European Commission, Brussels, 375-380.
- GONZALEZ-DEL VALLE, M., DORRONSORO, C., DUEÑAS, M., VELASCO, S., IBARBURU, I. and SAIZ-JIMENEZ, C. (2003). Microbial communities in black crusts: an approach for assessing carbon utilisation, in *Molecular Biology and Cultural Heritage*, ed. C. Saiz-Jimenez, Swets & Zeitlinger, Lisse, 219-223.
- MAGALHÃES, S. (2000). *Biodeterioração de um monumento da cidade de Braga – Estudo microbiológico da pedra granítica*, Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho.
- NORD, A. G. and ERICSSON, T. (1993). Chemical Analysis of thin black layers on building stone. *Studies in Conservation*, 38: 25-35.
- ORTEGA-CALVO, J., HERNANDEZ-MARINE, M. and SAIZ-JIMENEZ (1993). Cyanobacteria and algae on historic buildings and monuments, in *Recent Advances in Biodeterioration and Biodegradation*, Vol. 1, ed. K.L. Garg, N. Garg and K.G. Mukerji, Vol. 1, Naya Prokash, Calcutta, 173-203.
- PRIETO, B., AIRA, N. and SILVA, B. (2007). Comparative study of dark patinas on granitic outcrops and buildings, *The Science of the Total Environment* 381:280-289.

- ROBERT, M. and TESSIER, D. (1992). 'Incipient weathering: some new concepts on weathering, clay formation and organization' in: *Developments in Earth Surface Processes, nº2. Weathering, Soils & Paleosoils*. I.P. Martini & W. Chesworth (Editors), pp. 71-105.
- SAIZ-JIMENEZ, C. (1993). 'Deposition of airborne organic pollutants on historic buildings', *Atmosphere Environment* 27(B):77-85.
- SAIZ-JIMENEZ, C. (1995). 'Microbial melanins in stone monuments', *The Science of the Total Environment* 167:237-286.
- SAIZ-JIMENEZ, C. (1997). 'Biodeterioration vs biodegradation: the Role of the microorganisms in the removal of pollutants deposited on historic buildings', *International Biodeterioration & Biodegradation* 40:225-232.
- SANJURJO SÁNCHEZ, J. (2005). *La secuencia de alteración de superficies graníticas. Influencia de factores litológicos, geodinámicos, climáticos y biológicos*, Tesis Doctoral, Universidade de Coruña.
- SCHIAVION, N. (1996a). 'Soiling of urban granite 1: microfabrics and mineralogical aspects', in *Degradation and Conservation of Granitic Rocks in Monuments*, 28-30 November 1994, Santiago de Compostela, ed. M. A. Vicente, J. Delgado-Rodrigues, J. Acevedo, European Commission, Brussels, 307-312.
- SCHIAVION, N. (1996b). 'Soiling of urban granite 2: chemical analyses of dark surficial patinas', in *Degradation and Conservation of Granitic Rocks in Monuments*, 28-30 November 1994, Santiago de Compostela, ed. M. A. Vicente, J. Delgado-Rodrigues, J. Acevedo, European Commission, Brussels, 313-318.
- SEQUEIRA BRAGA, M. A., PAQUET, H. and BEGONHA, A. (2002). 'Weathering of granites in a temperate climate (NW Portugal): granitic saprolites and arenization', *Catena* 49:41-56.
- STERFLINGER, K., BLAZQUEZ, F., GRACIA-VALLES, M., KRUMBEIN W. E. and VENDRELL-SAZ, M. (1996). 'Patina, microstromatolites and black spots as related to biodeterioration processes of granite', in *Degradation and Conservation of Granitic Rocks in Monuments*, 28-30 November 1994, Santiago de Compostela, ed. M. A. Vicente, J. Delgado-Rodrigues, J. Acevedo, European Commission, Brussels, 391-398.
- WARSCHEID, TH. and BRAAMS, J. (2000). 'Biodeterioration of stone: a review', *International Biodeterioration & Biodegradation* 46:343-368.