

УДК 549.893.1, 582.29

DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-2-2

**ОКСАЛАТЫ Ca В ЛИШАЙНИКЕ РОДА CLADONIA НА ОТВАЛАХ СУГУРСКОГО МЕДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)****Е.Е. Артеменко, М.А. Рассомахин, П.В. Хворов, К.А. Филиппова***Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,**г. Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия; art\_k\_e@inbox.ru**Статья поступила в редакцию 01.03.2023 г., принята к печати 09.06.2023 г.***Ca OXALATES IN LICHEN GENUS CLADONIA ON DUMPS OF THE SUGUR COPPER DEPOSIT (SOUTH URALS)****E.E. Artemenko, M.A. Rassomakhin, P.V. Khvorov, K.A. Filippova***South-Ural Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS,**Miass, Chelyabinsk region, 456317 Russia; art\_k\_e@inbox.ru**Received 01.03.2023, accepted 09.06.2023*

**Аннотация.** В чешуйчато-кустистом сцифоидном лишайнике *Cladonia chlorophaea* на отвалах Сугурского медного месторождения (Южный Урал), подвергавшихся воздействию аэрозольных выпадений Карабашского медеплавильного комбината (КМК), обнаружены кристаллы оксалатов Ca, преимущественно, уэдделлита ( $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot (2.5-x)\text{H}_2\text{O}$ ). Образцы лишайников и подстилающего субстрата изучены методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного микроанализа, рентгенофазового анализа и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. В подстилающем субстрате и талломах лишайников зафиксированы содержания токсичных элементов (Cu, Zn, Pb, Cd, Sn, Sb, Se, As, Te), превышающие их средние содержания в земной коре, при этом содержания в талломе ниже (за исключением Cd), чем в субстрате. Высокие содержания Pb обнаружены в местах скопления кристаллов оксалатов Ca. В талломе лишайника найдены также включения минералов, слагающих отвал, и сферические частицы, связанные с деятельностью КМК и содержащие существенные концентрации тяжелых металлов.

**Ключевые слова:** оксалаты кальция, уэдделлит, биоминерализация, *Cladonia*, Карабашский медеплавильный комбинат, Сугурское медное месторождение.

**Abstract.** Ca oxalate crystals (mainly, weddellite  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot (2.5-x)\text{H}_2\text{O}$ ) are found in the lichen *Cladonia chlorophaea* on dumps of the Sugur copper deposit underwent to aerosol emissions from the Karabash copper smelting (KCS), South Urals. The samples of lichens and substrate are studied by scanning electron microscopy, energy-dispersion microanalysis, X-ray phase analysis and inductively coupled plasma mass spectrometry. The contents of toxic elements (Cu, Zn, Pb, Cd, Sn, Sb, Se, As, Te) of substrate and lichen thalli exceed their average contents in the Earth's crust, whereas their contents in thalli are lower than in substrate (except for Cd). The high Pb content is associated with Ca oxalate. The lichen thalli contains inclusions of minerals, which compose the dump, and spherical particles, which are associated with the activity of the KCS and which contain significant concentrations of heavy metals.

**Keywords:** calcium oxalates, weddellite, biomineralization, *Cladonia*, Karabash copper smelter, Sugur copper deposit,

**Для цитирования:** Артеменко Е.Е., Рассомахин М.А., Хворов П.В., Филиппова К.А. Оксалаты Ca в лишайнике рода *Cladonia* на отвалах Сугурского медного месторождения (Южный Урал). Минералогия, 9(2), 20–29. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-2-2

**For citation:** Artemenko E.E., Rassomakhin M.A., Khvorov P.V., Filippova K.A. Ca oxalates in lichen genus *Cladonia* on dumps of the Sugur copper deposit (South Urals). Mineralogy, 9(2), 20–29. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-2-2.

## Введение

Лишайники – симбиотические организмы, которые включают в себя гетеротрофный компонент, представляющий собой скопление гифов гриба – микобионт, и автотрофный компонент – водоросли или цианобактерии, который называют фотобионтом или фикобионтом (Purvis et al., 1992). Такой тип взаимодействия компонентов внутри организма способствует высокой адаптации к техногенным загрязнениям, в том числе, загрязнению тяжелыми металлами (Андреев и др., 2014), поэтому лишайники считаются «пионерами» в заселении новых территорий (Мучник и др., 2011). Лишайники сорбируют воду и растворенные в ней минеральные вещества всей поверхностью тела (таллома) и не имеют специализированных структур для регулировки водообмена (Рябкова, 1981). Источником минеральных веществ для лишайника является окружающая среда, в первую очередь субстрат, который заселяют лишайники, и частицы, захваченные из воздуха. Лишайники активно участвуют в биоминерализации, происходящей в результате взаимодействия продуктов их метаболизма (в первую очередь щавелевой кислоты) с подстилающим (обычно, каменным) субстратом (Андреев и др., 2014). Наиболее часто в талломах лишайников находят оксалаты металлов с общей формулой  $Me^{2+}(C_2O_4) \cdot nH_2O$  ( $Me^{2+} = Ca, Cu, Mg, Mn$ ) (Frank-Kamenetskaya et al., 2019, 2021; Wilson et al., 1980, 1981). Образование оксалатов тяжелых металлов активно используется в биотехнологиях по обезвреживанию токсичных металлов в различных средах за счет связывания их в стабильной, нерастворимой или слаборастворимой форме (Sartet et al., 1998). Оксалаты Ca обнаружены в талломах лишайников, произрастающих на любых Ca-содержащих каменных субстратах (карбонатных, силикатных, фосфатных и др.) (Frank-Kamenetskaya et al., 2019). Среди оксалатов, встречающихся в биопленках, наиболее распространены оксалаты Ca (уэвеллит  $(Ca(C_2O_4) \cdot H_2O)$  и уэделлит  $(Ca(C_2O_4) \cdot (2.5-x)H_2O)$ ) (Frank-Kamenetskaya et al., 2019). Оксалаты обычно описываются в накипных и листоватых лишайниках и только одна находка известна в кустистых лишайниках (Rucova et al., 2022). Ниже описаны оксалаты Ca, найденные в чешуйчато-кустистом лишайнике рода *Cladonia* на отвалах Сугурского медного месторождения на Южном Урале, подвергавшихся воздействию аэротехногенного загрязнения тяжелыми металлами, связанного с деятельностью Карабашского медеплавильного комбината (КМК) в Челябинской области (Williamson et al., 2004).

## Краткая характеристика экологической ситуации в районе исследования

Район исследования расположен в подзоне южно-таежных сосново-березовых лесов восточного макросклона Южного Урала. Экосистемы рядом с КМК антропогенно трансформированы в результате длительного воздействия промышленного загрязнения (рис. 1а). Основные выбросы предприятия – сернистые газы и пылевые частицы, содержащие токсичные металлы и полуметаллы (Cu, Pb, Zn, As) (Williamson et al., 2004.). Комбинат начал функционировать в 1910 г., а максимальное количество выбросов было достигнуто в 1960–1980 гг. (140–360 тыс. т в год). После модернизации производства в 1997–2005 гг., количество выбросов постепенно начало снижаться, и в конце 2000-х гг. оно составило около 10 тыс. т в год. (Комплексный..., 2009). Антропогенное загрязнение на территории вокруг КМК характеризуется накопительным эффектом, в результате чего экосистемы оказались полностью разрушенными: плодородные почвы уничтожены, почти полностью отсутствует растительность, территория представляет собой обширную техногенную пустошь (рис. 1а) (Безель, 2006).

Из-за того, что растения способны аккумулировать различные поллютанты, в зоне воздействия КМК их видовое разнообразие значительно снижено, а внешний вид изменен (Веселкин и др., 2017). Здесь произрастает редкостойный березово-сосновый мертвопокровный лес, живой напочвенный покров почти полностью отсутствует и представляет собой редко встречающиеся единичные экземпляры высшей растительности: *Calamagrostis arundinacea* (L.) и *Orthilia secunda* (L.) (вейник тростниковидный и ортилия однобокая, соответственно) (рис. 1б). Мхи практически отсутствуют, лишайниковый ярус обеднен (рис. 1б).

## Сугурское медное месторождение

Сугурское месторождение меди находится на южной окраине г. Карабаш в 3.6 км от КМК (источника выбросов), и в настоящий момент представляет собой несколько обвалившихся шахт и небольших отвалов руд и вскрышных пород (рис. 1в, г). Начало разработки месторождения датируется 1823 г. Отработка месторождения проходила в несколько этапов, шахта затапливалась и снова осушалась. Вначале добывались окисленные медные руды с малахитом, позднее – слабо окис-



Рис. 1. Фото места исследования: а – вид на Карабашский медеплавильный комбинат; б – лес вблизи остатков шахты и отвалов Сугурского месторождения; в – вход в заваленную шахту; г – отвалы; д – участки мохово-лишайникового яруса; е – фрагмент лишайника рода *Cladonia* на субстрате;

Fig. 1. Photos of the studied area: а – view to the Karabash copper smelter; б – forest around the relics of mine and dump of the Sugur deposit; в – entrance to a blocked mine; г – dumps; д – fragments of a moss-lichen layer; е – lichen of genus *Cladonia* on substrate.

ленные медные руды (Заварицкий, 1927). В 1941 г. шахта была окончательно закрыта ввиду нецелесообразности продолжения работ. Таким образом, возраст отвалов и промплощадки составляет ~80 лет. Одна из шахт в последние годы была обвалена.

Месторождение приурочено к контакту серпентинитов с известняками, в 70 м восточнее него отмечены тела диоритов. В отвалах отмечались скарны и тальк-карбонатные метасоматиты и описаны минералы группы серпентина, гранат (андрадит), эпидот, диопсид, кальцит, клинохлор, кварц, полевые шпаты, барит, кальцит, хромит, магнетит, пирит, халькопирит и другие, более редкие сульфиды (Попов и др., 2022). На обломках сульфидных руд и сульфидсодержащих метасоматитов в отвалах в сухую погоду образуются корки водорастворимых сульфатов Mg, Fe и Al. На старых отвалах месторождения почвы отсутствуют. Кустистые лишайники рода *Cladonia*, в которых обнаружены оксалаты Са, встречаются на отвалах и в непосредственной близости к ним, на субстратах, покрытых остатками прошлогодней палой листвы (рис. 1д, е).

### Материал и методы исследования

Образцы лишайников были отобраны с поверхностного слоя отвала Сугурского месторождения. Отбор проб субстрата, находящегося под лишайниками, проводили методом конверта с 2-х глубин: 1) 0–3 см; 2) 3–15 см.

Все аналитические работы проведены в ЮУ ФНИЦ МиГ УрО РАН. Предварительное изучение лишайников и отбор проб для дальнейшего исследования проведены с помощью бинокулярного микроскопа ZEISS Stemi CZ. Срезы получены вручную при помощи тонкого лезвия. Диагностика лишайников проведена до вида по определителю лишайников Среднего Урала (Пауков, Трапезникова, 2005). Срезы лишайников были наклеены на токопроводящий скотч, напылены углеродом и изучены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Vega3 с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) для микроанализа Oxford Instrument X-act при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 0.5 нА.

Образцы лишайников с видимым на СЭМ большим количеством минеральной компоненты изучены методом рентгенофазового анализа на порошковом рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (Cu-анод, графитовый монохроматор). Измерения проводили с шагом 0.02° в диапазоне 2θ 4–70°. Использована подложка из бездифракционного кремния.

Для химического анализа пробы были истерты в порошок и подготовлены навески массой не менее 0.25 г. Содержание примесей в лишайниках и субстрате определено методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на масс-спектрометре Agilent 7700х с программным обеспечением MassHunter. Для метрологического контроля качества анализов использовали стандартные образцы SRM 1547 и SGD-2a.

## Результаты и их обсуждение

**Видовой состав лишайников.** Обычно на отвалах промышленных предприятий, содержащих токсичные элементы, лишайники угнетены и малочисленны. На исследуемой территории обнаружены несколько видов лишайников рода *Cladonia*: *Cladonia cariosa*, *C. chlorophaea*, *C. coniocraea*, *C. pyxidata*, *Cladonia sp.* и *Cladonia sp.* Лишайники представлены в основном угнетенными формами, имеют небольшие размеры, плодовые тела образуются редко.

**Элементный состав подстилающего субстрата и лишайника.** По данным СЭМ с ЭДС и рентгеновской дифрактометрии подстилающий субстрат содержит кальцит, гипс и ангидрит, которые могут быть источником Ca. Таллом лишайника, также как и подстилающий его субстрат, содержат значительное количество потенциально токсичных металлов (Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Sn, Ga, Sb, Mn) и полуметаллов (Se, As, Te), содержания которых существенно превышают средние содержания в земной коре (Скляр и др., 2001), за исключением Ga (рис. 2). Вертикальное распределение примесных

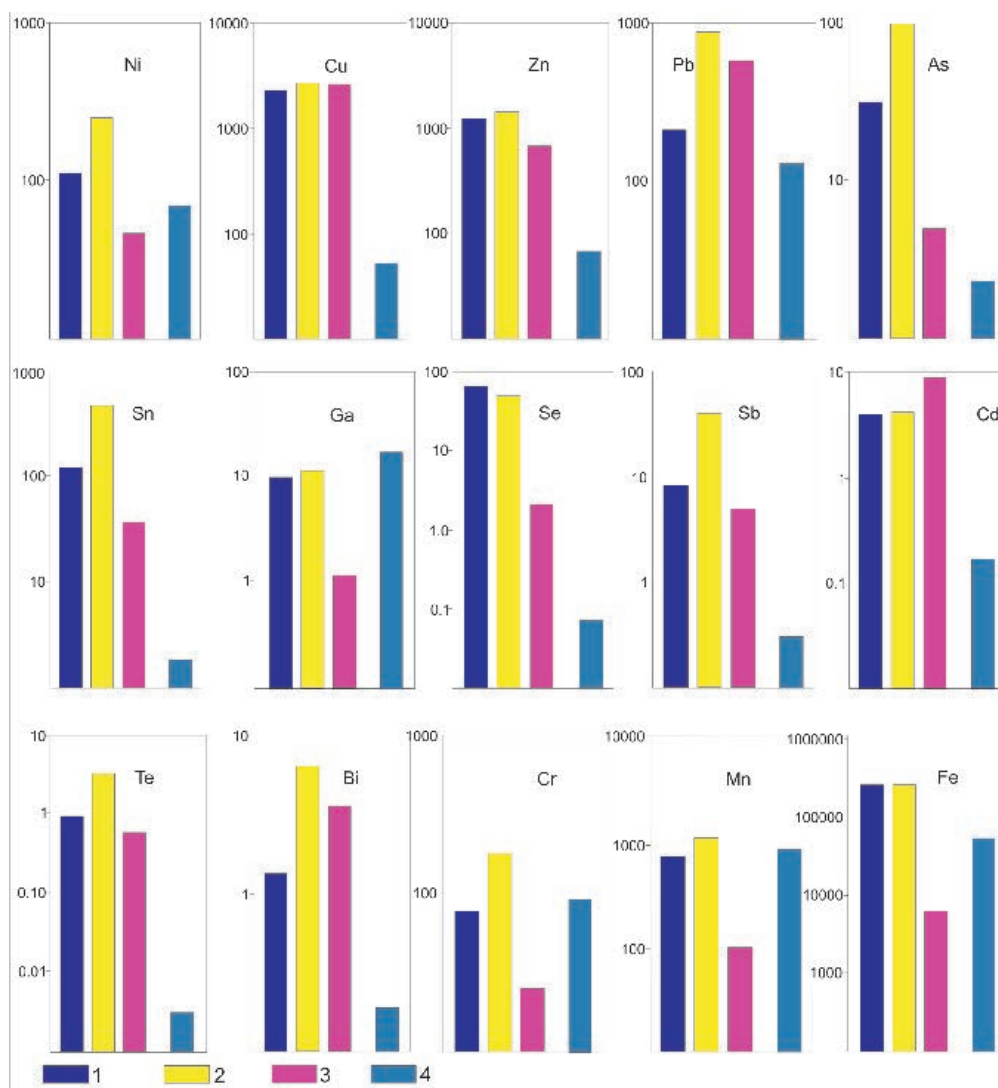


Рис. 2. Сравнение концентраций элементов в субстрате и талломе лишайника со средними содержаниями элементов в земной коре.

1 – нижняя часть субстрата, 2 – поверхностная часть субстрата, 3 – таллом лишайника *C. chlorophaea*, 4 – средние содержания элемента в земной коре (Скляр и др., 2001).

Fig. 2. Comparison of element contents of substrate and lichen thalli with average contents in the Earth's crust.

1 – the lower part of the substrate, 2 – the substrate surface, 3 – lichen thalli of the *C. chlorophaea*, 4 – average element content of the Earth's crust (Sklyarov et al., 2001).

элементов в субстрате и лишайнике отличается для разных элементов.

Содержания Cu, Zn, As, Sn, Sb, Te, Pb и Bi в нижней и приповерхностной части субстрата или близки, или повышаются у поверхности, при этом количество этих элементов в лишайнике может быть значительно ниже, чем в субстрате, но по-прежнему значительно выше средних содержаний в земной коре (Скляр и др., 2001). Вероятно, при длительном существовании отвальной массы происходит перенос вещества разлагающихся сульфидов по капиллярным сетям субстрата к поверхности, а также накопление на поверхности техногенных твердых аэрозольных частиц, но поглощение их лишайником незначительно.

Такие элементы как Fe, Cr, Mn и Ni имеют сходный тренд повышения содержаний от нижней части субстрата к верхней и значительное снижение в лишайнике. Однако их содержания в субстрате, в отличие от первой группы, близки к средним содержаниям в земной коре. Такой характер может объясняться накоплением минералов-концентратов этих элементов (оксигидрооксидов Fe и Mn и хромита) в приповерхностном слое субстрата в результате его промывания дождевыми водами.

Кадмий накапливается в самом лишайнике относительно субстрата и значительно (на два порядка) его содержания превышают средние содержания в земной коре. Несмотря на то, что Cd-содержащие частицы обнаружены не были, он входит в состав выбросов КМК (Williamson et al., 2004).

Таким образом, несмотря на значительное превышение содержаний Cu, Zn, As, Sn, Sb, Te и Bi над средними содержаниями в земной коре, концентрации этих элементов в водных растворах были недостаточными для того, чтобы кристаллизовались оксалаты иных элементов, кроме Ca. Наиболее вероятная форма нахождения этих элементов в лишайниках – захваченные минеральные частицы природного происхождения из отвалов и частицы сложного состава аэрального переноса с КМК, содержащие в себе высокие концентрации Pb, Cu, Sb, As, Cd и др.

*Минералы в лишайнике.* На порошковой рентгенограмме таллома лишайника, содержащего большое количество минеральной компоненты (по визуальной оценке на СЭМ), на фоне интенсивного гало, вызванного преобладанием рентгеноаморфного органического вещества, наблюдаются интенсивные характеристические отражения уз-

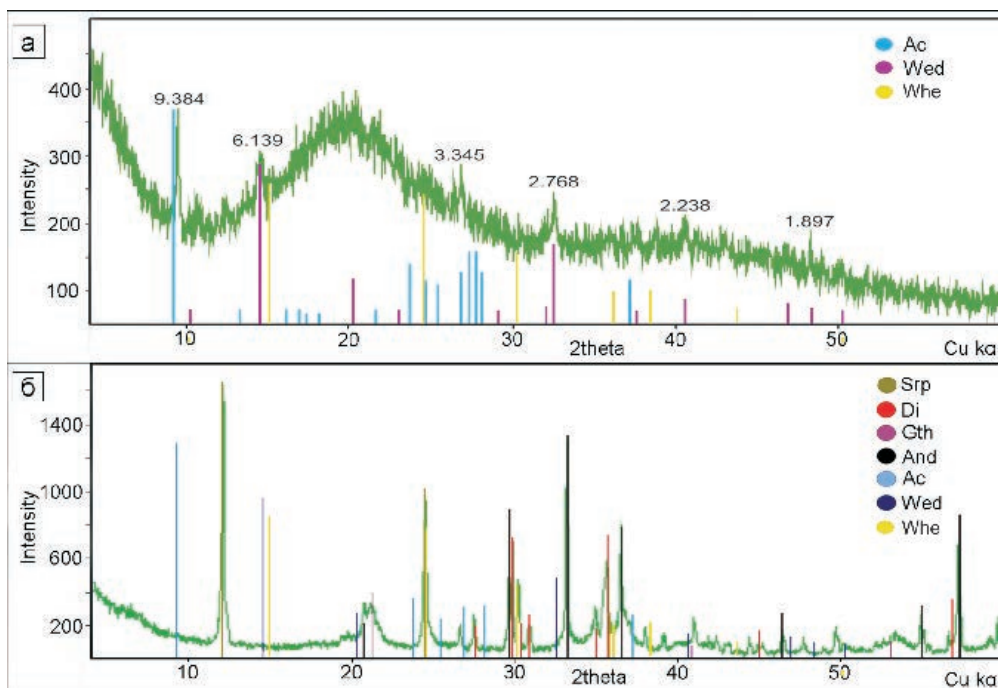


Рис. 3. Дифрактограмма таллома лишайника *C. chlorophaea* (а) и субстрата (б).

Цифрами над пиками обозначены соответствующие межплоскостные расстояния, Å. Ac – водный ацетат Ca (19–200), Wed – уэдделлит (87–655), Whe – уэвеллит, Srp – минералы группы серпентина, Di – диопсид, Gth – гётит, And – андрадит.

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of *C. chlorophaea* lichen thalli (a) and substrate (b).

The numbers above the peaks indicate the corresponding interplane distances, Å. Ac – Ca monohydrate acetate (19–200), Wed – weddellite (87–655), Whe – whewellite, Srp – serpentine group minerals, Di – diopside, Gth – goethite, And – andradite.

деллита и, предположительно, водного ацетата Ca –  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (рис. 3а). Присутствующее на рентгенограмме отражение  $\sim 9.4 \text{ \AA}$ , можно было бы отнести к тальку, однако отсутствие интенсивного отражения талька  $3.13 \text{ \AA}$  дает основания предположить, что это отражение соответствует наиболее интенсивному отражению ацетата Ca. Ацетат Ca отсутствует в списке минеральных видов международной минералогической ассоциации (ММА) и его количество слишком мало для уверенной диагностики по рентгенограмме. Кроме того, ацетат Ca является водорстворимым соединением. Обычно в работах, посвященных биоминерализации в лишайниках, описывается уэдделлит совместно с одноводным оксалатом Ca уэвеллитом (Vereshchagin et al., 2023; Frank-Kamenetskaya et al., 2019), но качество

рентгенограммы (интенсивные колебания фона) не позволяет однозначно ответить на вопрос о присутствии в исследуемых лишайниках уэвеллита.

На рентгенограмме подстилающего субстрата присутствуют отражения, характерные для гётита, серпентина, диопсида и андрадита (рис. 3б), а отражения, соответствующие минералам, обнаруженным в талломах лишайника *C. chlorophaea* (уэдделлиту и водному ацетату Ca), отсутствуют. Таким образом, можно заключить, что найденные в талломе лишайника оксалаты Ca являются биоминералами, а их образование связано с взаимодействием продуктов метаболизма лишайника и подстилающим минеральным субстратом. Присутствие водорстворимого ацетата Ca, возможно, связано с обезвоживанием таллома при хранении и пробоподготовке.

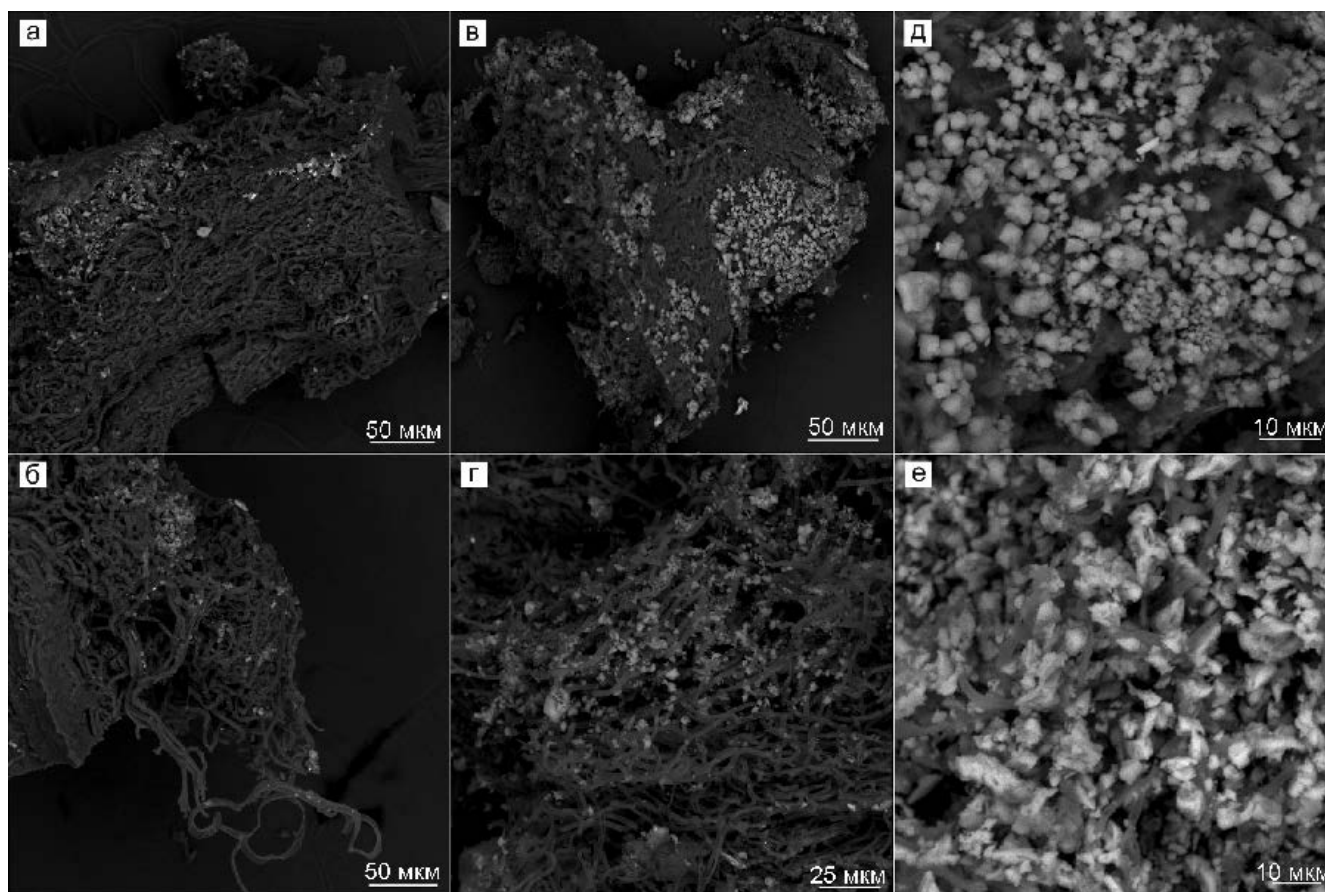


Рис. 4. Срезы лишайника рода *Cladonia*: а, б – срез наружной части таллома; в – верхушечная часть лишайника; г – срез внутренней части; д, е – морфология биоминералов: д – субизометричные дипирамидальные кристаллы оксалата Ca (уэдделлита), е – пластинчатые кристаллы предположительно оксалата Ca уэвеллита и/или ацетата Ca.

Здесь и на рис. 5 и 6, BSE фото.

Fig. 4. Sections of lichen of the genus *Cladonia*: а, б – section of the outer part of the thallus; в – the apical part of the lichen; г – section of the inner part; д, е – morphology of biominerals: д – subisometric dipyrnidal crystals of Ca oxalate (weddelite); е – platy crystals of probable Ca oxalate (whewellite) and/or Ca acetate.

Here and in Figs. 5 and 6, BSE images.

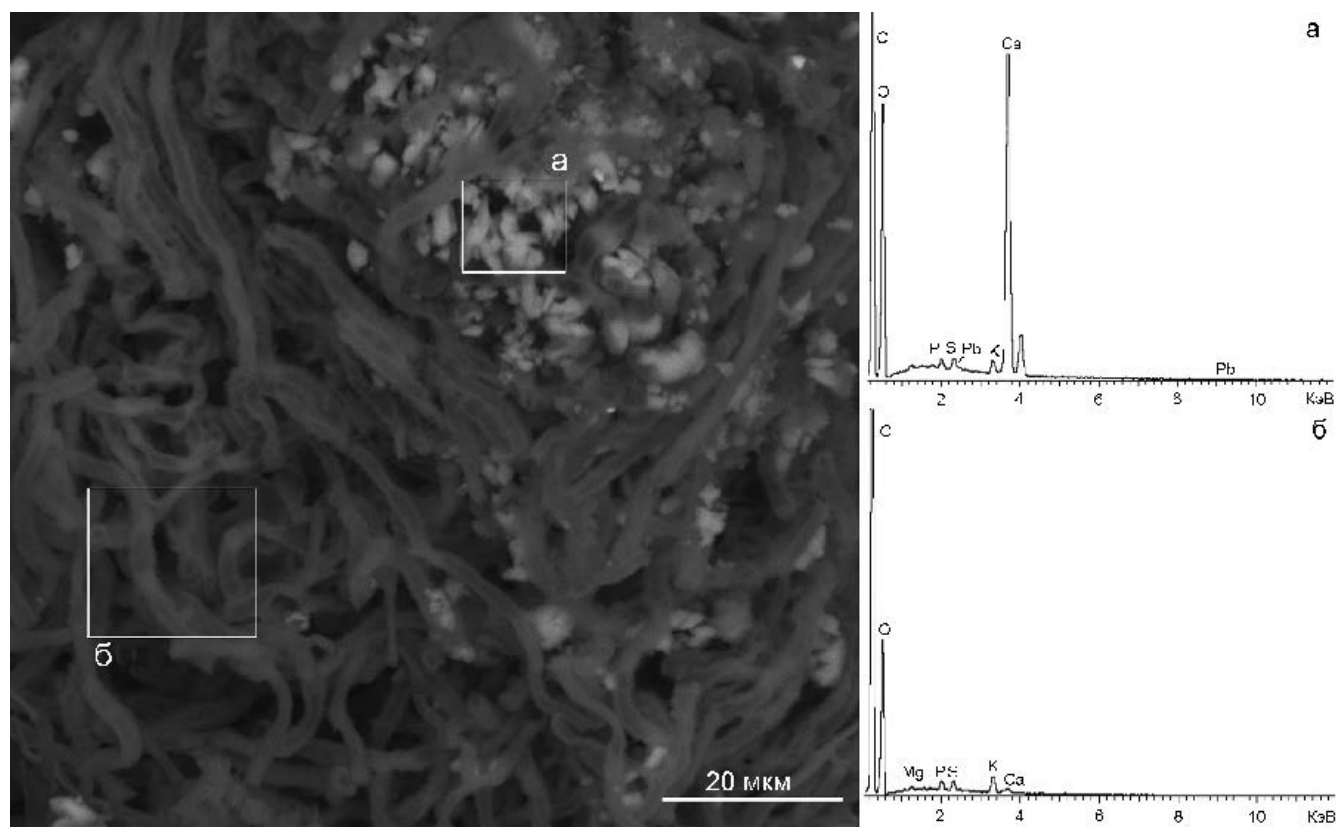


Рис. 5. Таллом *C. chlorophaea* со скоплением минерального вещества (а) и гифы без кристаллов (б) и их ЭД спектры.  
Fig. 5. Thalli of the lichens *C. chlorophaea* with minerals (a) and mineral-free hypha (b) and ED spectrum.

По данным СЭМ в лишайнике *C. chlorophaea* присутствуют скопления кристаллов двух типов: изометричных дипирамидальных размером 0.5–8.0 мкм (рис. 4д) и пластинчатых размером менее 1 мкм до 4 мкм (рис. 4е). Морфология кристаллов первого типа соответствует узеллиту (Vereshchagin et al., 2023), а среди пластинчатых кристаллов предполагается присутствие как уэвеллита, морфологически сходного с описанным в статье (Vereshchagin et al., 2023), так и ацетата, предположительно выявленного по рентгенограмме. Кристаллы локализованы как внутри таллома лишайника (рис. 4б, г), так и на его поверхности (рис. 4в) и в некоторых случаях расщеплены. На BSE фото хорошо видно, что они ассоциированы с микобионтом лишайника: нарастают на гифы, повторяя их форму (рис. 4б) или свободно располагаются в переплетениях гифов (рис. 4г).

Наибольшее количество кристаллов локализовано в верхней части таллома (рис. 4в), а также в поверхностных слоях (рис. 4а). Вероятнее всего, это связано с тем, что верхушечные части более молодые, в этом направлении осуществляется рост

лишайника, и биохимические процессы в них протекают интенсивнее, а оксалаты, образовавшиеся ранее в глубинных слоях талломов лишайников, частично растворены под действием агрессивных продуктов метаболизма и окружающей среды.

На ЭД спектрах кристаллов оксалатов Ca фиксируются слабые пики Pb (рис. 5а), при этом на спектрах частей таллома лишайника *C. chlorophaea* без видимых включений минеральных частиц Pb отсутствует (рис. 5б). Обогащение оксалатов Ca свинцом описано в статье (Vereshchagin et al., 2023), однако механизм этого обогащения (изоморфный или адсорбционный) пока не ясен и требует дальнейшего изучения.

Помимо кристаллических фаз, образовавшихся в результате жизнедеятельности лишайника (оксалатов и ацетата(?)) в теле лишайников обнаружены минеральные частицы размером 1–50 мкм. По составу, оцененному по ЭД спектрам, и морфологии частицы можно разделить на 1) угловатые обломки пород и руд, захваченные растущим лишайником из субстрата (рис. 6д–ж), и 2) сфероидальные техногенные Cu- и Fe-содержащие оксидные, сили-

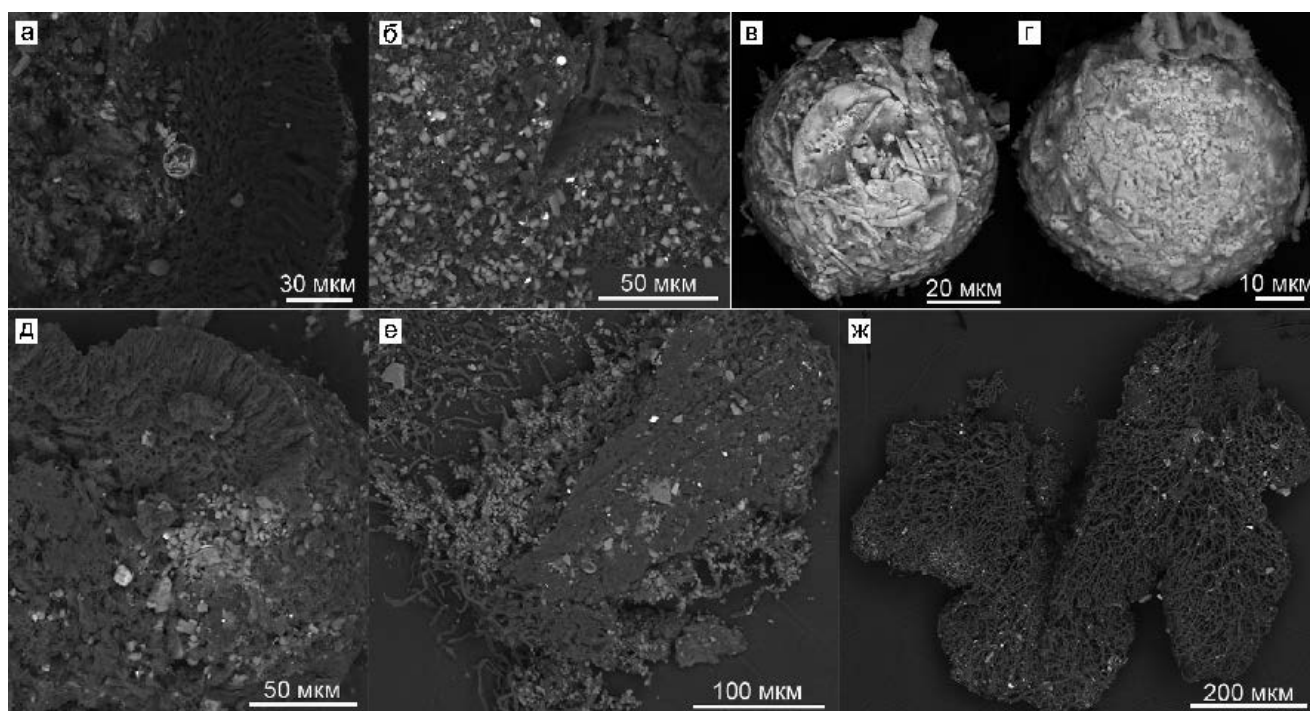


Рис. 6. Минеральные частицы различного состава, обнаруженные в лишайниках: а–г – сфероидальные зерна внутри тела (а) и на поверхности (б) лишайника; в, г – отдельные сферические частицы; д–ж – угловатые минеральные обломки внутри тела (д, е) и на поверхности (ж) лишайника.

Fig. 6. Mineral particles of various compositions found in lichens: а–г – spherical mineral grains inside the lichen thalli (а) and on its surface (б); в, г – individual spherical particles; д–ж – angular mineral fragments inside the lichen thalli (д, е) and on its surface (ж).

катные и сульфидные, связанные с деятельностью КМК и привнесенные ветром или поверхностными водотоками (рис. 6а–г) (Williamson et al., 2004).

Среди обломков природных минералов по ЭД спектрам определены минералы группы серпентина, оксиды и гидрооксиды Fe (предположительно, гётит, гематит, магнетит), гипс, пирит, эпидот, кварц, плагиоклаз (альбит и промежуточные члены ряда альбит–анортит), андрадит, халькопирит, диопсид, хромит, альбит, хлорит, слюды (биотит и мусковит), титанит, сфалерит, барит, борнит (?), галенит, бромаргирит (?), шпинель, ильменит. Техногенные сферические частицы условно можно разделить на два типа: силикаты Fe, и Cu с примесью Mg и Al, Ba и Zn и сульфиды Cu, Zn и Sb с примесями As и Pb.

### Закключение

В талломе чешуйчато-кустистого лишайника *Cladonia chlorophaea*, отобранного на отвалах Сугурского медного месторождения на Южном Урале, подвергавшихся воздействию аэрозольных выпадений Карабашского медеплавильного ком-

бината, впервые обнаружены кристаллы оксалатов Ca – преимущественно узелелита. Потенциально токсичные металлы и полуметаллы (Ni, Cu, Zn, Cr, Sn, Sb, Mn, Se, As) в лишайниках концентрируются в виде угловатых зерен природных минералов, входивших в состав пород и руд месторождения, а также в сферических техногенных минеральных частицах, связанных с деятельностью комбината. Свинец локализован на поверхности кристаллов оксалатов Ca, что говорит об их интенсивном взаимодействии (изоморфном или адсорбционном). Частицы, содержащие Cd, не обнаружены.

Авторы выражают благодарность рецензентам О.С. Верецагину и О.В. Франк-Каменецкой, а также Е.В. Белозуб за ценные замечания, которые позволили улучшить текст рукописи, и А.Г. Паукову за советы и помощь в определении лишайников. Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-01324-23-00.

## Литература

Андреев М.П., Ахти Т., Войцехович А.А., Гагарина Л.В., Гимельбрант Д.Е., Давыдов Е.А., Конорева Л.А., Кузнецова Е.С., Макрый Т.В., Надина О.В., Рандлане Т., Сааг А., Степанчикова И.С., Урбанавичюс Г.П. (2014) Флора лишайников России. Биология, экология, разнообразие, распространение и методы изучения лишайников. Москва, Санкт-Петербург, Товарищество научных изданий КМК, 392 с.

Безель В.С. (2006) Экологическая токсикология: популяционный и биоценотический аспекты. Екатеринбург, Гошицкий, 280 с.

Веселкин Д.В., Куянцева Н.Б., Чашина О.Е., Коротева Е.В. (2017) Мониторинг загрязнения древесных растений тяжелыми металлами возле Карабашского медеплавильного комбината. *Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Мониторинг состояния и загрязнения окружающей среды. Основные результаты и пути развития»*. Москва, ИГКЭ Росгидромета и РАН, с. 245–247.

Заварицкий А.Н. (1927) Геологический очерк месторождений медных руд на Урале. Часть 1. Колчеданные месторождения на Урале. Л., Издание геологического комитета, 151 с.

Комплексный доклад «О состоянии окружающей среды Челябинской области в 2008 году» (2009) Министерство по радиационной и экологической безопасности Челябинской области, Челябинская область.

Мучник Е.Э., Инсарова И.Д., Казакова М.В. (2011) Учебный определитель лишайников Средней России: учебно-методическое пособие. Рязань, Рязанский государственный университет, 359 с.

Пауков А.Г., Трапезникова С.Н. (2005) Определитель лишайников Среднего Урала. Екатеринбург, Издательство Уральского университета, 207 с.

Попов В.А., Рассомахин М.А., Попова В.И. (2022) Новые данные о минералогии Сугурского медного месторождения на Южном Урале. *Минералогия*, 8(2), 23–36.

Рябкова К.А. (1981) Лишайники Урала (учебное пособие). Свердловск, 52 с.

Скляр Е.В., Гладкочуб Д.П., Донская Т.В., Иванов А.В., Летникова Е.Ф., Миронов А.Т., Бараш И.Г., Буланов В.А., Сизых А.И. (2001) Интерпретация геохимических данных. М., Интернет Инжиниринг, 288 с.

Frank-Kamenetskaya O.V., Ivanyuk G.Yu., Zelenskaya M.S., Izatulina A.R., Kalashnikov A.O., Vlasov D.Yu., Polyanskaya E.I. (2019) Calcium oxalates in lichens on surface of apatite-nepheline ore (Kola Peninsula, Russia). *Minerals*, 9(11), 656.

Frank-Kamenetskaya O.V., Zelenskaya M.S., Izatulina A.R., Vereshchagin O.S., Vlasov D.Yu., Himelbrant D.E., Pankin D.V. (2021) Copper oxalate formation by lichens and fungi. *Scientific Reports*, 11, 24239.

Purvis O.W., Coppins B.J., Hawksworth D.L., James P.W., Moore D.M. (1992) The lichen flora of Great Britain and Ireland. London, Natural History Museum Publications in association with the British Lichen Society. 710 p.

Rucova D., Dordevic T., Balaz M., Weidinger M., Lang I., Gajdos A., Goga M. (2022) Investigation of calcium forms in lichens from travertine sites. *Plants*, 11(5), 620.

Sarret G., Manceau A., Cuny D., Haluwyn C.V., Déruelle S., Hazemann J.-L., Soldo Y., Eybert-Bérard L., Menthonnex J.-J. (1998) Mechanisms of lichen resistance to metallic pollution. *Environmental Science Technology*, 32(21), 3325–3330.

Vereshchagin O.S., Frank-Kamenetskaya O.V., Vlasov D.Yu., Zelenskaya M.S., Rodina O.A., Chernyshova I.A., Himelbrant D.E., Stepanchikova I.S., Britvin S.N. (2023) Microbial biomineralization under extreme conditions: case study of basaltic rocks, Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia. *Catena*, 226, 107048.

Williamson B.J., Udachin V., Purvis O.W., Spiro B., Cressey G., Jones G.C. (2004) Characterisation of airborne particulate pollution in the Cu smelter and former mining town of Karabash, South Ural mountains of Russia. *Environmental Monitoring and Assessment*, 98, 235–259.

Wilson M. J., Jones D., Mchardy W.J. (1981) The weathering of serpentinite by lecanora atra. *Lichenologist*, 13(2), 167–176.

Wilson M. J., Jones D., Russell J. D. (1980) Glushinskite, a naturally occurring magnesium oxalate. *Mineralogical Magazine*, 43(331), 837–840.

## References

Andreev M.P., Akhti T., Voytsekhovich A.A., Gagarina L.V., Gimel'brant D.E., Davydov E.A., Konoreva L.A., Kuznetsova E.S., Makriy T.V., Nadina O.V., Randlane T., Saag A., Stepanchikova I.S., Urbanavichyus G.P. (2014) [Flora of lichens of Russia. Biology, ecology, diversity, distribution and methods of study of lichens]. Moscow, St. Petersburg, Товарищество научных изданий КМК, 392 p. (in Russian)

Bezel V.S. (2006) [Ecological toxicology: population and biocenotic aspects]. Yekaterinburg, Goshitsky, 280 p. (in Russian)

[Comprehensive Report «On the state of environment of Chelyabinsk region in 2008»]. (2009) Chelyabinsk, Ministry of Radiation and Environmental Safety of Chelyabinsk region. (in Russian)

Frank-Kamenetskaya O.V., Ivanyuk G.Yu., Zelenskaya M.S., Izatulina A.R., Kalashnikov A.O., Vlasov D.Yu., Polyanskaya E.I. (2019) Calcium oxalates in lichens on surface of apatite-nepheline ore (Kola Peninsula, Russia). *Minerals*, 9(11), 656

- Frank-Kamenetskaya O.V., Zelenskaya M.S., Izatulina A.R., Vereshchagin O.S., Vlasov D.Yu., Himelbrant D.E., Pankin D.V. (2021) Copper oxalate formation by lichens and fungi. *Scientific Reports*, **11**, 24239
- Muchnik E.E., Insarova I.D., Kazakova M.V. (2011) [Educational guide for lichens of Central Russia]. Ryazan, Ryazanski gosudarstvennyy universitet, 359 p. (in Russian)
- Paukov A.G., Trapeznikova S.N. (2005) [Guide for lichens of the Central Urals]. Yekaterinburg, Izdatelstvo Uralskogo universiteta, 207 p. (in Russian)
- Popov V.A., Rassomakhin M.A., Popova V.I. (2022) [New data on mineralogy of the Sugur copper deposit, South Urals]. *Mineralogiya [Mineralogy]*, **8**(2), 23–36. (in Russian)
- Purvis O.W., Coppins B.J., Hawksworth D.L., James P.W., Moore D.M. (1992) The lichen flora of Great Britain and Ireland. London, Natural History Museum Publications in association with the British Lichen Society. 710 p.
- Rucova D., Dordevic T., Balaz M., Weidinger M., Lang I., Gajdos A., Goga M. (2022) Investigation of calcium forms in lichens from travertine sites. *Plants*, **11**(5), 620.
- Ryabkova K.A. (1981) [Lichens of the Urals (a tutorial)]. Sverdlovsk, 52 p. (in Russian)
- Sarret G., Manceau A., Cuny D., Haluwyn C.V., Déruelle S., Hazemann J.-L., Soldo Y., Eybert-Bérard L., Menthonnex J.-J. (1998) Mechanisms of lichen resistance to metallic pollution. *Environmental Science Technology*, **32**(21), 3325–3330
- Sklyarov E.V., Gladkochub D.P., Don-skaya T.V., Ivanov A.V., Letnikova E.F., Mironov A.T., Barash I.G., Bulanov V.A., Sizykh A.I. (2001) [Interpretation of geochemical data]. Moscow, Internet Engineering, 288 p. (in Russian)
- Vereshchagin O.S., Frank-Kamenetskaya O.V., Vlasov D.Yu., Zelenskaya M.S., Rodina O.A., Chernyshova I.A., Himelbrant D.E., Stepanchikova I.S., Britvin S.N. (2023) Microbial biomineralization under extreme conditions: Case study of basaltic rocks, Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia. *Catena*, **226**, 107048
- Veselkin D.V., Kuyantseva N.B., Chashchina O.E., Koroteeva E.V. (2017) [Monitoring of contamination of woody plants with heavy metals near the Karabash copper smelter]. *Tezisy dokladov Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii «Monitoring sostoyaniya i zagryazneniya okruzhayushchey sredy. Osnovnye rezul'taty i puti razvitiya» [Abstracts of the All-Russian Scientific Conference «Monitoring of the State and Pollution of Environment. Main Results and Ways of Development»]*. Moscow, IGKE Rosgidrometa i RAN, p. 245–247. (in Russian)
- Williamson B.J., Udachin V., Purvis O.W., Spiro B., Cressey G., Jones G.C. (2004) Characterisation of airborne particulate pollution in the cu smelter and former mining town of Karabash, South Ural mountains of Russia. *Environmental Monitoring and Assessment*, **98**, 235–259
- Wilson M. J., Jones D., Mchardy W.J. (1981) The weathering of serpentinite by lecanora atra. *Lichenologist*, **13**(2), 167–176
- Wilson M.J., Jones D., Russell J.D. (1980) Glushinskite, a naturally occurring magnesium oxalate. *Mineralogical Magazine*, **43**(331), 837–840
- Zavaritsky A.N. (1927) [Geological sketch of copper deposits in the Urals. Part 1. Massive sulfide deposits of the Urals]. Leningrad, Izdanie geologicheskogo komiteta, 151 p. (in Russian).