

Anorganická sekvestrácia uhlíka v autigénnych karbonátoch a ich distribúcia v pôdach na spraši: mikromorfologické aspekty

Ján Čurlík¹ & Martin Kolesár²

¹ Svätoplukova 24, 902 01 Pezinok; curlikj@gmail.com

² Katedra geochemie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava

AGEOS Inorganic carbon sequestration in authigenic carbonates and their distribution in loessic soils: some micromorphological aspects

Abstract: The presented paper is dealing with inorganic carbon sequestration into soil authigenic carbonates. Processes of authigenic carbonates formation are part of terrestrial biogeochemical cycle of carbon, which starts with co-accumulation of Ca and oxalic acid in plants. The Ca-oxalates produced by decay of plant debris are transformed into authigenic carbonates (calcites), and represent long term sink of carbon into the soil. In addition to Ca-oxalates, Ca and Mg ions necessary for carbonate formation comes also from air (precipitation, dust), decaying organic matter, subsurface water flow and mineral weathering. The distribution pattern of calcites with depth on loessic soils of SW Slovakia indicate that soil water regime has played a decisive role at vertical redistribution of individual forms of calcites. This is based on results of the micromorphological study. In the paper we also support inorganic origin of needle calcites zones and formation of micritic calcite horizons due to gradual coalescing of needle calcites.

Key words: inorganic carbon sequestration, authigenic carbonates, Ca-oxalate-carbonate pathway, needle shaped and micritic calcites in soil, loessic soils, micromorphological aspects

1. ÚVOD

Pod sekvestráciou uhlíka rozumieme transfer CO₂ alebo ďalších foriem C z atmosféry, do iných, dlhodobo aktívnych rezervoárov, akými sú moria a oceány, pôda, geologické útvary a biota, s cieľom znížiť alebo zabrzdiť rýchlosť zvyšovania obsahu CO₂ v atmosfére, ktorý spolu s ostatnými skleníkovými plynmi ovplyvňuje procesy globálneho otepľovania a klimatické zmeny na Zemi (Lal, 2008).

Koncentrácia CO₂ v atmosfére vzrástla od r. 1850 dodnes z 0,028 na 0,04 % a narastá každý rok o 0,46 % z jeho celkového množstva (WMO, 2006). V tejto súvislosti sa zistil aj nárast globálnej teploty od r. 1975 o 0,15 °C za každých desať rokov. Z toho vyplýva aj záujem stabilizovať obsah CO₂ v ovzduší a to vytváraním možností záchytu v nových, alebo zvýšením koncentrácie uhlíka v známych rezervoároch, prostredníctvom biologických, chemických a fyzikálnych procesov (Schrag, 2007; Kucharič et al., 2011). Konkrétne spôsoby sekvestrácie CO₂ môžu byť nasledovné: (a) odstraňovanie CO₂ z atmosféry a dlhodobé ukladanie vo vhodnom rezervoári, (b) odstraňovanie CO₂ z priemyselných výrobných a jeho vtlačenie do vhodných geologických štruktúr, do vyťažených priestorov alebo do morí a oceánov a (c) zachytávanie CO₂ pri biogeochemických kolobehoch medzi atmosférou a zložkami prírodného prostredia.

Nárast obsahu CO₂ v atmosfére je považovaný za odraz antropogénnej činnosti, akými sú zmena využívania krajiny, odlesňovanie, spaľovanie fosílnych palív a biomasy, vysušovanie mokradí a kultivácia pôd. No prispievajú k tomu aj interakcie medzi biogeochemickými a klimatickými procesmi, zmeny celkového kolobehu uhlíka a vzájomné interakcie medzi jednotlivými rezervoármi uhlíka (Schrag, 2007).

Sekvestrácia uhlíka v pôde prebieha ako jeho uloženie v stabilnej, pevnej forme. Ide o záchyt CO₂ rastlinami (fotosyntéza) alebo jeho priame uchovanie v pôde, priamou alebo nepriamou fixáciou atmosférického CO₂. Podľa odhadov, pôdy obsahujú v povrchových horizontoch pôd do hĺbky 0,5–1,0 m okolo 1500 g·t⁻¹ organického C, čo je viac ako obsah v atmosfére a vo vegetácii (Lal, 2008). Zvýšenie obsahov C v pôde prirodzeným spôsobom by mohlo na určitý čas preklenúť vplyv emisií CO₂ do atmosféry, pokiaľ sa vyvinú a zavedú nové, uhlíkom chudobné technológie.

Formy C v pôde môžu byť *organické* (1550·10⁹ t) alebo *anorganické* (950·10⁹ t). V prechode C medzi atmosférou a terestrickými ekosystémami zohrávajú jedny aj druhé dôležitú úlohu (Batjes, 1996).

Organický uhlík pozostáva zo zvyškov živých organizmov, či produktov ich rozkladu a metabolizmu (humus) a z látok mikrobiálne syntetizovaných z rozkladných produktov. CO₂ odstraňovaný z atmosféry je sekvestrovaný v pôdach prírodnými

procesmi humifikácie. Tieto procesy sú primárne sprostredkované fotosyntézou v rastlinách, kde sa uhlík kumuluje v organických látkach. Zvyšovanie deficitu organických látok je jednou zo súčasných hrozieb pre pôdy (Blum, 2005). Súvisí to s premenou prirodzených ekosystémov na agroekosystémy, čo spôsobuje redukciu koreňovej zóny rastlín a inputu rastlinných zvyškov do pôdy odberom úrody a zvýšením rozkladu (mineralizácie) humusu pri orbe (Lemus & Lal, 2005). Súčasný úbytok organických látok je aj dôsledkom znižovania produkcie maštalného hnoja a erózie pôd. Poľnohospodári nahrádzajú minerálne živiny hnojením priemyselnými hnojivami, ale nedoplňajú obsah uhlíka. Orba, ktorá sa praktizuje v poľnohospodárskych pôdach, znižuje obsah organického uhlíka v dôsledku rozkladu organických látok pri zvýšenej aerácii (Lal, 2001). To podstatne prispieva k ukladaniu organických látok v pôde. Z horeuvedených dôvodov sa mnohé štúdie venované terestrickej sekvestracii uhlíka pre potreby eliminácie vplyvov antropogénnych emisií CO₂ najčastejšie sústreďujú na to, ako zvýšiť obsahy C v pôde vhodnými spôsobmi hospodárenia (Schnitzer, 1991). Zvýšenie obsahu organických látok môže mať pozitívny vplyv aj na zachytávanie vody a živín, zvyšovanie úrodnosti, možnosti obrábania a ochrany pôd voči erózii. Avšak vzhľadom na rôznu dobu pretrvávania jednotlivých foriem organických látok v pôde a v biote, v dôsledku klimatických zmien, zmien vo využití zeme a erózných procesov je ich význam z hľadiska dlhodobej sekvestracie uhlíka relatívne malý (Schlesinger, 1990).

Všetky druhy organických látok v pôde obsahujú priemerne 58–60 % (hm.) C. Ak napríklad pôda obsahuje 1 % organického uhlíka, to znamená, že obsahuje okolo 1,7 % (hm.) organických látok. Medzi pôdou a atmosférou, kde sa nachádza ~760·10⁹ t C (CO₂), sa vymieňa 6·10⁹ t C·r⁻¹ (Eswaran et al., 1993; Schlesinger, 1997).

Dlhodobé ukládanie *organického uhlíka* v pôde (desiatky až tisícky rokov) sa spája len uchovaním jeho chemicky odolných foriem v organominerálnych komplexoch (Post & Kwon, 2000), v inertných zložkách zuhoľnatených zvyškov rastlín, v drevnom uhlí (Fowles, 2007; Skjemstad et al., 1996) a vo *fytolitoch* (opálové biominerály v rastlinách). Podľa Parra & Sullivana (2005), uhlík okludovaný vo fytolitoch môže byť podstatným komponentom organickej hmoty, ktorý sa nemusí objavovať v úhrnnej uhlíkovej bilancii pôdy. SiO₂ je odoberaný koreňmi rastlín ako kyselina kremičitá (Si(OH)₄) a ukladá sa v rastlinných orgánoch, od koreňov, cez stebľa po listy, pričom vytvára formy, ktoré sú druhovo špecifické (Siever & Scott, 1963). Často morfológicky opisujú tvar buniek, najmä tie, ktoré sa ukladajú na stenách buniek (Piperno, 1988). Fytolity sú veľmi rezistentné voči rozkladu v pôdnom prostredí a môžu sa hromadiť. Ich tvorba preto patrí k dôležitým mechanizmom dlhodobej sekvestracie uhlíka. Hoci koncentrácia fytoolitov v pôde je všeobecne pod 3 %, niektoré horizonty tvoria takmer výhradne fytoolity (Drees et al., 1989). Dlhodobá akumulácia fytoolitov je 5–10 krát väčšia pod trvalými trávnyimi porastmi ako pod lesom. Zvýšením potenciálu produkcie fytoletickej organickej hmoty možno teda zvýšiť aj dlhodobú sekvestraciu uhlíka v pôde (Parr & Sullivan, 2005).

Medzi osobitné formy uhlíka patria aj *biominerálne-oxalátové formy*. Oxalické rastliny, ale aj niektoré mikroorganizmy,

ko-akumulujú v pletivách kyseliny oxalové z fotosyntetizujúceho uhlíka a Ca (Mg, Sr... a iné), odoberaného z pôdy cez koreňovú zónu v podobe Ca-oxalátov (niekedy aj kalcitu) v rastlinných pletivách. Tieto formy sa pri rutínnej bilancii uhlíka v pôde obvykle ani neberú do úvahy (Eswaran et al., 1993; Lal, 2008).

Anorganické formy zahŕňajú *elementárny C* (zuhoľnatené rastliny, sadze a drevné uhlie) a *autigénne karbonáty* (kalcit a dolomit) (Schumacher, 2002). Elementárny C pochádza z prírodných požiarov a zo spaľovania fosílnych či prírodných palív (Glaser et al., 1998; Post & Kwon, 2000; Skjemstad et al., 1996).

Autigénne (pedogénne, sekundárne) *karbonáty* sa tvoria priamo v pôdnom prostredí. Majú často v pôde veľmi významné zastúpenie, keď ich podiel predstavuje niekedy viac ako 30 % z pôdných zložiek. Tvorbe autigénnych karbonátov v pôde sa pripisuje v poslednom období veľký význam. V nich dochádza k dlhodobej sekvestracii uhlíka a to práve prechodom cez fázu Ca-oxalátov. Po odumretí rastlín sa biominerálne formy uhlíka, najmä Ca-oxaláty natrvalo nezachovávajú v pôde. V závislosti od pôdných podmienok sa postupne rozkladajú a menia na autigénne karbonáty (Certini et al., 2000; Košir, 2004; Verrecchia et al., 2006; Cailleau et al., 2009^a, 2011; Aragno & Verrecchia, 2012).

Napriek tomu, že sú autigénne karbonáty v pôdach známe a zohľadňované aj klasifikačne (napr. karbonátové variety pôd), takmer nikdy sa im v minulosti neprípisovalo dôležité miesto pri celkovom biogeochemickom kolobehu a pri terestrickej sekvestracii uhlíka. Cieľom tohto článku je prispieť do diskusie o dlhodobej sekvestracii CO₂ v autigénnych karbonátoch a tým aj o možnosti ako znížiť rýchlosť narastania obsahov CO₂ v atmosfére. Doterajšia diskusia je všeobecná. V poslednej časti článku venujeme špecifickú pozornosť vertikálnej diferenciácii foriem autigénnych karbonátov v hlavných pôdných typoch na spráši Trnavskej pahorkatiny (JZ Slovensko) a to na podklade mikromorfológického (a SEM) štúdia. Tieto premeny sú postupné. V pôdach na spráši začínajú tvorbou zón ihličkovitých kalcitov najbližšie k povrchu, s prechodom do súvislých horizontov mikritických kalcitov v nižších horizontoch. Hoci viaceré práce prinášajú úvahy o tvorbe ihličkovitých kalcitov biomineralizáciou húb (Becze-Deák et al., 1997; Braissant et al., 2004; Cailleau et al., 2009^{a,b}; Verrecchia & Verrecchia, 1994), naše štúdie zón ihličkovitých kalcitov podporujú skôr ich anorganickú tvorbu v dôsledku výparných procesov.

Lepšie poznanie tvorby autigénnych karbonátov môže prispieť aj k poznatkom, ako ovplyvniť a usmerniť tieto procesy, s cieľom zvýšiť množstvo dlhodobu sekvestrovaného uhlíka v pôdnom prostredí.

2. TVORBA AUTIGÉNNYCH KARBONÁTOV V PÔDE PRECHODOM CEZ CA-OXALÁTOVÚ FÁZU

Kyselina oxalová (šťaveľová) je jednoduchá dikarboxylová kyselina H₂C₂O₄. Je to bezfarebná kryštalická látka s toxickými účinkami, ktorá sa vyskytuje prirodzene v rôznych druhoch organizmov vrátane zvierat, rastlín a húb, čím spája viaceré trofické úrovne v rámci určitého ekosystému. Jej výskyt a koncentrácia v rôznych živočíšnych a rastlinných druhoch enormne kolíše,

tiež sa mení v závislosti od veku, klimatických a pedologických podmienok (Franceschi, 1987).

Kyselina oxalová sa tvorí pri metabolizme rastlín rôznymi spôsobmi. Uvádza sa premena glykolátov, rozklad oxaloacetátov a premena kyseliny askorbovej (Franceschi, 1987). Tvorí sa intracelulárne aj extracelulárne, hoci najčastejšie sa jej výskyt spája s membránami, kanálkami alebo inklúziami, ktoré sa nachádzajú v asociácii s bunečnými vakuolami (Franceschi & Nakata, 2005). V rastlinách sa najviac koncentruje v listoch, menej v stonkách a najmenej v koreňoch. Jej tvorba sa väčšinou s vekom zvyšuje i keď sú aj opačné prípady. Napríklad mladé bambusové výhonky majú až trojnásobne väčší obsah oxalátov ako staršie (Noonan & Savage, 1999).

Patrí medzi látky so silne chelatizujúcimi účinkami s rôznymi kovmi (Rahman & Kawamura, 2011). Soli rozpustné vo vode tvorí s Na^+ , K^+ , NH_4^+ a nerozpustné s Ca^{2+} , Mg^{2+} a Fe^{2+} . Oxaláty sa tvoria aj s inými potenciálne toxickými prvkami. Ich rozpustnosť vo vode klesá v rade $\text{Ca} > \text{Cd} > \text{Zn} > \{\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cu}\} > \{\text{As}, \text{Sb}, \text{Pb}\} > \text{Hg}$ (Noonan & Savage, 1999; Chatterjee, 2009). Schopnosť kyseliny oxalovej tvoriť cheláty je dôležitým predpokladom mobilizácie a transportu mnohých potenciálne toxických stopových prvkov, jej vplyvu na zvetrávanie minerálov, diagenézu sedimentov a v týchto súvislostiach i na zásobovanie rastlín živinami (Çaliskan, 2000).

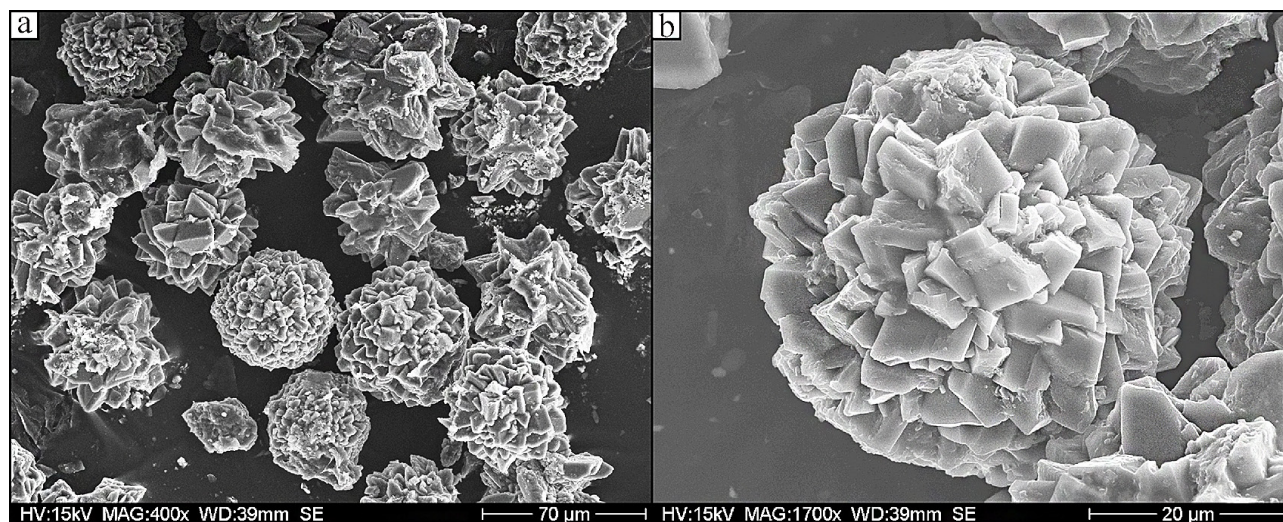
Niektoré rastliny ale aj mikroorganizmy ko-akumulujú vo svojom tele kyselinu oxalovú z fotosyntetizujúceho uhlíka a prvky odoberané z pôdy cez koreňovú zónu. V pôdach sú vápnik a iné ióny (Mg, K, P, Na, Sr, ... atď.) potrebné pre tvorbu oxalátov. Tieto prvky môžu pochádzať zo suchých a mokrych spadov z atmosféry (morské aerosóly, kontinentálny prach, humus), z abiotického a biotického rozpúšťania karbonátových a silikátových minerálov i z rozkladajúcej sa organickej hmoty v pôde (Čurlík, 1993; Capo & Chadwick, 1999). Bolo preukázané, že vo veľmi kyslom tropickom prostredí, kde nie sú karbonáty v pôde je vápnik potrebný na tvorbu Ca-oxalátov získavaný zvetrávaním

rôznych nekarbonátových minerálov (Cailleau et al., 2005, 2011). Organické kyseliny produkované koreňmi a pôdnymi mikroorganizmami toto zvetrávanie urýchľujú (Garvie, 2006). Naopak, pomerne dobre zdokumentované zvýšenie obsahov Ca v pôdnom prostredí sa odráža aj vo zvýšených obsahoch Ca-oxalátov v rastlinných pletivách (Franceschi & Nakata, 2005).

Vzhľadom na zloženie pôd sa rastliny obohacujú predovšetkým o Ca, v menšom množstve o Mg a Na a Cl, ktorých pôvod je predovšetkým v morských aerosóloch. Stoorvogel et al. (1997) a Cailleau et al. (2005) vypočítali aj konkrétnu bilanciu zdrojov Ca na Pobreží Slonoviny. Najväčší prínos udávajú zo zrážok, v priemere až $6,5 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$, z eolického prachu $3,2 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$, zo zvetrávania medzi $0,03$ a $1,43 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$, a zo sorpcného komplexu ($28\text{--}62 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{r}^{-1}$).

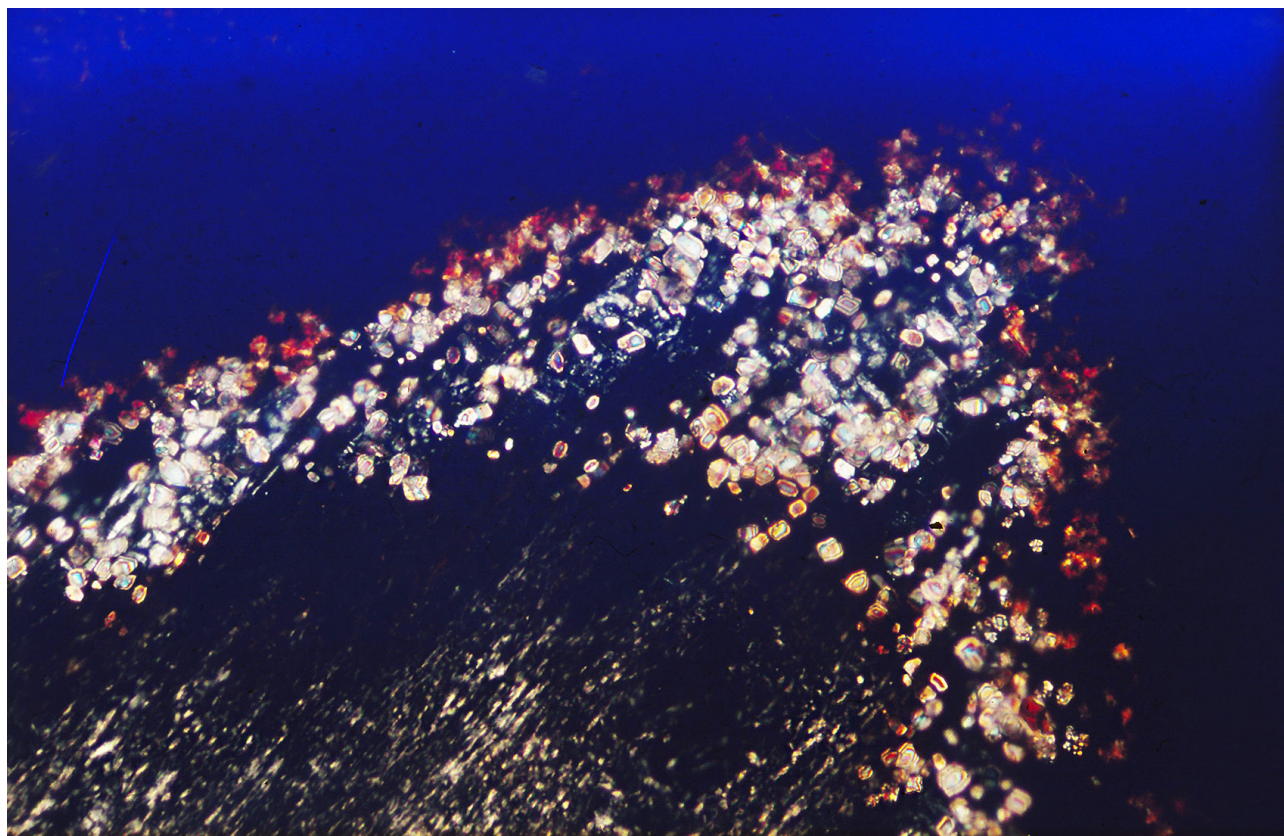
Neobyčajne veľké množstvo Ca-oxalátov sa nachádza v niektorých rastlinných druhoch, resp. v ich orgánoch. Vysoké sú napríklad obsahy v rebarbore (Obr. 1), špenáte, kysličke, petržlene, ale aj v orechoch, kakau, sóji, čiernom čaji a v mnohých ďalších kultúrnych plodinách, v drevitých rastlinách a v krminočinách (Rahman & Kawamura, 2011). V podobe biominerálov ich niekedy nachádzame v podstatných množstvách vo všetkých taxonomických úrovniach fotosyntetizujúcich organizmov. Napríklad niektoré kaktusy ich obsahujú viac ako 80 % a niektoré orgány sóje až 24 % v suchej hmote (Ilarslan et al., 2001). Niektoré stromy fixujú okolo $6 \text{ kg C} \cdot \text{r}^{-1}$ vo forme CaCO_3 . Jeden takýto strom stabilizuje obsah CO_2 v $5\,600\,000 \text{ m}^3$ vzduchu, čiže toľko, koľko sa nachádza v stĺpci vzduchu s priemerom $1\,000 \text{ m}^2$ (Cailleau et al., 2005).

Ca-oxalátom sa pripisuje úloha kontroly koncentrácie hladiny dvoch iónovo aktívnych (potenciálne toxických) zložiek, a to kyseliny oxalovej a Ca. Hoci je Ca považovaný za dôležitú živinu, pri vysokých koncentráciách je toxický pre rastlinné bunky. Rastliny využívajú syntézu oxalátov na reguláciu vnútrobunečného pH a na to, aby udržiavali stabilnú hladinu Ca tým, že vyvrážajú jeho nadbytok vo fyziologicky inaktívnej forme. V stresových



Obr. 1. Ca-oxaláty (whewellit) drúzovitej povahy separované z listov rebarbory (*Rheum rhabarbarum*) sa vyznačujú navzájom podobnou veľkosťou a morfológiou (SEM); a) 400 násobné zväčšenie, b) 1700 násobné zväčšenie.

Fig. 1. Calcium oxalate crystals (druses) separated from leaves of rhubarb (*Rheum rhabarbarum*) are typical by similar size and morphology (SEM image); a) 400× magnification, b) 1700× magnification.



Obr. 2. Výrazná akumulácia Ca-oxalátov vo vonkajšej, čiastočne humifikovanej časti korenia (xyléme), v humusovom horizonte černoze pod mikroskopom (zv. 48×, +N).

Fig. 2. Calcium oxalate crystals in outer part of partly humified plant roots (xylems) in humus horizon of chernozemic soil (magn. 48×, crossed polarizer).

podmienkach kryštáliky Ca-oxalátov môžu byť rastlinami reabsorbované, čo znamená, že plnia aj zásobnú funkciu pre Ca. Majú aj iné ochranné funkcie, akou je podpora stability rastlinných pletív, detoxikácia rastlín, ochrana pred herbivornými živočíchmi (Franceschi, 1987; Franceschi & Nakata, 2005; Nakata, 2012).

Kryštáliky Ca-oxalátov majú rozmanitú morfológiu, od platničiek, cez ihličky (rafidy), drúzy, bipyramídy a prizmy. Vyznačujú sa druhovo špecifickým tvarom, veľkosťou a najmä expanziou buniek pri raste kryštálov, podobne ako fytolity. Tento biomineralizačný proces nie je teda jednoduchý produkt chemického zrážania, ale je geneticky regulovaný (Franceschi & Horner, 1980).

Ca-oxaláty sa vyskytujú v troch základných kryštalografických podobách: *weddellit* (dihydrát – $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), *whewellit* (monohydrát – $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a veľmi zriedka aj trihydrát – *caoxit* (Tazzoli & Domeneghetti, 1980).

Weddellit $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (dihydrát), vytvára milimetrové kryštáliky v rastlinných pletivách. Je tetragonálny, s tvrdosťou 4. Jeho štruktúra je podobná *whewellitu*. Ako autigénny minerál je prítomný v dnových sedimentoch a v rašelinách. *Weddellit*, je pomenovaný podľa výskytu vo Weddellovom mori v Antarktíde, kde tvorí milimetrové kryštáliky v dnových sedimentoch (Tazzoli & Domeneghetti, 1980).

Whewellit $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (monohydrát), ktorý sa vyskytuje v karbonátových žilách, noduliach, v prostredí uhoľných slojov alebo v sedimentoch bohatých na organické látky (hustota

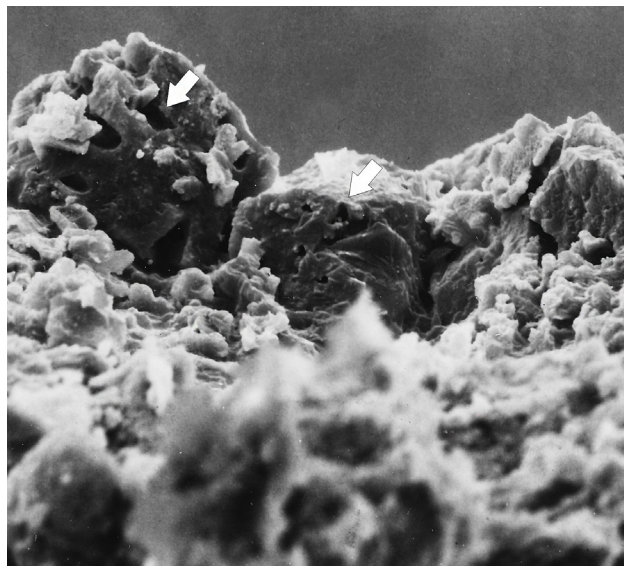
$2,22 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Je zriedkavou formou Ca-oxalátov. Je monoklinický, s tvrdosťou 2,5–3, pomerne odolný voči zvetrávaniu. Vzhľadom k jeho výskytu v horninovom prostredí (v sedimentárnom aj hydrotermálnom) je považovaný za normálny minerál. Niekedy vzniká dehydratáciou *weddellitu*, pričom tvorí ditetragonálne pyramídy. V živých bunkách rastlín je prítomný v podobe mikroskopických, bikonkávnych diskov, vajcovitých kryštálikov alebo v podobe listových obálok (Tazzoli & Domeneghetti, 1980).

3. PREMENA CA-OXALÁTOV NA AUTIGÉNNE KALCITY V PÔDE A MINERÁLNA SEKVESTRÁCIA UHLÍKA

Po odumretí rastlín sa Ca-oxaláty v pôde a v geologických útvaroch natrvalo neukladajú a nedegradujú na základné komponenty. V závislosti od podmienok sa pomaly transformujú na autigénne karbonáty, v ktorých sa dlhodobo sekvestruje uhlík.

Pri mikromorfologickom štúdiu sme Ca-oxaláty pozorovali v rôznych hĺbkach, ale najmä v humusových horizontoch pôd na miestach, kde boli zvyšky koreňov a humifikované časti rastlín (Obr. 2). Ich kryštálmorfne tvary (veľkosť a forma), závisia od taxonomickej skupiny rastlín.

Tieto organominerálne formy sa nezachovávajú v pôde (ani v sedimentoch) natrvalo. Pomerne ľahko sa oxidujú oxalotrofnými



Obr. 3. Znaký korozívnych zmien na Ca-oxalátoch v pôde (SEM, šíp-kami označené miesta naleptania Ca-oxalátov, pôvodné zväčš. 700×).
Fig. 3. Etching pattern in Ca-oxalates in the soil (SEM image, arrows point to corrosive holes, original magn. 700×).

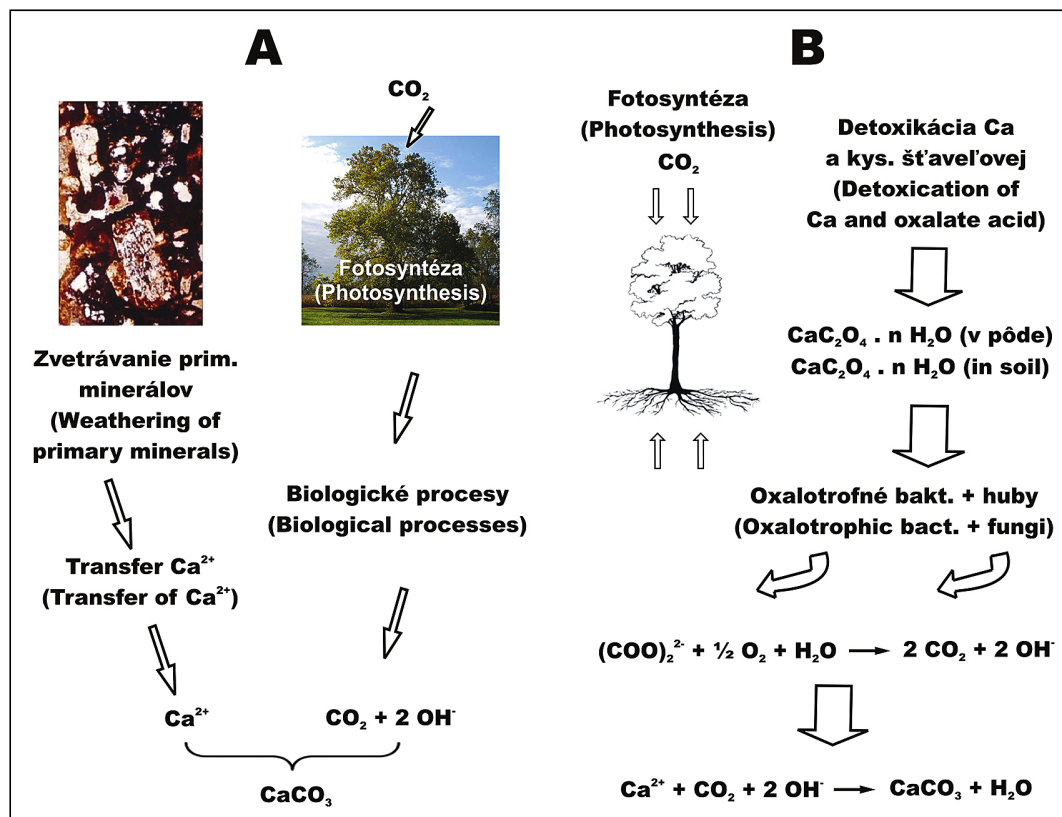
hubami a baktériami (Braissant et al., 2003, 2004; Cailleau et al., 2005). Znaký takejto korózie až rozkladu sa dajú pozorovať pod elektrónovým mikroskopom tak ako je to vidieť na obr. 3.

Ako uvádza celý rad autorov, aeróbná degradácia oxalátov vedie najprv k tvorbe karbonátových a hydrogénkarbonátových

iónov za súčasnej alkalizácie pôdnych roztokov, ktorá nastáva pri konzumácii H^+ iónov mikroorganizmami. Potom dochádza k ich reakcii s Ca^{2+} uvoľneným z oxalátov. Pri procesoch aeróbnej degradácie Ca-oxalátov, ako sa uvádza v literatúre, polovica organického C sa uvoľní do atmosféry (ako CO_2) a druhá polovica sa viaže na autigénny kalcit (Cromack et al., 1979; Certini et al., 2000; Verrecchia et al., 2006; Cailleau et al., 2011), ktorý pretrváva v pôde 10 až 100 krát dlhšie (10^4 – 10^6 r) ako organický C (Retallack, 1990). Na tvorbu autigénnych kalcitov je potrebné alkalické pH pôdnych roztokov (7,3–8,5) a stály prínos Ca^{2+} (Mg^{2+} , ...) iónov (Franceschi & Nakata, 2005; Garvie, 2006).

Pôda je však otvorený systém, tak ako sa v nej kumulujú Ca-oxaláty po odumretí rastlín, môžu sa do nej neustále vnášať suché a mokré spady (zrážky) cez atmosféru, ktoré sú zdrojom Ca^{2+} a iných iónov (Mg^{2+} , K^+ , ...). Avšak výmena plynov medzi ovzduším a pôdou je obmedzená. Obsah kyslíka klesá a stúpa obsah CO_2 . Jeho zdrojmi sú rozklad organických látok, procesy dýchania v pôde a rozpúšťanie karbonátov. Uvedené procesy vedú k zvýšeniu koncentrácie rozpustených látok v pórových roztokoch, podobne ako k ich odparovaniu a zníženie parciálneho tlaku CO_2 v pôdnom vzduchu. Tieto procesy potom urýchľujú tvorbu autigénnych kalcitov.

Elbersen et al. (1999) a Cailleau et al. (2005) poukázali na rozdielny význam tvorby autigénnych kalcitov pre sekvestráciu C v závislosti od zdrojov Ca. Jednoduchý kation Ca^{2+} sa nachádza v zrážkach. Významným zdrojom Ca je predovšetkým rozklad Ca-oxalátov a zvetrávanie silikátových minerálov. Na tvorbu $CaCO_3$ sa v týchto prípadoch spotrebuje atmosférický CO_2 , čiže ide o skutočnú sekvestráciu (Obr. 4). Recyklácia (reprecipitácia)



Obr. 4. Anorganická sekvestrácia uhlíka v pôde. Tento proces sa spája s fixáciou atmosférického CO_2 pri zvetrávaní silikátových minerálov (A) alebo pri premene Ca-oxalátov na autigénny kalcit (B). (Upravené podľa Elbersena et al., 1999 a Braissant et al., 2004).

Fig. 4. Inorganic carbon sequestration in soil. This process is connecting with the fixation of atmospheric CO_2 by the weathering of silicate minerals (A) or by the transformation of Ca-oxalates into authigenic calcite (B). (Modified by Elbersen et al., 1999 and Braissant et al., 2004).

karbonátových hornín vedie síce k zachytávaniu CO₂ zo vzduchu, ale ekvivalentná časť sa predtým uvoľnila pri ich zvetrávaní. Ide teda len o molekulárnu substitúciu CO₂.

Pretože oxaláty sú organické soli, premeny v systéme Ca-oxalát-kalcit predstavujú dôležitý spojovací článok medzi organickým a anorganickým svetom pôd a dôležitú etapu terestrického kolobehu C (Cailleau et al., 2005; Verrecchia et al., 2006). Uvedenou cestou dochádza nielen k sekvestracii C, ale aj ostatných živín (Mg, K, Na a celého radu potenciálne toxických stopových prvkov).

4. METODIKA

Predmetné štúdium sa opiera o mikromorfologickú analýzu neporušených pôdnych vzoriek. Pri tomto štúdiu sme použili výbrusy černozezí a hnedozemí z Trnavskej pahorkatiny, výbrusy černozezných pôd z pokusných parciel SPU Nitra so zaoorávanou jačmennou slamou a lucerkou, ako aj vzorky spraší (Obr. 5). Štúdium týchto vzoriek bolo vykonávané v súlade s metodikou mikromorfologického štúdia (Stoops, 2003). Na porovnanie boli použité aj iné výbrusy starších vzoriek prvého z autorov.

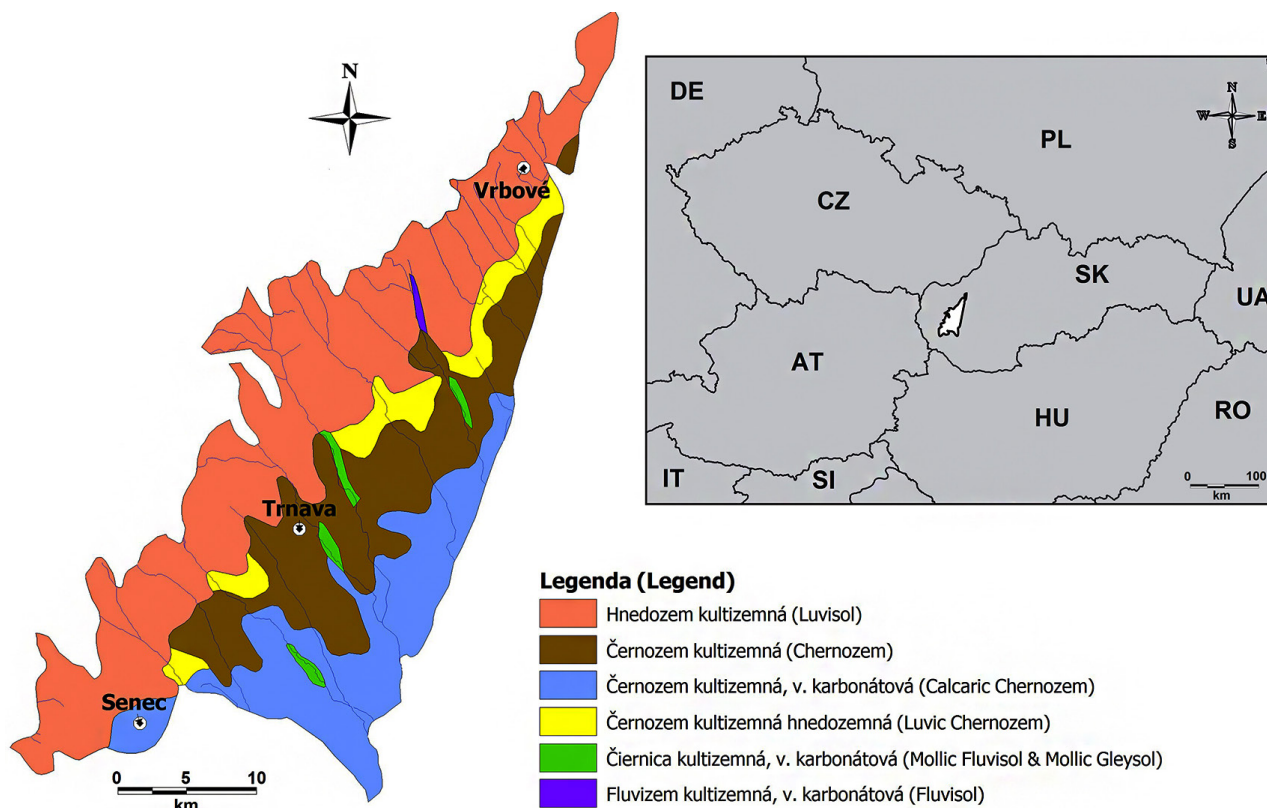
Ca-oxaláty boli izolované z rebarbory a špenátu pomocou modifikovanej metodiky opísanej v práci da Costa et al. (2009). Modifikácia spočívala v použití peroxidu vodíka na dočistenie koncentráту oxalátov od zvyškov rastlinných pletív v poslednej etape premývania.

Izolované a koncentrované vzorky z Ca-oxalátov boli nalepené na hliníkový terčík pomocou obojstrannej lepiacej pásky s uhlíkovou pastou, potom pokovované uhlíkom a pozorované pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu JXA-840 bez WDS 15-40kV, urychl. 1×10⁻⁹, prac. vzdialenosť 8 a 29 mm (analytik M. Čaplovičová, Katedra ložiskovej geológie, PriF UK).

5. DISTRIBÚCIA JEDNOTLIVÝCH FORIEM AUTIGÉNNYCH KARBONÁTOV V PÔDACH NA SPRAŠI NA TRNAVSEJ PAHORKATINE

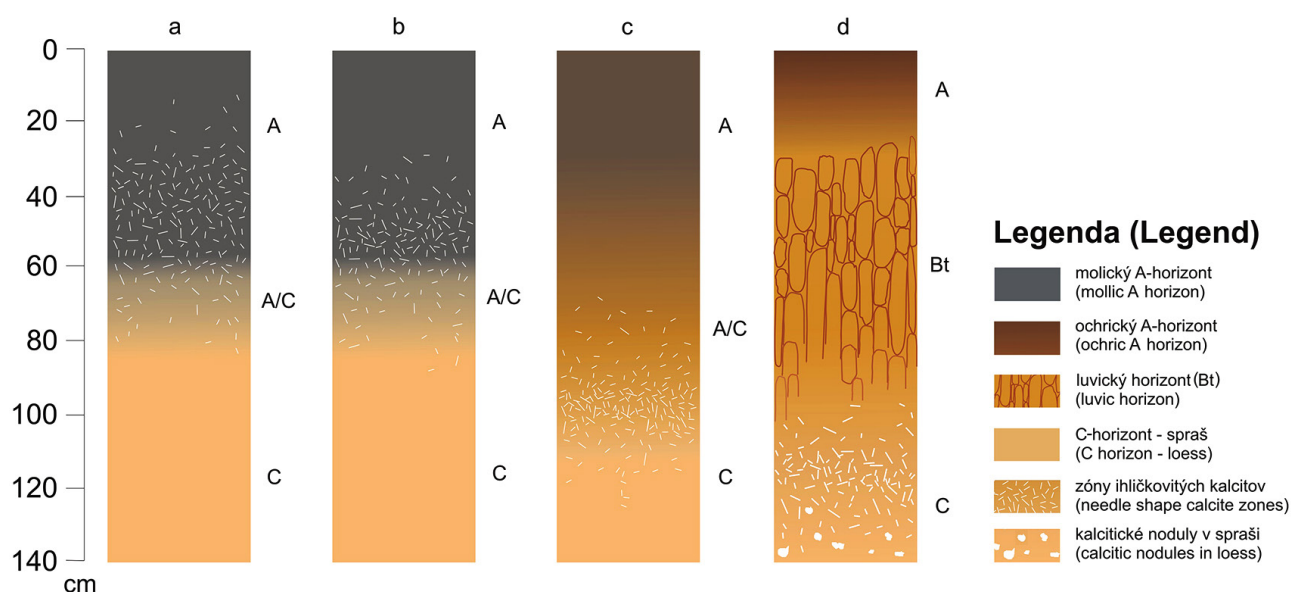
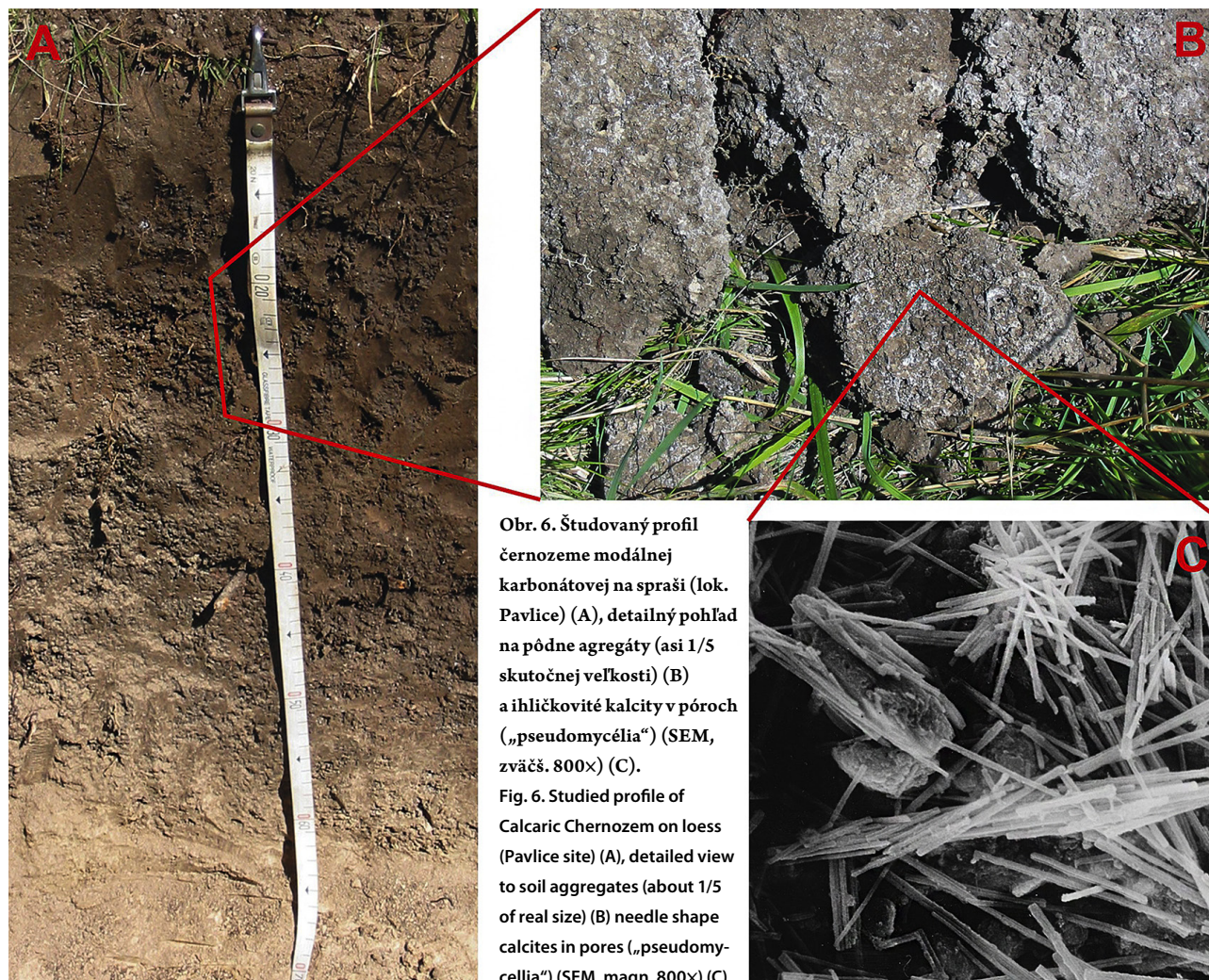
Autigénne karbonáty, ktoré sú v literatúre označované aj ako sekundárne či pedogénne, sú často významnými zložkami pôd. Označenie „autigénne“ sme v tejto práci zvolili preto, lebo termín „sekundárne“ nie je priliehavý v prípadoch opakovanej tvorby (reprecipitácii) karbonátov v pôdach, ktoré už obsahovali sekundárne karbonáty. Termín „pedogénny“ nie je vhodný, ak sa karbonáty v pôde tvoria napríklad pod vplyvom kapilárne vzliňajúcich podzemných vôd (kalkrety podzemných vôd). Tiež pri erózii pôd sa s pôdnymi zložkami translokujú klastogénne karbonáty, ktorých štruktúra môže byť primárna (litogénna) alebo sekundárna (pedogénna). Za autigénne (syn. autochtónne) považujeme v našom chápaní tie karbonáty v pôde, ktoré vznikli na mieste ich súčasného výskytu.

Autigénne karbonáty sa vyskytujú v pôde ako impregnácie rovnomerne rozptýlené v matrixe, vo forme povlakov, nodúl,



Obr. 5. Schematická a pôdna mapa Trnavskej pahorkatiny.

Fig. 5. Schematic and soil map of Trnavská pahorkatina hillyland.



Obr. 7. Schematická ukážka distribúcie zón ihličkovitých kalcitov v jednotlivých pôdnych typoch na spraši: a) černoze kultizemná (v. karbonátová); b) černoze kultizemná; c) černoze kultizemná hnedozemná; d) hnedozem kultizemná (všimnite si hĺbky výskytu zón ihličkovitých kalcitov).

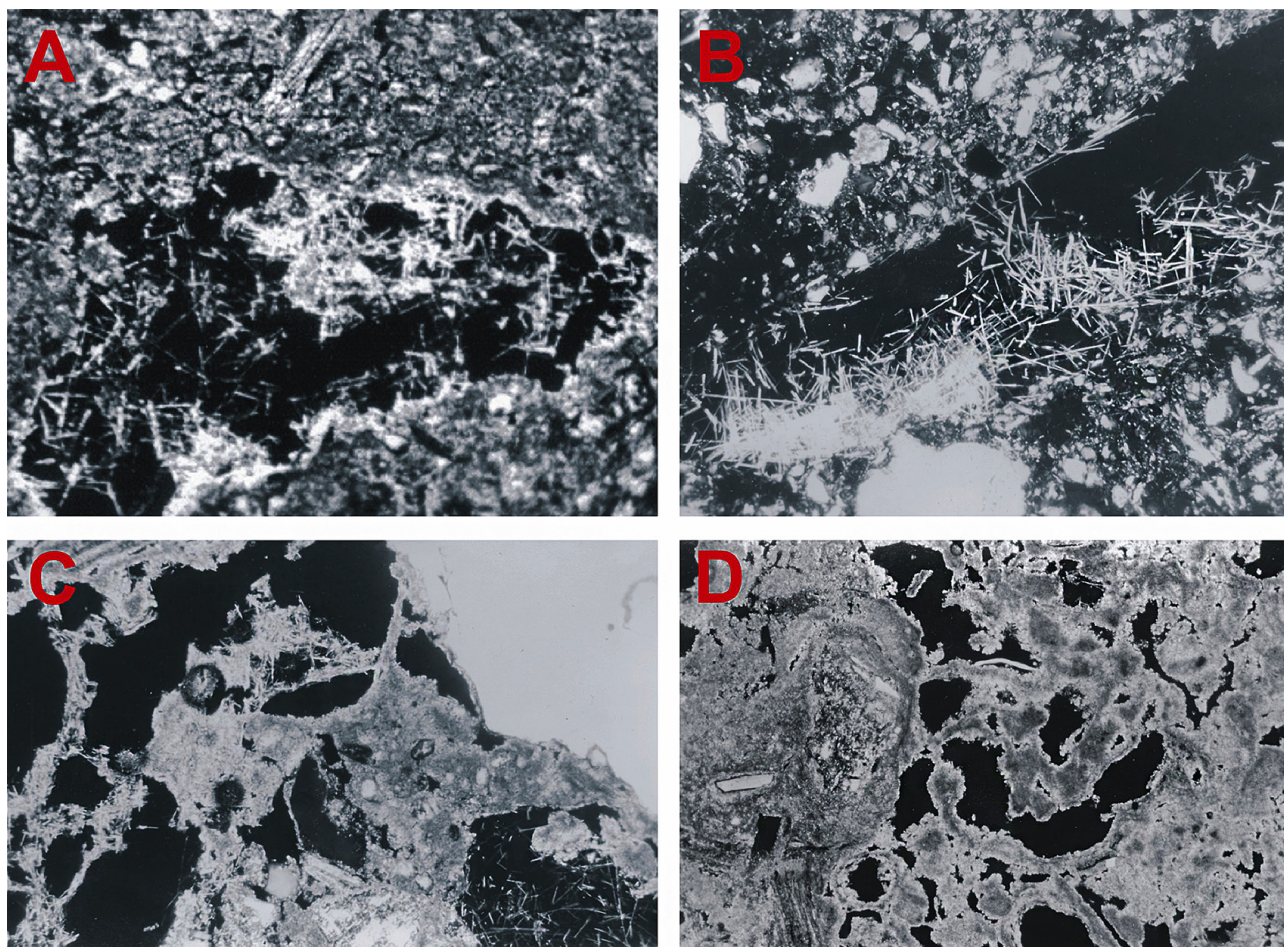
Fig. 7. Schematic presentation of the needle shape calcite zones in loessic soil: a) Calcaric Chernozem; b) Chernozem; c) Luvic Chernozem; d) Luvisols (note the depth of occurrence of needle calcites zones).

zhlukov, rizokonkrecií, lamín, zaveseného cementu a pevných vrstiev. Súborne sa označujú ako kalkrety (Čurlík, 1993; Gile, 1993; Čurlík & Mejeed, 1996). Petrograficky sú autigénne karbonáty tvorené ihličkovitými, mikritickými a niekedy aj mikrosparitickými kalcitmi. Vo vadóznych podmienkach (pôdy, zvetraniny, jaskynné prostredie) najrozšírejšími formami autigénnych karbonátov sú ihličkovité a mikritické kalcity.

Mnohí autori zdôvodňujú biogénny pôvod ihličkovitých kalcitov premenou v systéme Ca-oxalát-kalcit (Verrecchia & Verrecchia, 1994; Becze-Deák et al., 1997; Braissant et al., 2003; Bajnóczy & Kovács-Kis, 2006; Bindschedler et al., 2012; ai.). Cailleau et al. (2004, 2009^{a,b}) uvádzajú indukované biologický pôvod, keď predpokladajú narastanie ihličkovitých kalcitov na vláknach húb. Pomerne veľa autorov naopak zdôvodňuje ich anorganický pôvod (Folk, 1974; Elbersen, 1982; Magaldi, 1983; Čurlík, 1993; Nash & McLaren, 2007). Názory na ich vznik teda nie sú jednotné a ich pôvod je označovaný buď za nejasný alebo sú považované za: *fyzikálno-chemické*

precipitáty (anorganický pôvod) (a) *mineralizované tyčinkovité baktérie* (b) alebo za *zárodok kryštálov na organických látkach* (Verrecchia et al., 2006).

Na sprašových komplexoch Trnavskej pahorkatiny (JZ Slovensko) sa nachádza topografický rad pôd (katéna), ktorých vlastnosti sú kontrolované formami reliéfu s nasledovnou postupnosťou (podľa Bedrnu, 1964): „černozeť karbonátová – černozeť typická (modálna) – černozeť degradovaná (hnedozemná) – hnedozem – hnedozem illimerizovaná (luvizemná) – illimerizovaná pôda (luvizem),“ a to v závislosti od stupňa vylúhovania. V našej práci sme sa zamerali na subtypy černozeť a hnedozem, ktoré sú najviac rozšírené na spraši. V tejto sekvencii sa pôdy navzájom líšia hĺbkou výskytu autigénnych karbonátov a ich formami. Černozeť kultizemná var. karbonátová sa v našej staršej klasifikácii označuje aj ako „pseudomycelárna“, lebo na povrchu agregátov a v pórovom priestranstve obsahuje biele, plesniam podobné povlaky a výplne, tvorené ihličkovitým kalcitom, tak ako je to evidentné na obr. 6.



Obr. 8. Príklady postupného prerastania ihličkovitých kalcitov do mikritických foriem vo vrchnej časti kalcikového horizontu v pôdach na spraši: A) ihličkovité kalcity so slabými znakmi prerastania; B) ihličkovité kalcity so zhlukmi rekrystalizovaných kalcitov v spodnej časti; C) pokročilejšie prerastanie ihličkovitých kalcitov do mikritických; ihličkovité kalcity sú prítomné len v jednom biopóre (vpravo dole); D) takmer úplná mikritizácia s ojedinelými ihličkami vo veľkom biopóre.

Fig. 8. Gradual transformation (coalescence) of needle shaped calcites into micritic forms in the upper part of calcic horizon in loessic soil: A) needle shape calcites with the weak signs of coalescence; B) needle shape calcites with the coalesced domains in the lower part; C) advanced coalescence of needle shape calcites into micritic ones; needle calcites still visible in one biopore (bottom right); D) almost complete micritization (coalescence) of needle shape calcites, only with few needles in porous system.

Najbližšie pri povrchu v hĺbkach 20–60 cm sa v nej nachádzajú zóny ihličkovitých kalcitov, ktoré nižšie prechádzajú do horizontov nerovnomerne (v 60–80 cm) a pod 80 cm, rovnomerne distribuovaných mikritických karbonátov. V černozeiach kultizemných sú zóny ihličkovitých kalcitov nižšie, v hĺbkach 40–65 cm, ktoré prechádzajú do horizontov mikritických karbonátov v hĺbkach 65–85 cm. V černozei kultizemnej hnedozemnej sú zóny ihličkovitých karbonátov až v hĺbkach 70–90 cm a horizonty mikritických karbonátov nastupujú v hĺbkach 90–120 cm.

Napokon v hnedozemiach kultizemných sú zóny ihličkovitých kalcitov pod luvickým (Bt) horizontom v hĺbkach 100–120 cm a prechod do horizontov mikritických kalcitov v hĺbkach 120–140 cm. V horizontoch s mikritickým kalcitom sa nachádza veľa nodulárnych foriem, čo je v súlade so všeobecnými princípmi, výsledok vylúhovania zrážkami a reprecipitácie kalcitov v hĺbke. Mení sa dĺžka aj hrúbka jednotlivých ihličiek. V černozeiach je hrúbka ihličiek 1–2 μm a dĺžka 10–100 μm , v hnedozemiach je často hrúbka nad 4 μm a dĺžka môže presahovať 120 μm .

Ihličkovitý kalcit tvorí v uvedených hĺbkach súvislé zóny, ktoré morfológicky zaznamenávame ako pseudomycéliá vystupujúce v diskretných póroch (kanálikoch, dutinách, biopóroch). Vždy sa nachádzajú v hornej časti kalcikových horizontov a sú indikátorom tvorby autigénnych karbonátov. Tvoria prvé štádium vylučovania kalcitov v pôde, ktoré viacerí autori pripisujú presýteniu pôdných roztokov (Folk, 1974; Elbersen, 1982; Magaldi, 1983). Pretože ihličkovité kryštáliky sú ľahšie rozpustné, hĺbka ich výskytu môže byť funkciou zrážok resp. prenikania frontu zmáčania zo zrážok, ktoré sa po vsiaknutí opäť vztláním odparujú smerom k povrchu, čo vedie k zvýšeniu koncentrácie pórových roztokov.

Súvislé horizonty mikritických kalcitov v študovaných pôdach sa vyskytujú v rôznych hĺbkach v závislosti od pôdných typov. Na základe našich pozorovaní vznikajú postupným spájaním a prerastaním zhlukov ihličkovitých kalcitov s následnou mikritizáciou, tak ako je to prezentované na obr. 7. Tvorba týchto horizontov je výsledkom dlhodobých dynamických zmien pôd a krajiny (rozpúšťanie, migrácia, precipitácia). Je veľmi pravdepodobné, že pri ich tvorbe zohrávala veľkú úlohu laterálna migrácia Ca v krajine. O tom svedčia černoze kultizemné (v. karbonátové) vyskytujúce sa na najnižších pahorkatinových stupňoch. Horizonty mikritických kalcitov sa v nich nachádzajú už v hĺbkach 60–80 cm a obsahy karbonátov prekračujú niekde 20–30 %, čo je neporovnateľne viac ako v obdobných kalcikových horizontoch v degradovaných subtypoch, resp. v hnedozemiach. Chadwick et al. (1989) tvorbu mikritických foriem kalcitov pripisuje rýchlemu vylučovaniu Ca a Watts (1980) rýchlej kryštalizácii z roztokov.

Domény sparitických kalcitov, ktoré pozorujeme v prevažne mikritickom matrice, sú pripisované zrážaniu z presýtených roztokov alebo rekryštalizácii mikritických foriem. Naše pozorovania podporujú druhú možnosť (Obr. 8). Viac sa objavujú v starších podložných polohách spraše, kde sa nachádzajú aj krystické štruktúry kalcitov.

Celkové výsledky indikujú, že vlhkosť režim pôd hrá podstatnú úlohu pri procesoch, ktoré vedú k rozpusteniu a redistribúcii karbonátov v pôde, ale určujú aj charakter redistribúcie s hĺbkou, veľkosť, tvar a formy kalcitov počas vývoja pôd ako

elementov v krajine. *Množstvo Ca prineseného cez atmosféru a premena Ca-oxalátov na kalcit kontrolujú rýchlosť akumulácie kalkretov, lebo v pôdach na spraši je rýchlosť zvetrávania veľmi malá, ale výmena suchých a mokrých spadov medzi pôdou a atmosférou je veľká.* Zóny ihličkovitých kalcitov, ktoré ležia najbližšie k povrchu pôd, prechádzajú postupne do súvislých horizontov mikritických karbonátov s doménami, alebo bez domén mikrosparitických kalcitov (Obr. 8).

Táto vertikálna variabilita hĺbok výskytu zón ihličkovitých kalcitov a súvislých horizontov mikritických kalcitov, v závislosti od pôdných typov (vylúhovania) indikujú, že podstatnú úlohu pri hĺbkovej redistribúcii foriem (veľkosti, tvaru) kalcitov hrá predovšetkým vlhkosťný režim pôd. V týchto klimatických podmienkach, v akých sa vyskytujú spraše JZ Slovenska, predstavujú zóny ihličkovitých kalcitov stret dvoch protichodných tendencií. Descendentná, spojená s prenikaním zrážok a pohybu frontu zmáčania a opačná – ascendentná, spojená s odberom Ca^{2+} rastlinami a kapilárnym odparovaním (zdvihom) zrážkových vôd k povrchu, s následnou koncentráciou roztokov. Už v r. 1983 Sobecki a Wilding popísali tvorbu pedogénnych karbonátov týmto mechanizmom, ale spojeným s kapilárnym zdvihom plytkých podzemných vôd.

Tvar kryštálikov autigénnych kalcitov môže byť modifikovaný následnými konštruktívnymi a deštruktívnymi procesmi spojenými s jednotlivými fázami vývoja pôd (rozpúšťanie, narastanie, zrastanie, rozpad), počas ktorého sa menili vlhkosťné a teplotné pomery (Gocke et al., 2012).

6. ZÁVERY

Autigénne karbonáty v pôdach na spraši JZ Slovenska sú tvorené prevažne kalcitmi, ktoré vytvárajú rôzne formy: ihličkovité, mikritické, rizokonkrecionárne, nodulárne. Procesy ich tvorby majú svoju historickú dynamiku spojenú s pohybom zrážkových vôd. Pôda, ako otvorený systém, získava potrebné Ca^{2+} ióny na ich tvorbu z viacerých zdrojov. Okrem rastlín (Ca-oxaláty), z ovzdušia (zrážky, eolické prachy), z rozkladajúcich sa organických látok, z laterálnej migrácie pôdnej vody v podpovrchových stokoch a zo zvetrávania minerálov. Aj keď je mikrobiálny rozklad Ca-oxalátov kľúčovým zdrojom, ostatné zdroje Ca môžu byť rovnako významné a môžu sa zúčastniť na bio-abiogénnych transformáciách.

Jednotlivé formy autigénnych kalcitov preukazujú určitú zákonitú priestorovú distribúciu. V najvrchnejších polohách vystupujú ihličkovité formy. V černozeiach kultizemných (v. karbonátových) na spraši sa zóny ihličkovitých kalcitov nachádzajú od 20 do 60 cm, v černozeiach kultizemných od 40 do 65 cm a v černozeiach kultizemných hnedozemných od 70 do 90 cm. V hnedozemiach kultizemných sa ihličkovité kalcity nachádzajú v hĺbkach 100–120 cm a rozmery jednotlivých ihličiek sú podstatne väčšie ako v černozeiach. Hlbšie sa vyskytujú horizonty mikritických kalcitov, prípadne aj s výskytom iných foriem (nodulárnych). Rôzna hĺbka výskytu jednotlivých foriem kalcitov, ktoré tvoria súvislé polohy, svedčí o tom, že na ich formovaní sa v konečnej fáze zúčastňujú procesy spojené so zmenami hydrotermického režimu pôd. Napríklad zmeny vo

vylúhovaní, odparení pórových vôd, zmeny parciálneho tlaku CO₂, sú súvisiace procesy, ktoré ovplyvňujú tvorbu autigénnych kalcitov.

Výsledky mikromorfologickej analýzy indikujú, že množstvo, charakter vertikálnej redistribúcie a formy kalcitov (veľkosť, tvar), v pôdach na spraši sú funkciou vlhkostného režimu, ktorý je odrazom postavenia jednotlivých pôd v reliéfe, resp. V pahorkatinnom stupni spraši. S pribúdaním množstva ihličkovitých kalcitov a ich postupným prerastaním dochádza k ich mikritizácii, pričom sa nižšie tvoria súvislé horizonty mikritických kalcitov (kalcikové horizonty), s doménami alebo bez domén mikrosparitických kalcitov.

Potenciál produkcie oxalickej organickej hmoty (oxalogénnu aktivitu) a procesy tvorby Ca-oxalátov v rastlinách je možné významne zvýšiť a kontrolovať vhodným zložením rastlín. Takto možno zvýšiť aj množstvo sekvestrovaného anorganického uhlíka v pôde a tým prispieť k jeho stabilizácii v ovzduší.

Literatúra

- Aragno M. & Verrecchia E., 2012: The oxalate-carbonate pathway: a reliable sink for atmospheric CO₂ through calcium carbonate biomineralization in ferrallitic tropical soils. In: Satyanarayana T., Johri B.N. & Anil P. (Eds.): Microorganisms in environmental management. Springer Science, 191–199.
- Bajnóczi B. & Kovács-Kis V., 2006: Origin of pedogenic needle-fiber calcite revealed by micromorphology and stable isotope composition—a case study of a Quaternary paleosol from Hungary. *Chemie der Erde – Geochemistry*, 66, 3, 203–212.
- Batjes N.H., 1996: Total carbon and nitrogen in soils of the world. *European Journal of Soil Science*, 47, 2, 151–163.
- Becze-Deák J., Langohr R. & Verrecchia E.P., 1997: Small scale secondary CaCO₃ accumulations in selected sections of European loess belt. Morphological forms and potential for paleoenvironmental reconstruction. *Geoderma*, 76, 3–4, 221–252.
- Bedrna Z., 1964: Die vertikale Zonalität der Boden im Hugelland der Donaubene. *Rostlinná výroba*, 5–6, 26–35.
- Bindschedler S., Millière L., Cailleau G., Job D. & Verrecchia E.P., 2012: An ultrastructural approach to analogies between fungal structures and needle fibre calcite. *Geomicrobiology Journal*, 29, 4, 301–313.
- Blum W.E.H., 2005: Functions of Soil for Society and the Environment. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 4, 3, 75–79.
- Braissant O., Cailleau G., Dupraz C. & Verrecchia E.P., 2003: Bacterially induced mineralization of calcium carbonate in terrestrial environments: the role of exopolysaccharides and amino acids. *Journal of Sedimentary Research*, 73, 485–490.
- Braissant O., Cailleau G., Aragno M. & Verrecchia E.P., 2004: Biologically induced mineralization in the tree *Milicia excelsa* (Moraceae): its causes and consequences to the environment. *Geobiology*, 2, 1, 59–66.
- Cailleau G., Braissant O. & Verrecchia E.P., 2004: Biomineralization in plants as a long-term carbon sink. *Naturwissenschaften*, 91, 4, 191–194.
- Cailleau G., Braissant O., Dupraz C., Aragno M. & Verrecchia E.P., 2005: Biologically induced accumulations of CaCO₃ in orthox soils of Biga, Ivory Coast. *Catena*, 59, 1, 1–17.
- Cailleau G., Dadras M., Abolhassani-Dadras S., Braissant O. & Verrecchia E.P., 2009^b: Evidence for an organic origin of pedogenic calcitic nanofibres. *Journal of Crystal Growth*, 311, 8, 2490–2495.
- Cailleau G., Verrecchia E.P., Braissant O. & Emmanuel L., 2009^b: The biogenic origin of needle fibre calcite. *Sedimentology*, 56, 6, 1858–1875.
- Cailleau G., Braissant O. & Verrecchia E.P., 2011: Turning sunlight into stone: the oxalate-carbonate pathway in a tropical tree ecosystem. *Biogeosciences*, 8, 7, 1755–1767.
- Çalışkan M., 2000: The metabolism of oxalic acid. *Turkish Journal of Zoology*, 24, 1, 103–106.
- Capo R.C. & Chadwick O.A., 1999: Sources of strontium and calcium in desert soil and calcrete. *Earth and Planetary Science Letters*, 170, 1–2, 61–72.
- Certini G., Corti G. & Ugolini F.C., 2000: Vertical trends of oxalate concentration in two soils under *Abies alba* from Tuscany (Italy). *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 163, 2, 173–177.
- Cromack K.Jr., Sollins P., Graustein W.C., Speidel K., Todd W.A., Spycher G., Li Ch.Y. & Todd R.L., 1979: Calcium oxalate accumulation and soil weathering in mats of the hypogeous fungus *Hysterangium crassum*. *Soil Biology and Biochemistry*, 11, 5, 463–468.
- Čurlík J., 1993: Karbonáty v sprašiach Slovenska, zmeny ich foriem a distribúcie pod vplyvom pedogenézy. Vedecké práce VÚPÚ 17/1992, Bratislava, 29–59.
- Čurlík J. & Mejeed S.Y., 1996: Calcretes in the soils of Žitný ostrov, Slovakia. *Mineralia Slovaca*, 28, 1, 63–72.
- da Costa L.M., Tronto J., Constantino V.R.L.M., Fonseca M.K.A., Oliveira A.P. & da Costa M.R., 2009: Extraction and concentration of biogenic calcium oxalate from plant leaves. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 33, 3, 729–733.
- Drees L.R., Wilding L.P., Smeck N.E. & Sankayi A.L., 1989: Silica in soils: quartz and disordered silica polymorphs. In: Dixon J.B. & Weed S.B. (Eds.): Minerals in Soil Environments. Soil Science Society of America Book Series No. 1, Madison, WI, 913–974.
- Elbersen G.W.W., 1982: Mechanical Replacement Processes in Mobile Soft Calcic Horizons: Their Role in Soil and Landscape Genesis in an Area Near Mérida, Spain, Wageningen, Centre for Agricultural Publishing and Documentation, 208 p.
- Elbersen G.W.W., Davie G., Van Reeuwijk L.P. & Janssen R.P.T., 1999: The carbon sink function of calcic horizons quantified by means of stable isotopes of strontium. In: 6th International Meeting on Soils with Mediterranean Type of Climate: Extended Abstracts of the 6th International Meeting on Soils with Mediterranean Type of Climate, Barcelona, Spain, July 4-9, 1999, Section II, Soil Chemistry, 23, 105–107.
- Eswaran H., Van den Berg E. & Reich P.F., 1993: Organic carbon in soils of the world. *Soil Science Society of America Journal*, 57, 1, 192–194.
- Folk R.L., 1974: Petrology of Sedimentary Rocks, Austin, Hemphill Publishing Company, 182 p.
- Fowles M., 2007: Black carbon sequestration as an alternative to bioenergy. *Biomass and Bioenergy*, 31, 6, 426–432.
- Franceschi V.R., 1987: Oxalic acid metabolism and calcium oxalate formation in *Lemna minor* L. *Plant, Cell & Environment*, 10, 5, 397–406.
- Franceschi V.R. & Horner H.T. Jr., 1980: Calcium oxalate crystals in plants. *Botanical Review*, 46, 4, 361–427.
- Franceschi V.R. & Nakata P.A., 2005: Calcium oxalate in plants: formation and function. *Annual Review of Plant Biology*, 56, 41–71.
- Garvie L.A.J., 2006: Decay of cacti and carbon cycling. *Naturwissenschaften*, 93, 3, 114–118.
- Gile L.H. 1993: Carbonate stages in sandy soils of the Leasburg surface, southern New Mexico. *Soil Science*, 156, 2, 101–110.
- Glaser B., Haumaier L., Guggenberger G. & Zech W., 1998: Black carbon in soils: the use of benzenecarboxylic acids as specific markers. *Organic Geochemistry*, 29, 4, 811–819.

- Gocke M., Pustovoytov K. & Kuzyakov Y., 2012: Pedogenic carbonate formation: Recrystallization versus Migration — Process rates and periods assessed by ^{14}C labeling. *Global Biogeochemical Cycles*, 26, 1, GB 1018.
- Chadwick O.A., Sowers J.M. & Amundson R.G., 1989: Morphology of calcite crystals in clast coatings from four soils in the Mojave desert region. *Soil Science Society of America Journal*, 53, 1, 211–219.
- Chatterjee S., 2009: Calcite and calcium oxalate sequestration of heavy metals. Dissertation theses, Temple University, Pennsylvania, 159 p.
- Ilarslan H., Palmer R.G. & Horner H.T., 2001: Calcium oxalate crystals in developing seeds of soybean. *Annals of Botany*, 88, 2, 243–257.
- Košir A., 2004: Microcodium revisited: root calcification product of terrestrial plants on carbonate-rich substrates. *Journal of Sedimentary Research*, 74, 6, 845–857.
- Kucharič L., Radvanec M., Tuček L., Németh Z., Bodiš D., Čechovská K., Derco J., Michalko J., Wallner J., Liška P. & Antal B., 2011: Preliminary results of the Slovakian national project regarding carbon dioxide storage in underground spaces. *Energy Procedia*, 4, 4921–4929.
- Lal R., 2001: Soil degradation by erosion. *Land Degradation and Development*, 12, 6, 519–539.
- Lal R., 2008: Carbon sequestration. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 363, 1492, 815–830.
- Lemus R. & Lal R., 2005: Bioenergy crops and carbon sequestration. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 24, 1, 1–21.
- Magaldi D., 1983: Calcareous crust (caliche) genesis in some Mollisols and Alfisols from southern Italy: a micromorphological approach. in: Bullock P. & Murphy C.P. (Eds.): *Soil Micromorphology*, volume 2, Soil Genesis. A.B. Publishers, Berkhamsted, England, 623–636
- Nakata P. A., 2012: Plant calcium oxalate crystal formation, function, and its impact on human health. *Frontiers in Biology*, 7, 3, 254–266.
- Nash D.J. & McLaren S.J., 2007: *Geochemical Sediments and Landscapes*. John Wiley & Sons, 488 p.
- Noonan S.C. & Savage G.P., 1999: Oxalate content of foods and its effect on humans. *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*, 8, 1, 64–74.
- Parr J.F. & Sullivan L.A., 2005: Soil carbon sequestration in phytoliths. *Soil Biology & Biochemistry*, 37, 1, 117–124.
- Piperno D.R., 1988: *Phytolith analysis: an archaeological and geological perspective*. Academic Press, San Diego, 280 p.
- Post W.M. & Kwon K.C., 2000: Soil carbon sequestration and land-use change: processes and potential. *Global Change Biology*, 6, 3, 317–327.
- Rahman M.M. & Kawamura O., 2011: Oxalate accumulation in forage plants: some agronomic, climatic and genetic aspects. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, 24, 3, 439–448.
- Retallack G. J., 1990: *Soils of the past: An Introduction to Paleopedology*. 1st edition, Unwin-Hyman, Boston, 520 p.
- Schlesinger W.H., 1990: Evidence from chronosequence studies for a low carbon-storage potential of soils. *Nature*, 348, 6298, 232–234.
- Schlesinger W.H., 1997: *Biogeochemistry: An analysis of global change*. 2nd edition. Academic Press, San Diego, 558 p.
- Schnitzer M., 1991: Soil organic matter – The next 75 years. *Soil Science*, 151, 1, 41–58.
- Schrag D.P., 2007: Preparing to capture carbon. *Science*, 315, 5813, 812–813.
- Schumacher B.A., 2002: Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments. USEPA Environmental Sciences Division National Exposure Research Laboratory, Ecological Risk Assessment Support Center, Office of Research and Development, Las Vegas, NV., 23 p
- Siever R. & Scott R.A., 1963: Organic geochemistry of silica. In: Breger I. (Ed.): *Organic Geochemistry*, International Series on Earth Sciences, Monograph No. 16, New York, Pergamon Press, 579–595.
- Skjemstad J.O., Clarke P., Taylor J.A., Oades J.M. & McClure S.G., 1996: The chemistry and nature of protected carbon in soil. *Australian Journal of Soil Research*, 34, 2, 251–277.
- Sobecki T.M. & Wilding L.P., 1983: Formation of calcic and argillic horizons in selected soils of the Texas Coast Prairie. *Soil Science Society of America Journal*, 47, 4, 707–715.
- Stoops G., Vepraskas, M.J., 2003: *Guidelines for Analysis and Description of Soils and Regolith Thin Sections*. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, 184 p.
- Stoorvogel J.J., Janssen B.H. & Van Breemen N., 1997: The nutrient budgets of a watershed and its forest ecosystem in the Tai National Park in Côte d'Ivoire. *Biogeochemistry*, 37, 2, 159–172.
- Tazzoli V. & Domeneghetti Ch., 1980: The crystal structures of whewellite and weddellite: re-examination and comparison. *American Mineralogist*, 65, 3–4, 327–334.
- Verrecchia E.P. & Verrecchia K.E., 1994: Needle-fiber calcite: a critical review and a proposed classification. *Journal of Sedimentary Research*, 64, 3a, 650–664.
- Verrecchia E.P., Braissant O. & Cailleau G. 2006: The oxalate-carbonate pathway in soil carbon storage: the role of fungi and oxalotrophic bacteria. In: Gadd G.M. (Ed.): *Fungi in Biogeochemical cycles*, Cambridge University Press, 289–310.
- Watts N.L., 1980: Quaternary pedogenic calcretes from the Kalahari (southern Africa): mineralogy, genesis and diagenesis. *Sedimentology*, 27, 6, 661–686.
- WMO, 2006: *Greenhouse gas bulletin: the state of greenhouse gases in the atmosphere using global observations up to December 2004*. In World Meteorological Organization Geneva, Switzerland, 4 p.

Summary: This study focus upon inorganic carbon sequestration in authigenic carbonates (calcites) in soil. Authigenic (secondary, pedogenic) carbonates are those that are formed through the processes responsible for the soil development. Their ratio in some soils is high and can reach more than 30 percent. A big attention is paid at present to the ways of their formation. Authigenesis of carbonates starts with co-accumulation of oxalic acid and Ca in plants. In this way Ca oxalates are produced as physiologically and osmotically inactive products. These biominerals are formed in plants to neutralize a possible toxic effect of Ca and oxalic acid excesses, but fulfil also other important functions (ion balance, plant protection, tissue support, detoxication etc.). Calcium oxalate (CaOx) crystals are distributed among all taxonomic levels of photosynthetic organisms, from small algae to angiosperms and giant gymnosperms (Franceschi, 1987; Franceschi & Nakata, 2005). Accumulation of oxalates by these organisms can be a substantial but their net accumulation in soils or geological formations is not recorded. After plants decay Ca-oxalates in soil are not degraded to the basic components, but depending on conditions slowly transformed into authigenic carbonates (calcites), thus representing system of long term sink of carbon into the soil (Certini et al., 2000; Košir, 2004; Verrecchia et al., 2006; Cailleau et al., 2009^o, 2011; Aragno & Verrecchia, 2012). Authigenic soil carbonate pools are well known and treated in soils from several points of view (e.g. calcrete, calcareous soil subtypes) but their role in the terrestrial carbon balance is usually underestimated and rarely considered in literature.

It is believed that transformation of oxalates runs over, in soil system where is rather high Ca and Mg concentration, presence of oxalomorphic

plants and oxalotrophic stability of microorganisms is high (Cailleau et al., 2011). In spite of key importance of microbial oxalate transformation this is probably not a single way to form authigenic carbonates. Soil as an open system which can gain Ca (Mg, ...) and CO₂ from many other sources: from the atmosphere (precipitation, dust), decaying organic matter, subsurface water flow and mineral weathering. Except of carbonate minerals (and dust) weathering in which CO₂ released by dissolution of carbonates is substituted for CO₂ fixed due to reprecipitation, with a zero net balance for carbon cycle, all other sources can take part in bio-abiogenic transformations and considered as a net carbon sink (atmospheric CO₂ fixation).

Processes of carbonate authigenesis which is a component part of terrestrial biogeochemical cycle of carbon are discussed in general. Our main task is to contribute to the debate on long term carbon sequestration and on possibilities to decrease the rate of raising CO₂ in the atmosphere. In the last part of our contribution we pay specific attention to the vertical differentiation of forms of authigenic calcites in soil toposequences on loess on Trnavská pahorkatina hilly land (SW Slovakia) based on micromorphology and SEM study. In studied soils carbonate authigenesis starts with the formation of needle calcite zones. Microscale analyses revealed that needle calcite zones are situated always in the uppermost parts of soil profiles but at different depth, depending on soil types. In Calcaric Chernozem from 20 to 60 cm, in Chernozem from 40 to 65 cm, in Luvic Chernozem from 70 to 90 cm. In Luvisols needle calcite zones are present at the depths 100 to 120 cm and length of needle is higher than in former soils. With the increase of needle calcite volume in soil a gradual micritisation is observed until continuous micritic (calcaric) horizons are formed beneath. Such distribution pattern with depth, is controlled by the parent material, climate, and vegetation. Through the historical soil development mostly soil

moisture regime has played a decisive role in their formation, which in reality reflects the position of individual soils in the landscape (Gocke et al., 2012).

The origin of needle-fiber calcite has been discussed for many years and is mostly interpreted as the result of biological processes or prevalently related to organic material (roots, bacteria, algae, fungi) and less as physico-chemical crystallizations related to evaporation and desiccation (Becze-Deák et al., 1997; Braissant et al., 2003; Bajnóczi & Kovács-Kis, 2006; Verrecchia et al., 2006; Cailleau et al., 2009^a; Bindschedler et al., 2012). Our study concurrently support the ideas on their inorganic origin. The most frequently it starts with the evaporation of pore waters, decreasing of partial CO₂ pressure in soil air, or with increasing input of Ca and other alkali earth metals. To this witnesses the variable depth of needle calcite zones and horizons of micritic calcites occurrence depending on soil types (leaching). Such distribution pattern is referring to the action of two antagonistic tendencies: descending connected with the penetration of wetting front due to infiltration of precipitation and water uptake by roots and ascending connected with the capillary raising of precipitation water and evapotranspiration. Such processes have their own historic dynamics in which ascending phase of formation due to soil evaporative regime is maintaining and renewing calcaric character of soils.

The potential of oxalic organic matter production (oxalogenic activity) and Ca-oxalate formation in plants can be increased and controlled by suitable plant species composition. In this way is possible to increase an amount of carbon sink in soil and contribute to its stability in the atmosphere. A better understanding of the importance of this pool of global carbon and calcium biogeochemical cycles may contribute to the rising amount of stored carbon in soils and to the control of these natural processes.