

Review [Revisión]



SECUESTRO INORGÁNICO DE CARBONO: LA RUTA OXALATO-CARBONATO EN AMBIENTES KÁRSTICOS CALCÁREOS †

[INORGANIC CARBON SEQUESTRATION: THE OXALATE-CARBONATE PATHWAY IN CALCAREOUS KARSTIC ENVIRONMENTS]

**Oscar O. Álvarez-Rivera*, Héctor Estrada-Medina
and Juan J. Jiménez-Osornio**

*Departamento de Manejo y Conservación de Recursos Naturales Tropicales.
Facultad de Medicina Veterinaria y Zootecnia. Campus de Ciencias Biológicas y
Agropecuarias. Universidad Autónoma de Yucatán. Km 15.5 Carretera Mérida-
Xmatkuil s/n C.P. 97315, Yucatán, México. Email: oscaralvarez.uady@gmail.com*

**Corresponding author*

SUMMARY

Background. In recent decades there has been an increase in emissions of carbon dioxide (CO₂) into the atmosphere, this has caused negative impacts on both natural and anthropic systems. Due to the above, the study of the global dynamics of the carbon cycle has become more important, in order to design technologies and propose management strategies and practices that reduce CO₂ emissions into the atmosphere or remove it from it (carbon sequestration). The removal of atmospheric CO₂ can occur by biotic and abiotic processes and can be deposited in different natural reservoirs both in organic and inorganic form. One of the mechanisms for sequestering carbon in an inorganic way is the oxalate-carbonate pathway (OCP), which deposits secondary carbonates to the soil, from calcium oxalate crystals. **Objective.** A review of inorganic carbon sequestration is carried out, emphasizing the deposition of secondary carbonates in soils through the oxalate-carbonate pathway, and we analyzed its implications in calcareous karst environments. **Main findings.** The OCP has been mainly studied in acid soils, but it could also be important in alkaline soils, since other secondary sources of calcium, such as those carried by the wind, have not yet been considered (i.e. calcium in Sahara desert dust arriving to Yucatan Peninsula annually). **Implications.** The study of the OCP has been intensified in recent years, resulting for us of particular interest in calcareous karst environments, due to its high spatio-temporal dynamics dominated by carbonation-decarbonation reactions. **Conclusion.** Evidence of OCP activity has been found in karst environments; however, this metabolic pathway presents spatial and temporal dynamics, so it is difficult to estimate its contribution to the global dynamics of C, and it may contribute by delaying the return of CO₂ to the atmosphere.

Keywords: Carbon sequestration; Inorganic soil carbon; Karst; Calcium carbonate; Calcium oxalate.

RESUMEN

Antecedentes. En las últimas décadas se ha dado un incremento en las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) a la atmósfera, esto ha ocasionado impactos negativos tanto en los sistemas naturales, como a los antrópicos. Debido a lo anterior ha cobrado mayor importancia el estudio de la dinámica global del ciclo del carbono, para poder diseñar tecnologías y proponer estrategias y prácticas de manejo que disminuyan las emisiones de CO₂ a la atmósfera o que lo remuevan de la misma (secuestro de carbono). La remoción de CO₂ atmosférico puede darse por procesos bióticos y abióticos y puede depositarse en diferentes reservorios naturales tanto en forma orgánica como en forma inorgánica. Uno de los mecanismos para secuestrar carbono de forma inorgánica, es la ruta oxalato carbonato (ROC), la cual deposita carbonatos secundarios al suelo, a partir de cristales de oxalato de calcio. **Objetivo.** Se realiza una revisión del secuestro inorgánico de carbono, haciendo énfasis en la deposición de carbonatos secundarios en el suelos a través de la ruta oxalato-carbonato, y se analiza sus implicaciones en ambientes kárstico calcáreos. **Principales hallazgos.** La ROC ha sido principalmente estudiada en suelos ácidos, peor podría también ser importante en suelos alcalinos, debido a que aún no se han considerado otras fuentes secundarias de calcio como aquellas transportadas por el viento (v.g. calcio del polvo del desierto del Sahara que llega a la península de Yucatán anualmente). **Implicaciones.** El estudio de la ROC se ha intensificado en los últimos años, resultando para nosotros de particular interés en ambientes kársticos calcáreos, por su alta dinámica espacio-temporal dominada por las reacciones de carbonatación-descarbonatación. **Conclusión.** Se ha encontrado evidencia de la actividad de la ROC

† Submitted July 27, 2020 – Accepted November 6, 2020. This work is licensed under a CC-BY 4.0 International License.
ISSN: 1870-0462.

en ambientes kárstico; sin embargo esta ruta metabólica presenta dinámica espacial y temporal, por lo que resulta difícil realizar estimaciones de su contribución en la dinámica global del C, pudiendo contribuir retardando el retorno del CO₂ a la atmósfera.

Palabras clave: Secuestro de carbono; Carbono inorgánico del suelo; Karst; Carbonato de calcio; Oxalato de calcio.

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, desde inicios de la revolución industrial se ha incrementado drásticamente la concentración de dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera (IPCC, 1990), incrementándose de 100 ppmv en el año 1000, a 295 ppmv en el año 1900, 315 ppmv en 1958 y más recientemente a 413.61 para mayo de 2020 (Monnin *et al.*, 2001; Yang *et al.*, 2008; NASA, 2020).

El incremento de la concentración de gases de efecto invernadero (GEIs) (v.g. dióxido de carbono, metano, óxido nitroso, etc.) en la atmósfera está ligado al calentamiento global (IPCC, 1990), lo que ya está causando problemas como incremento del nivel del mar, inundaciones y sequías (IPCC, 2014). Las estrategias para mitigar los efectos del calentamiento global están enfocadas en la utilización eficiente de la energía, utilización de fuentes de energía que no liberan CO₂ (u otros GEIs) a la atmósfera y en la captura de carbono (C) atmosférico, almacenándolo en reservorios naturales, a este último proceso se le denomina “secuestro de carbono” (Schrag, 2007).

En el planeta, existen diversos reservorios naturales de C, estos son sitios de almacenaje temporal; siendo los principales, el reservorio oceánico (océanos y mares) (≈38, 000 Pg), el geológico (rocas) (≈5,000 Pg), el pedológico (suelos) (≈2,300-2,500 Pg), el atmosférico (atmósfera) (≈760 Pg) y el biótico (animales, plantas y microorganismos) (≈560 Pg) [1 Pg = 10¹⁵ g] (Lal, 2003, 2004).

El C se moviliza y puede almacenarse en los diferentes reservorios, ya sea como C orgánico (Co) o como C inorgánico (Ci). El almacenaje de Co se da en forma de moléculas orgánicas (v.g. proteínas, polisacáridos, ligninas) que se producen de la biomasa, mientras que el Ci se almacena en forma mineral (v.g. carbonatos) (Batjes, 1996; Totsche *et al.*, 2010).

En las últimas décadas se han incrementado los estudios relacionados al secuestro de Co, esto por su relación con el calentamiento global y cambio climático; sin embargo, se había subestimando el potencial que tiene el secuestro de Ci (Cailleau *et al.*, 2004), esto ha cambiado en los últimos años con el estudio de procesos que promueven este tipo de secuestro. Ejemplo de lo anterior, es la ruta oxalato-carbonato (ROC), la cual es una vía que permite almacenar C en forma de carbonatos secundarios en el suelo (Cailleau, 2005). Este proceso presenta un

gran potencial, debido a que el Ci secuestrado, tiene un mayor tiempo de residencia en el suelo en comparación del Co (Retallack, 2008).

El estudio de la ROC en ambientes kársticos calcáreos es de peculiar interés, ya que por su naturaleza, en estos ambientes el ciclo del C es más dinámico, debido a la ocurrencia continua de procesos de carbonatación y descarbonatación. Aún se desconoce cuál es el balance neto de la ROC en ambientes kársticos pero existen evidencias de que podría permitir, bajo ciertas condiciones, el secuestro de Ci.

Secuestro de carbono

El C se encuentra en un constante flujo entre los diferentes reservorios, siendo la atmósfera uno de los principales, ya que a pesar de almacenar una menor cantidad de C en comparación de los otros (v.g. océanos, suelos, etc.), desempeña un papel fundamental en el ciclo del C debido a que comunica a los demás reservorios; recibiendo una presión mayor en últimos años debido al incremento en las emisiones de GEIs por las actividades humanas, lo que ha alterado de forma negativa al ciclo del C (Post, 1990; Falkowski, 2000).

El estudio de la dinámica del ciclo del C es importante ya que existen factores naturales que pueden modificar este ciclo, incrementando las emisiones de CO₂ a la atmósfera (v.g. erupciones volcánicas) o removiéndolo (v.g. fotosíntesis); por otro lado, también existen factores antrópicos que promueven el incremento de las emisiones de CO₂ a la atmósfera (v.g. quema de biomasa y combustibles fósiles, deforestación, prácticas agrícolas), así como tecnologías desarrolladas para la remoción de CO₂ atmosférico (mineralización, lavado químico, secuestro geológico, inyección oceánica) (IPCC, 1990; Taylor y Lloyd, 1992; Lal, 2008; Choulga *et al.*, 2020; Tausz-Posch y De Kok, 2020).

La complejidad del estudio de la dinámica del ciclo global del C es multifactorial, por un lado está la diversidad de fuentes y mecanismos de remoción de C; y por otro lado la variabilidad intrínseca entre los diferentes reservorios, esto debido a anomalías en las condiciones ambientales (v.g. temperatura y humedad), las cuales pueden influir en procesos (v.g. fotosíntesis, descomposición) que movilizan CO₂ entre la atmósfera y los otros reservorios (Fung, 2000).

En las últimas décadas el ser humano ha alterado el ciclo global del C, esto principalmente por el incremento desproporcionado de las emisiones de CO₂ atmosférico como consecuencia de sus actividades, por ejemplo, para el periodo 1991-1997 las emisiones fueron de 6.2 gigatoneladas de C por año (GtC año⁻¹); sin embargo, el CO₂ atmosférico únicamente se incrementó en 2.8 GtC año⁻¹, esto debido a los diferentes mecanismos de secuestro de CO₂ atmosférico, que permiten este balance dinámico (Battle *et al.*, 2000; Falkowski, 2000).

Entre los mecanismos naturales que permiten la remoción del CO₂ atmosférico y su deposición en los demás reservorios, se pueden identificar procesos de dos tipos, 1) bióticos, cuando intervienen organismos vivos (v.g. plantas, animales, microorganismos) y 2) abióticos, cuando intervienen procesos físicos y reacciones químicas (Figura 1) (Lal, 2008).

Entre los principales reservorios terrestres de C se encuentran la biota (≈560 Pg) y los suelos (≈2,300 Pg), este último comprende dos componentes: el Co del suelo (CoS) y el Ci del suelo (CiS), representando con ≈1,550 y ≈750 Pg, respectivamente; el estudio de la dinámica de estos componentes resulta de particular interés, ya que aunada a la relación natural con los otros reservorios, las prácticas de manejo del suelo (v.g. agrícolas y ganaderas) y cambios en la composición de especies vegetales, pueden modificar esta interacción, ya sea de manera positiva o negativa

(Batjes, 1996; Lal, 2004; Bunker *et al.*, 2005; Lal, 2020).

Carbono orgánico del suelo (CoS)

El CoS proviene de la materia orgánica del suelo (MoS) en descomposición (Lehmann y Kleber, 2015); y a su vez, la MoS proviene de hojarasca y residuos vegetales, así como de la biomasa de fauna y microorganismos (Totsche *et al.*, 2010). La MoS pueden clasificarse de acuerdo a su estabilidad biológica [lábil, MoS estable - recalcitrante, MoS inerte], tasa de descomposición [rápida-activa, lenta-intermedia, muy lenta-pasiva-inerte] y su duración [Corta, larga, muy larga] (Stockmann *et al.*, 2013).

El CoS es un reflejo del balance que existe entre los aportes y pérdidas de materia orgánica, la cual puede encontrarse 1) físicamente estabilizada (microagregación), 2) agregada con partículas de limos y arcillas y 3) estabilizada bioquímicamente mediante la formación de compuestos recalcitrantes (Six *et al.*, 2002).

Cambios en el uso del suelo, como la conversión de tierras agrícolas pueden disminuir los reservorios de CoS (Lal, 2005); por lo contrario, en los sistemas productivos se pueden implementar prácticas de manejo que promuevan el secuestro de C, tales como las coberturas inertes (v.g. mulch), labranza de conservación, incremento de la cobertura vegetal, rotación de cultivos, entre otras (Follett, 2001).

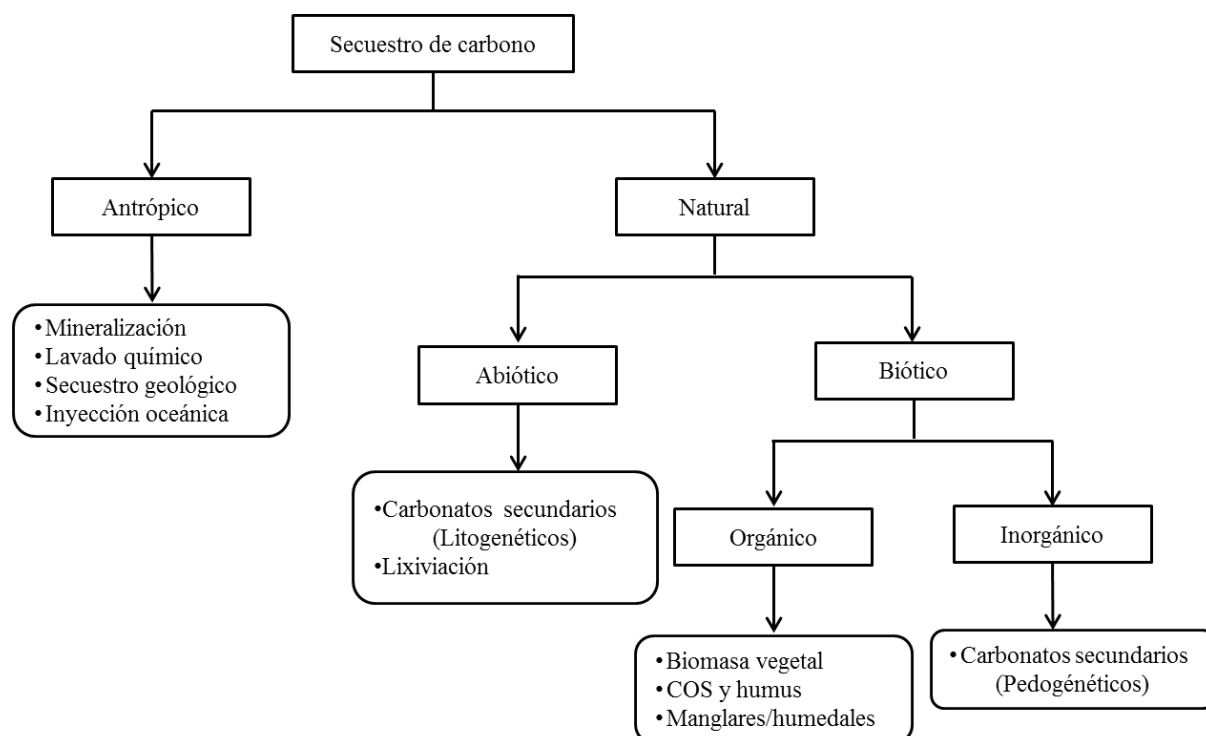
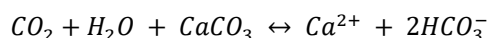


Figura 1. Procesos de secuestro de CO₂. Nota: CoS=Carbono orgánico del suelo. Modificado: Lal, 2008.

Carbono inorgánico del suelo (CiS)

El CiS puede encontrarse en los tres estados de la materia, en estado gaseoso se encuentra en forma de CO_2 proveniente de la respiración de raíces y microorganismos, en estado líquido $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ y en estado sólido, principalmente en forma de carbonato de calcio (CaCO_3) y dolomita (MgCO_3) (Batjes, 1996; Bai, *et al.*, 2017). El intercambio de C entre la atmósfera y el CiS es de $\approx 0.023 \text{ GtC año}^{-1}$ (Schlesinger, 1997), el cual puede ser de origen litogenético, cuando se origina a partir del material parental o pedogenético cuando se origina a partir de procesos biológicos, mediante mecanismos de disolución-precipitación (Ecuación 1) [para consultar las ecuaciones completas, véase Estrada-Medina *et al.*, 2019], las cuales utilizan un mol de CO_2 atmosférico durante la disolución del carbonato, liberando una cantidad similar durante la precipitación (Lal, 2005; Wu *et al.*, 2009).

Ecuación 1. Ecuación general de las reacciones de carbonatación-descarbonatación



Fuente: Rabenhorst *et al.*, 1984

Las formas más comunes de CiS litogenético son la roca caliza endurecida, los fragmentos gruesos de piedra caliza (litorrelículas) y “camas” de dolomita (West *et al.*, 1988). Los carbonatos pedogenéticos o secundarios pueden ser calcílicos o silicatados (Morguer *et al.*, 2015) y se encontrar en diferentes formas a microescala, tales como raíces calcificadas, “hypocoatings”, esferoides de calcita y formas a macroescala como caliche, nódulos, concreciones,

entre otros (Schlesinger, 1985; Wieder y Yaalon, 1982; Barta, 2011).

La formación de carbonatos a partir de la biomineralización de la calcita puede darse a partir de varios procesos en los que intervienen diversos grupos de organismos, ejemplos de estos mecanismos son la hidrólisis enzimática de la urea (Lian, Hu, Chen, Ji y Teng, 2006), la formación de calcretos a partir de filamentos calcificados de hongos (Phillips, Milnes y Foster, 1987) y la ruta oxalato-carbonato en la que se depositan carbonatos secundarios a partir del metabolismo de cristales de oxalato de calcio por parte de microorganismos (Verrecchia, 1990).

El interés en el estudio de mecanismos que almacenan C en forma de carbonatos, radica en que el CiS es un reservorio cuyo tiempo de permanencia en el suelo es de 10^2 - 10^6 años (Retallack, 1990); esto es 100,000 veces más que el tiempo de residencia del Co en forma de materia orgánica (Cailleau *et al.*, 2004).

Ruta oxalato-carbonato (ROC)

Como una alternativa a la problemática que ha generado el incremento de GEIs en la atmósfera, algunos grupos de investigación se han dado a la tarea de investigar procesos que permitan la remoción de estos gases y su almacenamiento en los reservorios marinos y terrestres; tal es el caso de la ruta metabólica del oxalato-carbonato (ROC). Esta ruta se empezó a estudiar indirectamente en la década de los 90s, donde se encontró la interacción entre el carbonato de calcio y el oxalato de calcio en la diagénesis de rocas carbonatas, en particular del

Tabla 1. Estudios realizados acerca de la ruta metabólica oxalato-carbonato.

País	Tipo de suelo	Roca	Observaciones	Referencia
Israel	-	Caliche	Clima semi-árido	Verrecchia, 1990 Cailleau <i>et al.</i> , 2004
Costa de Marfil	Ferralíticos	Granito	Suelos ácidos	Braissant <i>et al.</i> , 2004 Cailleau <i>et al.</i> , 2005 Cailleau <i>et al.</i> , 2011 Braissant <i>et al.</i> , 2004
Camerún	Ferralíticos	Granito	Suelos ácidos	Cailleau <i>et al.</i> , 2011 Bravo <i>et al.</i> , 2013 Bravo <i>et al.</i> , 2015
Bolivia	Cambisols (calcaric)	Areniscas	Carbonatos cementados	Bravo <i>et al.</i> , 2015
India	Cambisol (Lúvico)	Granito y areniscas	Material parental libre de carbonatos	Bravo <i>et al.</i> , 2015
Haití	Cambisols	-	Calcic/Calcaric No calcareos	Rowley <i>et al.</i> , 2018
México	Cambisols Leptosols	Caliza	-	Rowley <i>et al.</i> , 2018

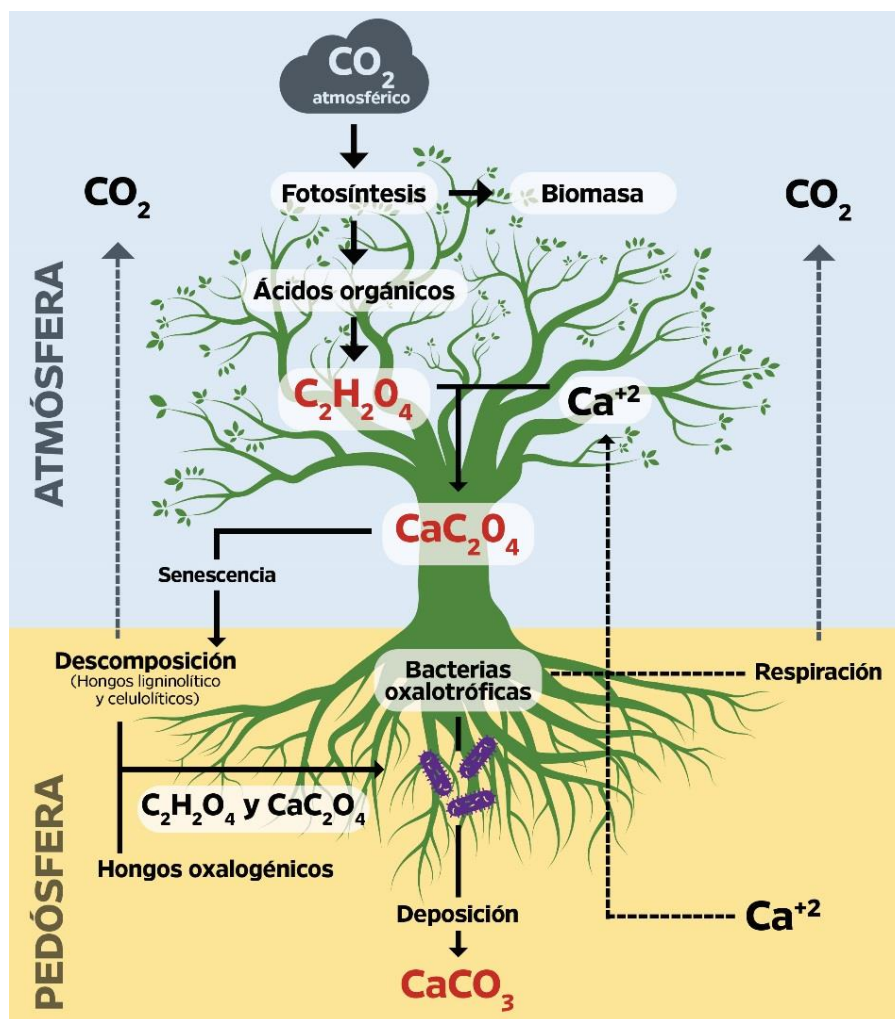


Figura 2. Ruta oxalato-carbonato. (Modificado de Cailleau *et al.*, 2004).

caliche, y posteriormente en la década de los 2000 se encontró que algunas bacterias pueden contribuir en la precipitación de cristales de oxalato de calcio, a partir de oxalato de calcio; siendo hasta 2004 cuando se empezó a estudiar a profundidad el ciclo biogeoquímico del oxalato-carbonato y sus posibles implicaciones en el ciclo global del carbono (Tabla 1) (Verrecchia, 1990; Braissant *et al.*, 2002; Cailleau *et al.*, 2004).

La ROC es un mecanismo a través del cual se transforma CO_2 atmosférico en ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) y posteriormente en oxalato de calcio (CaC_2O_4), finalmente se deposita en la pedósfera en forma mineralizada de carbonato de calcio (CaCO_3) (Cailleau, 2005; Verrecchia, 2006). En este proceso intervienen tres componentes: las plantas y los hongos quienes participan en la oxalagénesis y las bacterias quienes participan en la oxalotrofia (Verrecchia *et al.*, 2006).

Los dos primeros son responsables de la síntesis de ácido oxálico. En el caso de los árboles oxalagénicos, la síntesis es a partir del proceso de fotosíntesis, capturando CO_2 de la atmósfera, mientras que los hongos la realizan por saprofitismo, (Graustein, *et al.*, 1977). Sin embargo, el componente crucial para la precipitación de carbonatos de calcio son las bacterias oxalotróficas (Braissant, *et al.*, 2002). Estos organismos tienen la capacidad de utilizar el oxalato de calcio como fuente de energía (Bravo, 2013), lo que desencadena la precipitación de CaCO_3 en el suelo (Martin *et al.*, 2012), siendo un proceso natural para el secuestro de C a largo plazo. En la figura 2 se presenta un esquema simplificado de esta ruta metabólica.

Esta ruta metabólica inicia cuando una planta oxalagénica fija el dióxido de carbono de la atmósfera por medio de la enzima ribulosa-1,5-bisfosfato carboxilasa/oxigenasa (RuBisCO), en forma de Co, convirtiéndolo después en ácido oxálico y posteriormente en oxalato de calcio almacenándolo en

los diferentes tejidos vegetales (v.g. hojas, tallos, troncos, raíces) (Cailleau *et al.*, 2004). Cuando el oxalato de calcio es liberado mediante la descomposición de la materia orgánica, es catabolizado por las bacterias oxalotróficas, liberando un mol en forma de carbonato de calcio y otro en forma de CO₂ (Lal, 2005; Wu *et al.*, 2009). Los hongos también juegan un papel de mucha importancia, ya sea descomponiendo la materia orgánica rica en oxalato y con esto depositando el oxalato de calcio en el suelo para el catabolismo de las bacterias; o consumiendo el oxalato de calcio (oxalotrofia fúngica) (Braissant *et al.*, 2004; Cailleau *et al.*, 2004; Verrecchia *et al.*, 2006).

Como se mencionó con anterioridad el primer paso es la formación de ácido oxálico, el cual es un fuerte ácido orgánico y el más simple de los ácidos dicarboxílicos, con constantes de disociación de $pK_1 = 1.46$ y $pK_2 = 4.40$, puede formar compuestos al combinarse con el calcio, formando cristales insolubles de oxalato de calcio, estos cristales pueden tener una solubilidad de $K_{sp} 2.32 \times 10^{-9}$ a 25 °C en su forma monohidratada (Franceschi y Nakata, 2005).

Se ha detectado una gran diversidad de organismos que producen ácido oxálico, incluyendo animales, plantas y hongos (Caliskan, 2000). En el reino vegetal se han propuesto diversos precursores de ácido oxálico, tales como el glicolato, glioxilato, oxaloacetato y citrato (Hodgkinson, 1977). Así mismo, los hongos son otro grupo de organismos que tienen la capacidad de producir ácido oxálico a través de su metabolismo, esto va a depender de la utilización de glucosa o citrato como fuente de carbono para estos organismos (Verrecchia *et al.*, 2006).

Las reacciones bioquímicas que tienen lugar en esta ruta metabólica fúngica inician con la oxidación de la glucosa en piruvato, posteriormente el piruvato por medio de una carboxilación se transforma en oxaloacetato y finalmente mediante una hidrólisis se obtiene ácido oxálico y ácido acético a partir del oxaloacetato (Verrecchia, 1990).

La síntesis de ácido oxálico por los hongos puede afectar las propiedades fisicoquímicas locales del suelo; sin embargo esta relación no es unidireccional, ya que el suelo puede tener un efecto recíproco sobre la síntesis de ácido oxálico de los hongos (Lapeyrie *et al.*, 1987). El ácido oxálico producido por plantas puede reaccionar con el calcio, formando cristales de oxalato de calcio, ya sea en forma de oxalato de calcio monohidratado (whewellite) o como oxalato de calcio dihidratado (weddelite), cada una de estas formas pertenece a un sistema cristalográfico diferente: monoclínico y tetragonal, respectivamente (Verrecchia *et al.*, 2006).

Posteriormente tiene lugar la síntesis de cristales de oxalato de calcio. La diversidad de formas y tamaños de los cristales de oxalato de calcio, así como su distribución espacial y prevalencia, ha permitido el desarrollo de varias hipótesis acerca de su función en la planta (Nakata, 2003). Algunas de las funciones mejor sustentadas que se le atribuyen a este compuesto son: regulación de la concentración de Calcio, protección de la planta en contra de la herbívora y desintoxicación de metales (Franceschi y Nakata, 2005).

La acumulación de los cristales de oxalato de calcio se realiza en las vacuolas de unas células especializadas, llamadas ideoblastos, cuya función es el almacenamiento de cristales (Aragno y Verrecchia, 2012).

Los ideoblastos presentan características únicas en cuanto a la cantidad de organelos y algunas otras, que no son comunes en otro tipo de células; las cuales incluyen: un citoplasma muy denso, un abundante retículo endoplasmático, aparatos de Golgi, presencia de vacuolas y plástidos, así como unas estructuras únicas de la membrana asociada a los cristales de la vacuola (Franceschi y Nakata, 2005).

Además de las características intrínsecas de las plantas, existen algunos factores que pueden influir en la producción de oxalato de calcio. El aumento de la concentración algunos iones en el suelo, puede promover una mayor formación de oxalato en los tejidos de algunas plantas superiores (Lapeyrie *et al.*, 1987); algunos de estos iones pueden ser el potasio (Smith, 1972), y nitratos (Meeuse y Cambbell, 1959). Aunado al aporte de las plantas, los hongos también pueden aportar oxalato de calcio al medio, esto dependiendo de la fuente de C que puede ser glucosa o citrato (Verrecchia, 2006).

Estos cristales de oxalato de calcio son depositados en el suelo principalmente por mecanismos como la herbívora y la descomposición de la materia orgánica, creando un reservorio de oxalato de calcio en el suelo, finalmente los cristales de oxalato de calcio son consumidos por bacterias oxalotróficas depositando carbonato de calcio al suelo (Cailleau *et al.*, 2005). Esta compleja interacción entre plantas, hongos y bacterias que permite la deposición de carbonatos pedogenéticos en el suelo, primero fue estudiada en suelos ácidos (Braissant *et al.* 2004; Cailleau *et al.* 2005), posteriormente Cailleau *et al.* (2014) realizaron estudios en suelos alcalinos tropicales, recientemente se ha encontrado se ha encontrado evidencia su ocurrencia en suelos kásticos (Rowley *et al.* 2018) (Tabla 1).

Secuestro inorgánico de carbono en ambientes kársticos calcáreos y la ROC

El estudio de la dinámica del ciclo del C en ambientes kársticos es de particular interés, ya que en las últimas décadas se ha modelado la dinámica del CO₂ en los reservorios oceánico, pedológico y biótico; sin embargo, se ha menospreciado el papel que desempeña el reservorio geológico en la remoción del CO₂ atmosférico y su interacción con los otros reservorios (Cao *et al.*, 2016).

El karst es un tipo de paisaje que se caracteriza por estar dominado por rocas parcialmente solubles en agua, siendo las más abundantes las rocas biogénicas como roca caliza y dolomita, rocas químicas como la anhidrita, halita y yeso, que son menos abundantes (Jennings, 1971, 1985); a nivel global representa el 14.1% de la superficie terrestre del planeta; del cual el 12.2% está asociado a rocas calizas, el 0.18% con evaporitas y el 1.40% con pseudokarst (Halliday, 2007; Hollingsworth, 2009).

Los paisajes kársticos calcáreos representan un reservorio importante de C, esto debido a 1) representan el 14.1% de la superficie terrestre (Hollingsworth, 2009), 2) el C que se encuentra secuestrado en estos sistemas y 3) por el proceso de karstificación mediante el cual se remueve CO₂ atmosférico (Hariono *et al.*, 2009).

Debido a los procesos de disolución-precipitación, este tipo de paisajes se caracteriza por la presencia de geoformas del relieve particulares (v.g. dolinas) y por la ausencia de cuerpos de agua superficiales. El agua subterránea de las regiones kársticas se encuentra enriquecida por sales como el carbonato de calcio (debido a la disolución), y potencialmente puede remover cantidades significativas de CO₂ atmosférico y formar un equilibrio entre ácido carbónico e iones bicarbonato y carbonato, esto durante los procesos de carbonatación-descarbonatación (Yan *et al.*, 2011).

Estos ambientes son altamente dinámicos, movilizándose el CO₂ de manera constante entre la litósfera, pedósfera y atmósfera y las aguas subterráneas (Figura 3). Posterior a la disolución de las rocas carbonatadas y con ayuda del CO₂ atmosférico, se forma bicarbonato (HCO₃⁻), el cual generalmente es inestable, y puede retornar a la atmósfera en forma de CO₂ al ser expuesto a la superficie por un acuífero kárstico (Cheng *et al.*, 2012). Esta dinámica que se presenta en acuíferos kársticos influye en la cantidad de carbono que puede ser almacenado en el agua subterránea, esta cantidad de carbono dependerá del punto de saturación del agua (insaturada, saturada o sobresaturada) (Ford y Williams, 2007), y se ve regido por factores

ambientales como la temperatura, pH, fuerza iónica y presión parcial de CO₂ atmosférico o subterráneo (Koishi, 2017).

Monger *et al.* (2015) realizaron una estimación del carbono inorgánico almacenado en las aguas subterráneas, tomando en cuenta un volumen global de 23.4 x 10⁶ km³ de agua subterránea (Oki y Kanae, 2006) y una concentración media de bicarbonato de 5 mmol L⁻¹ (Zhu and Schwartz, 2011), obteniendo un total de 1,404 Pg de carbono inorgánico. Realizando un ejercicio similar, considerando el mismo volumen global de agua subterránea y una concentración media global de 3.8 mg C orgánico L⁻¹ (McDonough *et al.* 2020), obtenemos un total global de 89 Pg de carbono orgánico disuelto en el agua subterránea., resultando en un total global de 1493 Pg de carbono disuelto en las aguas subterráneas (Co + Ci).

Asimismo, se ha encontrado que en las áreas kársticas son menores las emisiones de CO₂ provenientes de la respiración del suelo, existiendo un gradiente bidireccional en los perfiles de suelo, el cual es más evidente durante la época lluviosa, ya que presenta condiciones favorables de temperatura y agua, esto significa que la disolución de roca caliza en la interfaz suelo-roca consume y puede remover CO₂ del suelo al agua subterránea en las capas inferiores del suelo (Cao *et al.*, 2016).

Otro factor que influye en la dinámica de estos sistemas es la interacción de los microorganismos con las rocas. Existen diversos grupos de microorganismos que pueden participar en el proceso de karstificación, estos pueden ser cianobacterias, hongos y líquenes quienes se encuentran adaptados tanto a las condiciones kársticas, como a la fauna y flora característicos de estos ambientes; al proceso de karstificación guiado por organismos, se le conoce como biokarstificación (Viles, 2009).

La meteorización de la roca por parte de microorganismos puede ser mediante procesos físicos y químicos, cuatro de estos mecanismos son: 1) bio-corrosión/bio-erosión, cuando los microorganismos crecen en la superficie de la roca o en grietas; 2) películas o mallas producidas por colonias microbianas que intensifican la meteorización química; 3) acidificación del medio, por ácidos orgánicos secretados por microorganismos y la liberación de CO₂ inducida por la respiración microbiana sobre la superficie de la roca y 4) los microorganismos obtienen compuestos nutritivos de la superficie de la roca para producir complejos orgánicos y promover la liberación de elementos minerales en el proceso de crecimiento de estos microorganismos (Bin *et al.*, 2008).

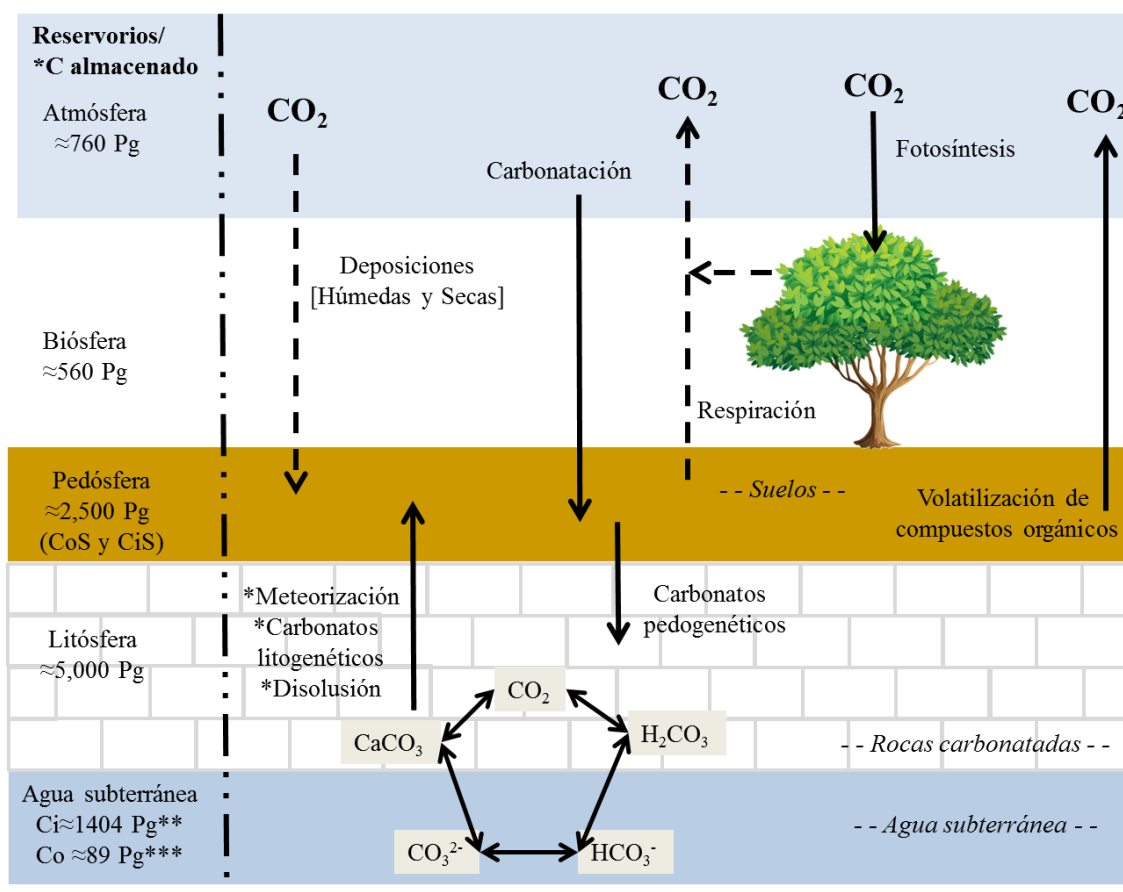


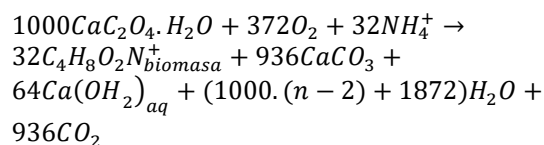
Figura 3. Movilización de CO₂ entre los diferentes reservorios en ambientes kársticos.

Nota: * C total almacenado de manera global en los diferentes reservorios. Modificado de: Lal, 2003, 2004; Xianwei *et al.*, 2017; complementado con información de: **Monger *et al.*, 2015 y *** calculo a partir de datos de Oki y Kanae, 2006; McDonough *et al* 2020.

Pese a que con la presión mecánica y bioquímica ejercida por enzimas de diferentes grupos de microorganismos (v.g. bacterias, hongos), se promueve una meteorización eficaz de rocas carbonatadas y con esto se contribuyen al proceso de biokarstificación, es un proceso que a menudo no es tomada en cuenta en los balances de carbono (Bin *et al.*, 2011).

Como ya se ha mencionado previamente la ruta oxalato-carbonato es un mecanismo que permite la formación de carbonatos secundarios a partir de cristales de oxalato de calcio, lo que la convierte en un mecanismo de karstificación microbiano directo (Bin *et al.*, 2011). En la ecuación 2 se presenta la ecuación balanceada del proceso de oxalotrófia, en el que los organismos oxalotróficos utilizan el oxalato de calcio como fuente de energía y con este producen biomasa, depositan carbonato de calcio al suelo, y liberan CO₂ a la atmósfera a razón de 1mol:1mol.

Ecuación 2. Ecuación balanceada del proceso de oxalotrófia.



Fuente: Verrecchia *et al.*, 2006, modificado de Harder *et al.*, 1974

El potencial de esta ruta metabólica como sumidero de C radica en cuatro factores principales: a) se han reportado 215 familias de plantas superiores que tienen la capacidad de producir oxalato de calcio (Horner and Wagner, 1995); b) la concentración de oxalato de calcio en los tejidos vegetales puede variar de 2% hasta un 80% (materia seca) (Nakata, 2003); c) el carbono inorgánico del suelo puede permanecer de 10² a 10⁶ años almacenado (Retallack, 2008), lo cual es mayor tiempo de residencia en comparación del C en forma orgánica (Cailleau *et al.* 2004); d) existe una

gran diversidad de bacterias oxalotróficas, las cuales pueden existir tanto en condiciones aerobias y anaerobias (Sahin, 2003).

Una de las principales consideraciones en el estudio de la dinámica del secuestro de carbono en ambientes kársticos calcáreos es la dinámica temporal y espacial que presentan. Se ha encontrado una variación espacial en el contenido de carbonatos de calcio secundarios, dependiendo de la profundidad y del tipo de suelo (Cailleau *et al.* 2014); mientras que en la dinámica estacional se ha encontrado que existe una estacionalidad, favoreciéndose las reacciones de carbonatación durante la temporada seca, y las reacciones de disolución durante la temporada de lluvias (Mattos *et al.*, 2018).

CONCLUSIONES

Aunque los únicos ambientes kársticos donde se ha identificado la ROC se encuentran en las regiones tropicales y subtropicales, es muy posible que esta ruta metabólica se presente en ambientes kársticos de otras latitudes. Debido a la dinámica espacial y temporal de estos sistemas, resulta difícil realizar un balance global del CO₂ secuestrado por la ROC, pudiendo cambiar dependiendo de las condiciones de humedad, variando con la estacionalidad. Con el conocimiento actual con que se cuenta, se puede considerar a la ROC como un mecanismo que ralentiza el proceso de descarbonatación de los ambientes kársticos calcáreos, ya que se ha encontrado evidencia de la actividad de esta ruta metabólica en estos ambientes, y por consiguiente de la deposición de carbonatos secundarios. Se requieren más estudios para poder determinar si la ROC promueve el secuestro de carbono inorgánico en los ambientes kársticos calcáreos, y si pueden considerarse como un reservorio importante de carbono inorgánico para la mitigación del calentamiento global. De igual manera es de interés buscar evidencia de la actividad de esta ruta metabólica y su magnitud en ambientes kársticos donde las rocas son halita o yeso, para poder entender la dinámica global de la ROC.

Agradecimientos

Financiamiento. El primer autor recibió una beca (Código: 603903) del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT). Proyecto “Efecto de la domesticación en la diversidad biológica e interacción planta-suelo de árboles nativos de la Península de Yucatán”, financiado por CONACyT (Código: 236428).

Conflicto de intereses. Los autores declaran que no hay conflicto de intereses

Cumplimiento de estándares de ética. No aplica.

Disponibilidad de datos. No aplica.

REFERENCIAS

- Aragno, M., Verrecchia, E. 2012. The Oxalate-Carbonate Pathway: A Reliable Sink for Atmospheric CO₂ Through Calcium Carbonate Biomineralization in Ferrallitic Tropical Soils. In *Microorganisms in Environmental Management* (pp. 191-199). Springer Netherlands. doi: 10.1007/978-94-007-2229-3_9
- Bai, S.G., Jiao, Y., Yang, W.Z., Gu, P., Yang, J., Liu, L.J. 2017. Review of progress in soil inorganic carbon research. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 100, No. 1, p. 012129). IOP Publishing.
- Barta, G. 2011. Secondary carbonates in loess-paleosol sequences: a general review. *Open Geosciences*. 3(2), 129-146. doi: 10.1088/1755-1315/100/1/012129
- Battle, M., Bender, M.L., Tans, P.P., White, J.W.C., Ellis, J.T., Conway, T., Francey, R.J. 2000. Global carbon sinks and their variability inferred from atmospheric O₂ and δ13C. *Science*. 287(5462), 2467-2470.
- Bin, L., Ye, C., Lijun, Z., Ruidong, Y. 2008. Effect of microbial weathering on carbonate rocks. *Earth Science Frontiers*. 15(6), 90-99.
- Bin, L., Yuan, D., Liu, Z. 2011. Effect of microbes on karstification in karst ecosystems. *Chinese Science Bulletin*. 56(35), 3743-3747.
- 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.
- Braissant, O., Verrecchia, E.P., Aragno, M. 2002. Is the contribution of bacteria to terrestrial carbon budget greatly underestimated? *Naturwissenschaften*. 89(8), 366-370.
- Bravo, D., Braissant, O., Cailleau, G., Verrecchia, E., Junier, P. 2015. Isolation and characterization of oxalotrophic bacteria from tropical soils. *Archives of Microbiology*. 197(1), 65-77.
- Bravo, D., Martin, G., David, M.M., Cailleau, G., Verrecchia, E., Junier, P. 2013. Identification of active oxalotrophic bacteria by Bromodeoxyuridine DNA labeling in a microcosm soil experiments. *FEMS*

- Microbiology Letters. 348(2), 103-111. doi: 10.1111/1574-6968.12244
- Bunker, D.E., DeClerck, F., Bradford, J.C., Colwell, R.K., Perfecto, I., Phillips, O.L., Sankaran, M., Naeem, S. 2005. Species loss and aboveground carbon storage in a tropical forest. *Science*. 310(5750), 1029-1031. doi: 10.1126/science.1117682
- Cailleau, G., Braissant, O., Dupraz, C., Aragno, M., Verrecchia, E.P. 2005. Biologically induced accumulations of CaCO_3 in orthox soils of Biga, Ivory Coast. *Catena*. 59(1), 1-17.
- Cailleau, G., Braissant, O., Verrecchia, E.P. 2004. Biomineralization in plants as a long-term carbon sink. *Naturwissenschaften*. 91(4), 191-194. doi: 10.1007/s00114-004-0512-1
- 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. doi: 10.5194/bgd-8-1077-2011
- Cailleau, G., Mota, M., Bindschedler, S., Junier, P., Verrecchia, E.P. 2014. Detection of active oxalate-carbonate pathway ecosystems in the Amazon Basin: Global implications of a natural potential C sink. *Catena*. 116, 132-141. doi: 10.1016/j.catena.2013.12.017
- Cao, J., Hu, B., Groves, C., Huang, F., Yang, H., Zhang, C. 2016. Karst dynamic system and the carbon cycle. *Zeitschrift für Geomorphologie. Supplementary Issues*. 60(2), 35-55. doi: 10.1127/zfg_suppl/2016/00304
- Cheng, Z., Jinliang, W., Junbing, P.U., Jun, Y.A.N. 2012. Bicarbonate daily variations in a karst river: the carbon sink effect of subaquatic vegetation photosynthesis. *Acta Geologica Sinica-English Edition*. 86(4), 973-979. doi: 10.1111/j.1755-6724.2012.00721.x
- Choulga, M., Janssens-Maenhout, G., Super, I., Agusti-Panareda, A., Balsamo, G., Bousserez, N., Crippa, M., Denier van der Gon, H., Engelen, R., Guizzardi, D., Kuenen, J. McNorton, J., Oreggioni, G., Solazzo, E., Visschedijk, A. 2020. Global anthropogenic CO_2 emissions and uncertainties as prior for Earth system modelling and data assimilation. *Earth System Science Data Discussions*. 1-37. doi: 10.5194/essd-2020-68
- Falkowski, P., Scholes, R.J., Boyle, E.E.A., Canadell, J., Canfield, D., Elser, J., Gruber, N., Hibbard, K., Högberg, P., Linder, S., Mackenzie, F.T., Moore III, B., Pedersen, T., Rosenthal, Y., Seitzinger, S., Smetacek, V., Steffen, W. 2000. The global carbon cycle: a test of our knowledge of earth as a system. *Science*. 290(5490), 291-296.
- Follett, R.F. 2001. Soil management concepts and carbon sequestration in cropland soils. *Soil and Tillage Research*. 61(1-2), 77-92.
- Ford, D., Williams, P.D. 2007. Karst hydrogeology and geomorphology. John Wiley & Sons.
- Franceschi, V.R., Nakata, P.A. 2005. Calcium oxalate in plants: formation and function. *Annual Review of Plant Biology*. 56, 41-71. doi: 10.1146/annurev.arplant.56.032604.144106
- Fung, I. 2000. Variable carbon sinks. *Science*. 290(5495), 1313-1313. doi: 10.1126/science.290.5495.1313
- Graustein, W.C., Cromack, K., Sollins, P. 1977. Calcium oxalate: occurrence in soils and effect on nutrient and geochemical cycles. *Science*. 198(4323), 1252-1254.
- Halliday, W.R. 2007. Pseudokarst in the 21st century. *Journal of Cave and Karst Studies*. 69(1), 103-113.
- Harder W, Wiersma M, Groen, L. 1974. Transport of substrates and energetics of growth of *Pseudomonas oxalaticus* during growth on formate or oxalate in continuous culture. *Journal General Microbiology*. 81:R2-R3
- Haryono, E., Adj, T.N., Widyastuti, M. 2009. Atmospheric carbon dioxide sequestration through karst denudation process: preliminary estimation from Gunung Sewu Karst. *International Seminar on Achieving resilience agriculture to climate change through the development of climate based management, PERHIMPI*, 17-19 Nov 2009, Bogor.
- Hodgkinson, A. 1977. Oxalic acid in biology and medicine. Academic Press.
- Hollingsworth, E. 2009. Karst Regions of the World (KROW)—Populating global karst datasets and generating maps to advance the understanding of Karst occurrence and protection of karst species and Habitats worldwide (Tesis de Maestría). University of Arkansas, USA.
- IPCC, 1990. Climate Change. Houghton, J.T., Jenkins, G.J., Ephraums, J.J. (Eds.). Cambridge University Press, Cambridge.
- IPCC, 2014: Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Part A: Global and Sectoral Aspects. Contribution of

- Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Field, C.B., Barros, V.R., Dokken, D.J., Mach, K.J., Mastrandrea, M.D., Bilir, T.E. Chatterjee, M., Ebi, K.L., Estrada, Y.O., Genova, R.C., Girma, B., Kissel, E.S., Levy, A.N., MacCracken, S., Mastrandrea, P.R., White, L.L. (Eds.). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1132 pp.
- Jennings, J.N. 1971. Karst. An introduction to systematic geomorphology. England: MIT Press Classic
- Jennings, J.N. 1985. Karst geomorphology. New York: Blackwell Inc.
- Koishi. A. 2017. Carbonate mineral nucleation pathways. Chemical Physics [physics.chem-ph]. Université Grenoble Alpes, 2017. English. NNT:2017GREAU032.
- Lal, R. 2004. Agricultural activities and the global carbon cycle. Nutrient Cycling in Agroecosystems. 70(2), 103-116.
- Lal, R. 2005. Forest soils and carbon sequestration. Forest Ecology and Management. 220(1-3), 242-258. doi: 10.1016/j.foreco.2005.08.015
- Lal, R. 2008. Carbon sequestration. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences. 363(1492), 815-830. doi: 10.1098/rstb.2007.2185
- Lal, R. 2020. Managing soils for resolving the conflict between agriculture and nature: The hard talk. European Journal of Soil Science. 71(1), 1-9. doi: 10.1111/ejss.12857
- Lapeyrie, F., Chilvers, G. A., Bhém, C.A. 1987. Oxalic acid synthesis by the mycorrhizal fungus *Paxillus involutus* (Batsch. ex Fr.) Fr. New Phytologist. 106(1), 139-146.
- Lehmann, J., Kleber, M. 2015. The contentious nature of soil organic matter. Nature. 528(7580), 60-68. doi: 10.1038/nature16069
- Lian, B., Chen, Y., Zhu, L., Yang, R. 2008. Effect of microbial weathering on carbonate rocks. Earth Science Frontiers. 15(6), 90-99.
- Lian, B., Hu, Q., Chen, J., Ji, J., Teng, H. H. 2006. Carbonate biomineralization induced by soil bacterium *Bacillus megaterium*. Geochimica et Cosmochimica Acta. 70(22), 5522-5535. doi: 10.1016/j.gca.2006.08.044
- Lian, B., Yuan, D., Liu, Z. 2011. Effect of microbes on karstification in karst ecosystems. Chinese Science Bulletin. 56(35), 3743-3747. doi: 10.1007/s11434-011-4648-z
- Martin, G., Guggiari, M., Bravo, D., Zopfi, J., Cailleau, G., Aragno, M., Job, D., Verrecchia, E. Junier, P. 2012. Fungi, bacteria and soil pH: the oxalate-carbonate pathway as a model for metabolic interaction. Environmental Microbiology. 14(11), 2960-2970.
- Mattos, J.B., Cruz, M.J.M., De Paula, F.C.F., Sales, E.F. 2018. Spatio-seasonal changes in the hydrogeochemistry of groundwaters in a highland tropical zone. Journal of South American Earth Sciences. 88, 275-286. doi: 10.1016/j.jsames.2018.08.023
- McDonough, L.K., Santos, I.R., Andersen, M.S., O'Carroll, D.M., Rutledge, H., Meredith, K., Oudone, P., Bridgeman, J., Gooddy, D.C., Sorens, J.P.R., Lapworth, D.J., MacDonald, A.M., Ward, J. y Baker, A. 2020. Changes in global groundwater organic carbon driven by climate change and urbanization. Nature Communications. 11(1), 1-10. doi: 10.1038/s41467-020-14946-1
- Meeuse, B.J.D., Campbell, J.M. 1959. An inhibitor of oxalic acid oxidase in beet extracts. Plant Physiology. 34(5), 583.
- Monger, H.C., Kraimer, R.A., Khresat, S.E., Cole, D.R., Wang, X., y Wang, J. 2015. Sequestration of inorganic carbon in soil and groundwater. Geology. 43(5), 375-378. doi: :10.1130/G36449.1
- Nakata, P.A. 2003. Advances in our understanding of calcium oxalate crystal formation and function in plants. Plant Science. 164(6), 901-909. doi: 10.1016/S0168-9452(03)00120-1
- Oki, T., Kanae, S. 2006. Global hydrological cycles and world water resources. Science. 313(5790), 1068-1072. doi: 10.1126/science.1128845
- Phillips, S.E., Milnes, A.R., Foster, R.C. 1987. Calcified filaments-an example of biological influences in the formation of calcrete in South Australia. Soil Research. 25(4), 405-428.
- Post, W.M., Peng, T.H., Emanuel, W.R., King, A.W., Dale, V.H., DeAngelis, D.L. 1990. The global carbon cycle. American scientist. 78(4), 310-326.
- Rabenhorst, M.C., Wilding, L.P., West, L.T. 1984. Identification of pedogenic carbonates using stable carbon isotope and microfabric

- analyses. Soil Science Society of America Journal. 48(1), 125-132.
- Retallack, G.J. 2008. Soils of the past: an introduction to paleopedology. John Wiley & Sons.
- Rowley, M.C., Estrada-Medina, H., Tzec-Gamboa, M., Rozin, A., Cailleau, G., Verrecchia, E.P., Green, I. 2017. Moving carbon between spheres, the potential oxalate-carbonate pathway of *Brosimum alicastrum* Sw.; Moraceae. Plant and Soil. 412(1-2), 465-479. doi: 10.1007/s11104-016-3135-3
- Sahin, N. 2003. Oxalotrophic bacteria. Research in Microbiology. 154(6), 399-407. doi: 10.1016/S0923-2508(03)00112-8
- Sahin, N., Aydin, S. 2006. Identification of oxalotrophic bacteria by neural network analysis of numerical phenetic data. Folia Microbiologica. 51(2), 87-91.
- Sahin, N., Gökler, I., Tamer, A.Ü. 2002. Isolation, characterization and numerical taxonomy of novel oxalate-oxidizing bacteria. The Journal of Microbiology. 40(2), 109-118.
- Schlesinger, W.H. 1985. The formation of caliche in soils of the Mojave Desert, California. Geochimica et Cosmochimica Acta. 49(1), 57-66.
- Schlesinger, W.H. 1997. Biogeochemistry: An Analysis of Global Change, 2nd edn. Academic Press, San Diego, USA.
- Six, J., Conant, R.T., Paul, E.A., Paustian, K. 2002. Stabilization mechanisms of soil organic matter: implications for C-saturation of soils. Plant and Soil. 241(2), 155-176.
- Smith, F.W. 1972. Potassium nutrition, ionic relations, and oxalic acid accumulation in three cultivars of *Setaria sphacelata*. Crop and Pasture Science. 23(6), 969-980.
- Stockmann, U., Adams, M.A., Crawford, J.W., Field, D.J., Henakaarchchi, N., Jenkins, M., Minasny, B., McBratney, A.B., de Remy de Courcelles, V., Singh, K., Wheeler, I., Abbott, L., Angers, D., Baldock, J., Bird, M., Brookes, P. C., Chenu, C., Jastrow, J.D., Lal, R., Lehmann, J., O'Donnell, A.G., Parton W.J., Whitehead, D., Zimmermann, M. 2013. The knowns, known unknowns and unknowns of sequestration of soil organic carbon. Agriculture, Ecosystems & Environment. 164, 80-99. doi: 10.1016/j.agee.2012.10.001
- Tausz-Posch, S., De Kok, L.J. 2020. Plant functioning in a changing global atmosphere. Plant Biology. 22(1), 3-4. doi: 10.1111/plb.13051
- Taylor, J.A., Lloyd, J. 1992. Sources and sinks of atmospheric CO₂. Australian Journal of Botany. 40(5), 407-418.
- Totsche, K.U., Rennert, T., Gerzabek, M.H., Kögel-Knabner, I., Smalla, K., Spiteller, M., Vogel, H.-J., 2010. Biogeochemical interfaces in soil: the interdisciplinary challenge for soil science. Journal Plant Nutrition Soil Science. 173, 88-99. doi: 10.1002/jpln.200900105
- Verrecchia, E.P. 1990. Litho-diagenetic implications of the calcium oxalate-carbonate biogeochemical cycle in semiarid calcretes, Nazareth, Israel. Geomicrobiology Journal. 8, 87-99.
- Verrecchia, E.P., Braissant, O., Cailleau, G. 2006. The oxalate-carbonate pathway in soil carbon storage: the role of fungi and oxalotrophic bacteria. Fungi in Biogeochemical Cycles. 289-310.
- Viles, H. 2009. Biokarstic processes associated with karren development. In: Ginés, A., Knez, M., Slabe, T., Dreybrodt, W. (Eds.). Karst Rock Features. Karren sculpturing: Karren sculpturing. (Vol. 9). Založba ZRC.
- West, L.T., Drees, L.R., Wilding, L.P., Rabenhorst, M.C. 1988. Differentiation of pedogenic and lithogenic carbonate forms in Texas. Geoderma. 43(2-3), 271-287.
- Wieder, M., Yaalon, D.H. 1982. Micromorphological fabrics and developmental stages of carbonate nodular forms related to soil characteristics. Geoderma. 28(3-4), 203-220.
- Wu, H., Guo, Z., Gao, Q., Peng, C. 2009. Distribution of soil inorganic carbon storage and its changes due to agricultural land use activity in China. Agriculture, Ecosystems & Environment. 129(4), 413-421. doi: 10.1016/j.agee.2008.10.020
- Yan, J., Wang, Y. P., Zhou, G., Li, S., Yu, G., Li, K. 2011. Carbon uptake by karsts in the Houzhai Basin, southwest China. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences. 116(G4). doi: 10.1029/2011JG001686, 2
- Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R.B., Bland, A.E., Wright, I. 2008. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. Journal of Environmental Sciences. 20(1), 14-27.
- Zhu, C., Schwartz, F.W. 2011. Hydrogeochemical processes and controls on water quality and water management. Elements. 7(3), 169-174. doi: 10.2113/gselements.7.3.169