

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Štavelany v horninách a rostlinách

Bakalářská práce

Julie Novotná



Vedoucí bakalářské práce: Prof. RNDr. Jan Jehlička, CSc.

Praha 2010

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma: „**Šťavelany v horninách a rostlinách**“ vypracovala samostatně a použila jen literárních pramenů, které cituji a uvádím v příložené bibliografii.

V Praze, dne

.....

podpis studenta

Touto cestou bych chtěla poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce Prof. RNDr. Janu Jehličkovi, CSc. Za odborné vedení a všestrannou pomoc při řešení zadaného úkolu.

ABSTRAKT:

Šťavelany netvoří jen ledvinové kameny, ale vyskytují se v celé přírodě. Je dobře známo, že jsou produktem některých rostlin, hub a lišejníků. Zvýšené akumulace šťavelanu vápenatého vykazují např.: šťovík, rebarbora, špenát, sója nebo dieffenbachie. Šťavelany obsluhují v rostlinách řadu důležitých funkcí jako je regulace vápníku, obrana před herbivory a detoxifikace kovů. Schopnost rostliny detoxifikace hliníku je rozhodujícím faktorem produkce sklizně. Správně zvolené způsoby komerčního užívání nízkooxalátových odrůd plodin, nebo genetická manipulace, by mohly vést nejen ke zvýšení nutričních hodnot zemědělských plodin, ale i ke zvýšení zemědělské produkce. Zastoupení šťavelanů v horninách nejlépe reprezentují minerály šťavelanu vápenatého, whewellit a weddellit. Vyskytují se v sedimentech, vysrážené v konkréciích a hydrotermálních žilách nebo rozptýlené v mladých sedimentech, např. rašeliništích. Šťavelany jsou biologickým produktem a lze je považovat za indikátory aktivity živých organismů, proto mohou být vyhledávány při průzkumu vesmírných těles. Pro tyto účely je nezbytné studium šťavelanů na Zemi a interpretace jejich Ramanových spekter.

Klíčová slova: šťavelany – oxaláty, organické minerály, whewellit, weddellit, kyselina šťavelová, Ramanova spektra.

SUMMARY:

The presence of oxalates is widespread not only as kidney stones, but in whole nature. It is well known that oxalates are products of some plants, fungi and lichens. The accumulates of calcium oxalates are increased in: sorrel, rhubarb, spinach, soya, dieffenbachia, etc. Oxalates serve many important functions in plants such as calcium regulation, protection from herbivory and metal detoxification. Aluminum detoxification is ability of plants, which is critical factor for crop production. Breeding of commercially viable low oxalate cultivars or genetic manipulation with crops should deal to enhance of nutritional quality and enhance of agricultural production too. The presentation of oxalates in rocks is well representing by calcium oxalate minerals, whewellite and weddellite. Minerals occur in sediments into precipitated forms within concretions and hydrothermal veins or dispersed form into modern sediments, e.g. peats. Oxalates are biologic products, therefore they can indicate biological activities, so oxalates should be sought for researching on cosmic objects. The observation of oxalates on Earth and interpretation of the Raman spectra is necessary in these types of study.

Keywords: oxalates, organic minerals, whewellite, weddellit, oxalic acid, Raman spectra.

OBSAH:

1 ÚVOD

2 ORGANICKÉ MINERÁLY

3 ŠŤAVELANY CHEMICKY

4 VÝSKYT ŠŤAVELANŮ

4.1 Šťavelany v rostlinách

4.2 Šťavelany v houbách a lišejnících

4.3 Šťavelany v horninách

5 ŠŤAVELANY V POTRAVINÁCH, VLIV NA LIDSKÉ ZDRAVÍ

6 DETEKCE ŠŤAVELANŮ

7 ZÁVĚR

8 PŘEHLED POUŽITÉ LITERATURY

1 ÚVOD

Oxaláty jsou zajímavé sloučeniny, vyskytující se hojně v mnoha živých organismech i v různých horninách zemské kůry.

Problematika oxalátů byla zprvu otevřena medicínským zájmem o vznik a možnosti dietní léčby oxalátové urolitiázy. Nedávná očekávání, že konzumace potravin s obsahem vápníku bude zdraví prospěšná, byla zpochybněna a obrátila pozornost na téma šťavelany v potravinách. Vápník je totiž v řadě potravin navázán na oxalát, tělo ho nevstřebá a navíc se zvýší riziko nefrolitiázy. V minulém století se hromadily doklady o přítomnosti oxalátů v rostlinné i živočišné říši a navíc byly oxaláty identifikovány i v horninách.

Výzkum organických minerálů se v posledním desetiletí dočkal nových objevů a podmínky jejich vzniku se začínají objasňovat, zejména problematika jejich vzniku a původu v konsolidovaných sedimentech. Zjištění všudypřítomnosti šťavelanů dosud neodpovídá badatelskému zájmu, který by si problematika zaslouhovala. Nejvíce poznatků je shromážděno o šťavelanu vápenatém, který se vyskytuje nejčastěji. Šťavelan vápenatý je biologickým produktem rostlin, hub a lišejníků, avšak jeho akumulace nalézáme i u vyšších organismů. Často je výsledkem reakce kyseliny šťavelové s materiálem obsahujícím vápník. Proto je typickým výskytem šťavelanů susedství organismů, které produkují kyselinu šťavelovou s horninovým materiálem bohatým na vápník. Rostliny vytváří krystaly šťavelanu uvnitř svých tkání a užívají je ke svému prospěchu. Kompletní znalost jejich funkcí v rostlině zatím nemáme. Role šťavelanů v přírodě se začíná živě diskutovat.

Předkládaný přehled se dotýká hromadících se poznatků o šťavelanech v souvislostech jejich geneze v živých organizmech a interakcí s prostředím a možnostech jejich detekce. Dále nastiňuje možné perspektivy využití poznatků o šťavelanech.

2 ORGANICKÉ MINERÁLY

Klasifikační systém založený na krystalochemických vlastnostech minerálů podle K. H. Strunze, rozděluje minerály do 10 skupin. Organické minerály neboli organolity patří do 10. skupiny. Organické minerály se od všech ostatních skupin liší zdrojem uhlíku v organické hmotě.

Řada organických látek, se kterými se setkáváme v horninovém prostředí, nespĺňuje základní požadavky na to, aby mohly být začleněny do systému minerálů. Jedná se např. o kerogen – hmotu rozptýlenou v horninách a navíc se špatně definovatelnou strukturou, bitumeny – nejednoznačného složení i struktury, jantar a další fosilní pryskyřice s proměnlivým chemickým složením.

Organické minerály lze podle výše zmíněné klasifikace, která je uvedena např. na stránkách <http://webmineral.com/strunz.shtml> (15.5.2010), dělit na:

- Soli organických kyselin
- Uhlovodíky
- Další organické minerály

Soli organických kyselin (např. <http://webmineral.com/strunz/strunz.php?class=10&subclass=10.A>, 15.5.2010):

- Formiáty, acetáty, atd.
- Šťavelany
- Soli benzenu
- Kyanáty

Výčet všech forem šťavelanů tvořících minerály je v Tab. 1.

Vybrané vlastnosti dvou nejběžnějších minerálů jsou vypsány v Tab. 2.

Tab. 1. 10.AB Šťavelany: Nickel – Strunz klasifikace uvedená mimo jiné na <http://webmineral.com/strunz/strunz.php?class=10&subclass=10.A> (15.5.2010).

Název minerálu:	Chemický vzorec:
Humboldtin	$\text{Fe}^{++}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
Lindbergit	$\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
Glushinskit	$\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
Moolooit	$\text{Cu}^{++}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ ($n > 1$)
Stepanovit	$\text{NaMgFe}^{+++}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$
Minguzit	$\text{K}_3\text{Fe}^{+++}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$
Wheatleyit	$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
Zhemchuzhnikovit	$\text{NaMg}(\text{Al}, \text{Fe}^{+++})(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$
Weddellit	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
Whewellit	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})$
Caoxit	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$
Oxammit	$(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})$
Natroxalat	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
Coskrenit-(Ce)	$(\text{Ce}, \text{Nd}, \text{La})_2(\text{SO}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$
Llevinsonit-(Y)	$(\text{Z}, \text{Nd}, \text{La})\text{Al}(\text{SO}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$
Zugshunstit-(Ce)	$(\text{Ce}, \text{Nd}, \text{La})\text{Al}(\text{SO}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$
Novgorodovait	$\text{Ca}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$

Tab. 2. Obecné, krystalografické, optické a fyzikální vlastnosti, které jsou uvedeny např. na <http://euromin.w3sites.net/mineraux/WHEWELLITE.html> (16.5.2010) a <http://euromin.w3sites.net/mineraux/WEDDELLITE.html> (16.5.2010).

	Whewellit	Weddelit
Empirický vzorec	Ca(C ₂ O ₄).H ₂ O	Ca(C ₂ O ₄).2(H ₂ O)
Synonymum	šřavelan vápenatý, kalcium oxalát monohydrát	šřavelan vápenatý, kalcium oxalát dihydrát
Autor	Brook a Miller	Frondel a Prien
Rok objevení	1852	1942
Krystalografická soustava	jednoklonná	čtverečná
Štěpnost	dobrá	dobrá
Lom	lasturnatý	sub-lasturnatý
Barva	bezbarvý, šedý, nahnědlý, žlutý, žlutohnědý	bezbarvý, bílý, žlutavě hnědý, světlehnědý, hnědý
Hustota	2, 21 – 2, 23	2,02
Propustnost světla	průhledný	průhledný
Tvrдость	2,50 - 3,00	4
Lesk	skelný	skelný
Vryp	bílý	bílý

3 CHEMICKÁ CHARAKTERISTIKA ŠŘAVELANŮ

Šřavelany neboli oxaláty patří mezi soli karboxylových kyselin. Soly karboxylových kyselin vznikají náhradou atomu vodíku atomem kovu a jsou funkčními deriváty karboxylové kyseliny. Deriváty funkční vznikají náhradou karboxylové skupiny (COOH) za jinou skupinu a substituční deriváty vznikají náhradou mimo karboxylovou skupinu, adicí. Další funkční deriváty jsou: estery, amidy, acylhalogenidy, nitrily, anhydridy, imidy. Obecný vzorec karboxylové kyseliny je R-COOH, obecný vzorec soli karboxylové kyseliny je R-COOH-Me. Šřavelan je aniontem kyseliny šřavelové, která je nejjednodušší nasycenou dikarboxylovou kyselinou. Její systematický

název je kyselina ethandiová a vzorec je $(\text{COOH})_2$. Výše zmíněné všeobecné informace jsou mimo jiné přístupné na http://cs.wikipedia.org/wiki/Karboxylov%C3%A9_kyseliny (5.4.2010).

Šťavelan je název pro anion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ nebo $(\text{COO})_2^{2-}$ a je také užíván pro deriváty nebo estery kyseliny šťavelové. Šťavelan tvoří také komplexy, ve kterých je ligandem pro ionty kovu, např.: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. V literatuře často chybně nerozlišují HC_2O_4 od HC_2O_4^- a $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ a nazývají tyto anionty kyselinou šťavelovou, zmiňují na <http://en.wikipedia.org/wiki/Oxalate> (5.4.2010).

4 VÝSKYT ŠŤAVELANŮ

Šťavelany se vyskytují prakticky napříč celou přírodou. Byly pozorovány v horninách, půdách a ve velkém množství zástupců všech pěti říší, eukaryota, protista, houby, rostliny, zvířata (Hodgkinson, 1977). Nejčastějším minerálem je šťavelan vápenatý. Je dobře známo, že šťavelan vápenatý je biologickým produktem některých rostlin a organismů, jako jsou: rebarbora, šťovík, lišejníky a kyanobakterie. Tento produkt je výsledkem reakce kyseliny šťavelové, která je produkována v Krebsově cyklu, s materiálem osahujícím vápník v blízkém okolí horninového substrátu. Soli organických kyselin představují důležité minerály, vyskytující se v prostředí, kde horniny nebo minerály jsou vystaveny roztokům, bohatým na organický uhlík, které pocházejí z rostlin, lišejníků či hub. Typickým výskytem šťavelanů jsou kontaktní místa mezi karbonáty a lišejníky nebo pískovci a lišejníky (Hoffman a Bernasconi, 1998).

V horninách se minerály šťavelanu vyskytují při zemském povrchu v půdách nebo tvoří krusty na jiných horninách, dále se vyskytují v sedimentárních strukturách v konkrécích nebo v hydrotermálních žilách. Typickou lokalitou jsou konkréce v uhelných slojích či žilách s uranovou minerální asociací.

Uvolňování jednoduchých organických kyselin, např. kyseliny šťavelové a kyseliny citrónové, má závažný důsledek pro tvorbu kovů v biochemickém cyklu. Schopnost kyselin na sebe navázat kov je nezbytná pro výživu hub a lišejníků a ovlivňuje stabilitu a mobilitu kovů v prostředí (Gadd, 2000). V přírodě existuje několikero bivalentních oxalátů. Hořčnatý oxalát je znám jako minerál glushinskite, měďnatý jako moolooite a železnatý jako minerál humboldtine. Tyto tři minerály jsou zároveň i produktem růstu lišejníků. Jednomocné naturální oxaláty sodíku a amonia jsou minerály natroxalate a oxammit.

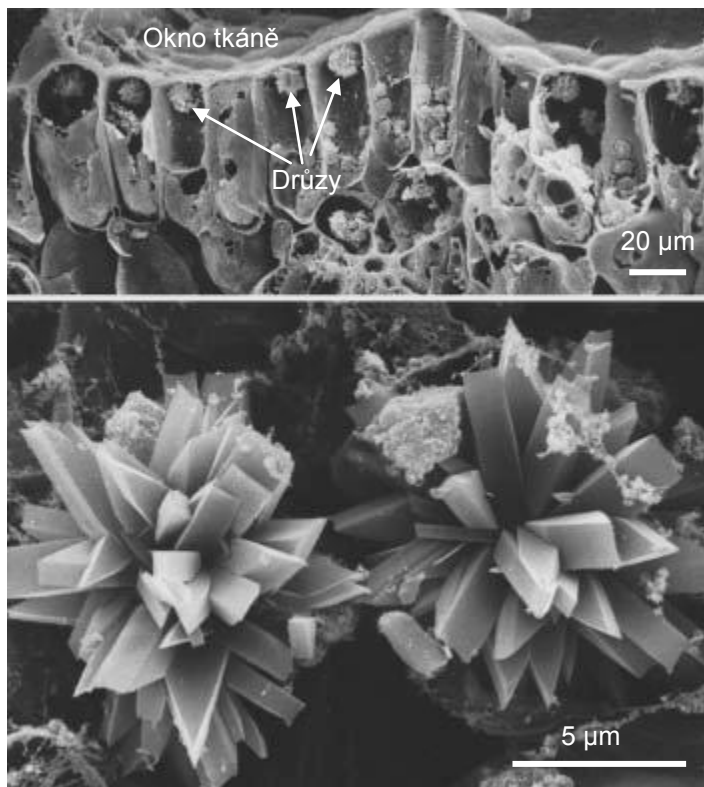
Šťavelan vápenatý je také dobře znám jako součást sraženiny vznikající během vaření piva, tzv. pivní kámen. Všeobecně je známo, že se velké množství šťavelanu vápenatého nachází v jedovaté rostlině dieffenbachii, ale jeho přítomnost byla dokázána i u řady zemědělsky využívaných plodin. Ledvinové kameny jsou nejběžněji tvořeny šťavelanem vápenatým. Tyto obecně známé informace, jsou dostupné např. na http://cs.wikipedia.org/wiki/%C5%A0%C5%A5avelan_v%C3%A1penat%C3%BD (4.4.2010).

4.1 Šťavelany v rostlinách

Ukládání depositů šťavelanu vápenatého je v rostlinách běžným jevem. Akumulace těchto krystalů v tkáních rostliny je evidována u více než 215 rostlinných rodů (McNair, 1932). Oxalát produkující rostliny akumulují v rozmezí 3 – 80 % (w/w) šťavelanu v poměru na jejich váhu sušiny. Více než 90% veškerého vápníku obsaženého v jedné rostlině je možno nalézt ve formě oxalátové soli (Nakata, 2003). Krystaly šťavelanu vápenatého už byly pozorovány v tkáních všech částí těla rostliny. Nejčastěji jsou akumulovány ve vakuolách idioplastů, buněk vyměšovacího pletiva (Horner a Wagner, 1995). Rostliny produkují krystaly různých velikostí a tvarů. Existuje 5 základních morfologických typů: krystalický písek, rafidy, drúzy, styloidy, a sféřity. Morfologie, stejně jako prostorové rozmístění krystalů, je specifická pro jednotlivé taxonomické jednotky (Franceschi a Horner, 1980).

Hypotézy, sledující funkce šťavelanu vápenatého v rostlinách, vycházejí ze specifík tvarů a velikostí krystalů stejně jako z jejich prevalence a prostorového rozmístění. Navržené funkce zahrnují, regulaci vápníku, rovnováhu iontů (např. sodík a draslík), obranu rostliny, podporu tkání, detoxifikaci a lehké shromažďování a reflexi (Franceschi a Horner, 1980). Důkazy na podporu mnoha těchto hypotéz, jsou nedostačující, vyjma regulaci vápníku, obranu rostliny a detoxifikaci kovů, kde důkazů stále přibývá.

Primární funkce krystalů v idioplastech je redukce koncentrací vápníku v apoplastu, v okolí přilehlých buněk, pomocí lokalizovaných kanálů (Franceschi, 1989). Studie ukázaly, že velikost a počet krystalů šťavelanu vápenatého odpovídá změnám koncentrací vápníku v rostlinném prostředí (Franceschi, 1989). Volk a kol. (2001) zkoumali, zdali má morfologie krystalů vliv na jejich senzitivitu a na výkyvy koncentrací vápníku. Volk a kol. navrhli rozdílné funkce dvou forem krystalů akumulovaných ve vodních rostlinách. Krystaly jehlicovitého tvaru, tzv. rafidy, mohou sloužit k regulaci vápníku a zároveň k obraně rostliny, zatímco krystaly kulovitého tvaru, tzv. drúzy, jsou striktně spojené s regulací vápníku (Volk a kol, 2001). Když byla hladina vápníku vysoká, velikost a počet drúz se rapidně zvýšily. Když bylo množství přítomného vápníku limitující, velikost a počet krystalů klesaly a patrně byly uvolněny pro potřeby rostliny. Tento jev byl popsán řadou autorů na množství nejrůznějších rostlin (Franceschi, 1989). Existuje další funkce kulovitých krystalů, která je diskutována, a tou je regulace světla. U stínomilných rostlin byla pozorována regulace světla během fotosyntézy, což by mohla být jedna z funkcí kulovitých krystalů. Ling-Long Kuo-Huang (neuvedeno v přehledu literatury) a Franceschi předpokládají, že kulovité krystaly šťavelanu vápenatého distribuují světlo do chloroplastů, lemujících radiální stěnu, a do okolí vakuol stínomilných rostlin, kterou je např. *Peperomia* na Obr. 1. Krystaly mohou také pomoci rozptýlit nadměrné množství světla odrazem zpět do okna tkáně - viz Obr. 1 (okno tkáně = četné vrstvy epidermis, nesoucí palisádový parenchym, který tvoří hlavní fotosyntetickou vrstvu listu) (Franceschi, 2001). Pokud se ukáže, že krystaly šťavelanu vápenatého jsou produkovány primárně za účelem podílet se na fotosyntetickém procesu, představovalo by to novou alternativu rozšiřující vliv fotosyntézy (Franceschi, 2001).



Obr.1. List pepřince, *Peperomia*. Nahore: elektronový mikrograf řezu napříč vrstvami palisádového parenchymu; v horních částech sloupcovitých palisádových buněk jsou umístěny kulovité krystaly šťavelanu vápenatého, těsně pod oknem tkáně. Dole: zvětšený obraz dvou krystalových srostlic (drúz) (Franceschi, 2001).

Poslední publikované práce (Finley, 1999; Ruiz a kol, 2002) přichází s tvrzením, že účast krystalických útvarů na ochraně rostliny je primárně založena na prostorových a morfologických parametrech těchto útvarů. Podle Franceschiho, funkce fyzické ochrany proti spásání zvěří, je řízena velikostí, tvarem a umístěním krystalů v některých tkáních a orgánech jak ukazuje Obr. 2 (Franceschi, 2001). Studie doložily, že nárůst akumulací krystalů šťavelanu vápenatého v listech vlákně kosolisté (*Sida rhombifolia*) (Molano-Flores, 2001) a v semenech smrku norského (Tillman-Sutela a Kauppi 1999) je odpovědí na simulovaný útok herbivorního živočicha nebo na porušování tkání. Je tedy prokázáno, že v některých rostlinách, formace šťavelanu vápenatého jsou schopny vyvolat obrannou reakci. Na základě pozorování gazel, které spásají jen špičky listů pouštní lilie, bylo provedeno mikroskopické zkoumání těchto listů, které potvrdilo, že právě špičky listů jsou místem bez obsahu jehlicovitých krystalů (Ward a kol., 1997). Ruiz a kol. zjistili, že pouštní lilie, které rostly na místech, kde byl porost nejvíce spásán, akumulovaly v listech největší množství krystalů, zatímco lilie, které rostly na místech, kde nebyly téměř vůbec spásány, krystaly akumulovaly minimálně nebo vůbec ne. Zastříhávání a narušování listů nevedlo k navýšení akumulací šťavelanu vápenatého, z čehož vyplývá, že zraňování není spouštěcím mechanismem růstu krystalů, ale jedná se o vývojově programovaný proces a akumulační růst krystalů je pravděpodobně pod selektivním tlakem herbivorních živočichů (Ruiz a kol., 2002). Registrování zánětů kůže pracovníků na polích vedlo k odhalení spojitosti mezi

přítomností krystalů šťavelanu vápenatého a kožní vyrážky (Bruynzeel, 1997). Jehlicovité krystaly propíchnou pokožku pracovníků a umožní tak míze vstoupit do těla prostřednictvím malé ranky. Kožní vyrážka byla evidována jako běžná v květinovém průmyslu (Bruynzeel, 1997; Julian a Bowers, 1997) a v lihovarnictví (Salinas a kol., 2001), kde se jehlicovité krystaly uvolňují ve velkém množství během sklizení a výroby. Například extrakt z agáve obsahuje více než 6000 krystalů/ml (Salinas a kol., 2001).



Obr. 2. Příčný řez listem *Claoxylon sandwicense* z čeledi pryšcovitých. Jehlicovitý krystal šťavelanu vápenatého, uložený v obalu specializovaných buněk idioblastu, rostlý napříč listem mezi palisádovým a houbovitým mezofylem zasahuje až do svrchní epidermis. Je dlouhý 2 – 3 mm a na koncích špičatý a může disponovat žlábkem a bodcem a zprostředkovat tak toxiny do ranky (Franceschi, 2001).

Několik studií ukázalo, že rostliny využívají organické kyseliny jako mechanismus sloužící k aktivaci tolerance různých těžkých kovů. Některé rostliny užívají šťavelany k detoxifikaci olova (Yang a kol., 2000), hliníku (Ma a kol., 2001), stroncia (Franceschi a Schueren, 1986) a kadmia (Choi, 2001). Je prokázáno, že vstup některých těžkých kovů vede k jejich včlenění do vazby se šťavelany. V kyselých půdách je hliník hlavním problémem, limitujícím produkci sklizně. Již velice nízké koncentrace hliníku mohou brzdit růst kořenů, omezovat vstřebávání živin a vody (Nakata, 2003). Pro odolávání toxicitě hliníku rostliny užívají oxaláty dvěma způsoby, zamezením vstupu a vnitřní tolerancí. Pokud je rostlina vystavena vnější zátěži hliníku, kořeny vyloučí oxaláty do prostředí. Mechanismus vnitřní tolerance je spojený s uložením hliníku v netoxické formě, hliník – šťavelan, uvnitř nadzemní části rostliny (Ma a kol., 1998). Řada rostlin, např. pohanka, užívá oba mechanismy detoxifikace hliníku (Nakata, 2003).

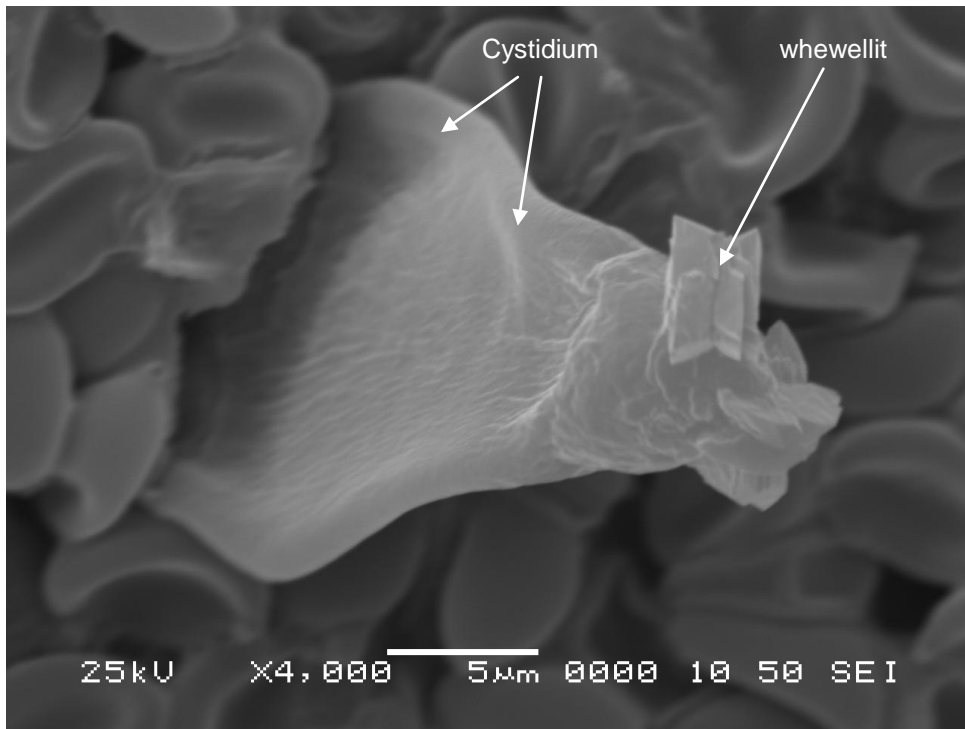
Řada způsobů, vedoucích k zahájení tvorby oxalátů, byla předpokládána již dříve. Nová hypotéza se znovu zaměřila na askorbát, jako prekurzor oxalátové biosyntézy. Pomocí mikroautoradiografu, s označením radiostop uvnitř oxalátových krystalů, studie dokázaly, že kyselina askorbová je

prekurzorem produkce kyseliny šťavelové a že dokonce tento prekurzor je s největší pravděpodobností produkován uvnitř idioblastů, tvořících krystaly (Kostman a kol., 2001).

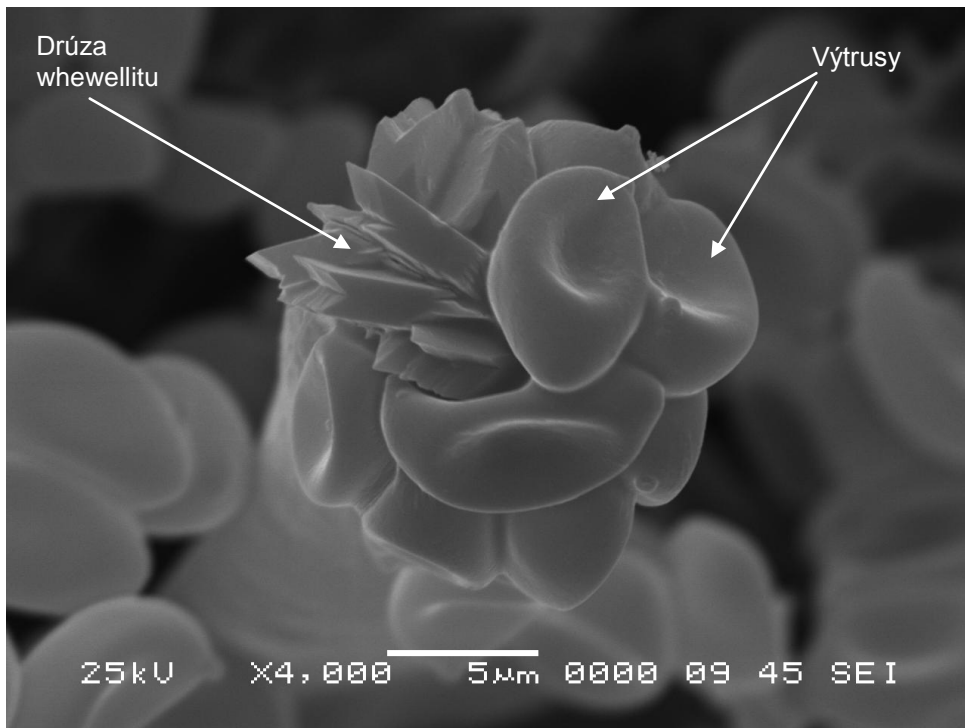
Idioblasty, které akumulují tyto fytoity, se projevují zvláštními rysy, jimiž jsou zvětšené jádro buňky, specializované plastidy, zvětšené endoplasmatické retikulum, zvýšená hladina rRNA a zvláštní komponenty uvnitř vakuoly (Horner a Wagner, 1995). Současné studie předkládají, že manipulace s objemem a s prostorovým umístěním formací šťavelanu vápenatého jsou proveditelné. Zvýšení produkce a zvýšení nutričních hodnot zemědělských plodin by mohlo být možné již brzy, díky manipulaci s formacemi krystalů šťavelanu vápenatého (Nakata, 2003).

4. 2 Šťavelany v houbách a lišejnících

Houby a lišejníky patří mezi biodeteriogeny, organismy, které způsobují biokorozi materiálu. Rozvětvená vlákna mycelia, vegetativního aparátu hub, mohou pronikat do stavebního materiálu a tak jej mechanicky narušovat. Houbová vlákna lišejníků produkují řadu organických kyselin s chelatačními účinky (octová, jantarová a další), mezi něž patří i kyselina šťavelová, které reagují s některými složkami stavebního materiálu (Kotlík, 1999). Kyseliny se chovají jako chelatační činidla a vyluhovávají kationty vápníku, hořčíku a železa a tím chemicky rozkládají stavební povrchy (Caneva a Salvadori, 1988). May a kol. zjistili, že vápenec, mramor, žula a čedič jsou poškozovány kyselinou šťavelovou (May a kol., 1993). Akumulace šťavelanů v lišejníku se zvyšuje s jeho stářím. Uhličitán vápenatý, který je složkou stavebního kamene, podléhá působení kyseliny a lišejníky se tak mohou dostat hlouběji do kamene a rozrušovat ho (Kotlík, 1999). Na mramorových památkách byl pozorován tzv. pitting, zvětvování památek způsobené lišejníky. Mnoho autorů (Kumar a Kumar, 1999) našlo krystalky monohydrátu šťavelanu vápenatého, dihydrátu šťavelanu vápenatého, dihydrátu šťavelanu hořečnatého a dihydrátu šťavelanu manganatého na rozhraní mezi kamenem a lišejníkem. U vláknitých hub nacházíme šťavelany také na plodnici v hymeniu. Hymenium stopkovýtusných hub je výtrusorodá vrstva pokrývající celou plodnici. Cystidia, buňky v hymeniu, na Obr. 3 a Obr. 4 nesou drůzu šťavelanu vápenatého. Schopnost kyselin na sebe navázat kov je nezbytná pro výživu hub a lišejníků (Gadd, 2000). Weddellit slouží lišejníku jako vodu absorbující a akumulující substrát, který se přemění na whewellit, když humidita poklesne.



Obr.3. Drúza krystalů whewellitu nasedající na cystidia plodnice houby, *Inocybe assimilata* (Jehlička in prep.).



Obr.4. Drúza krystalů whewellitu nasedající společně s výtrusy na cystidia plodnice houby, *Inocybe assimilata* (Jehlička in prep.).

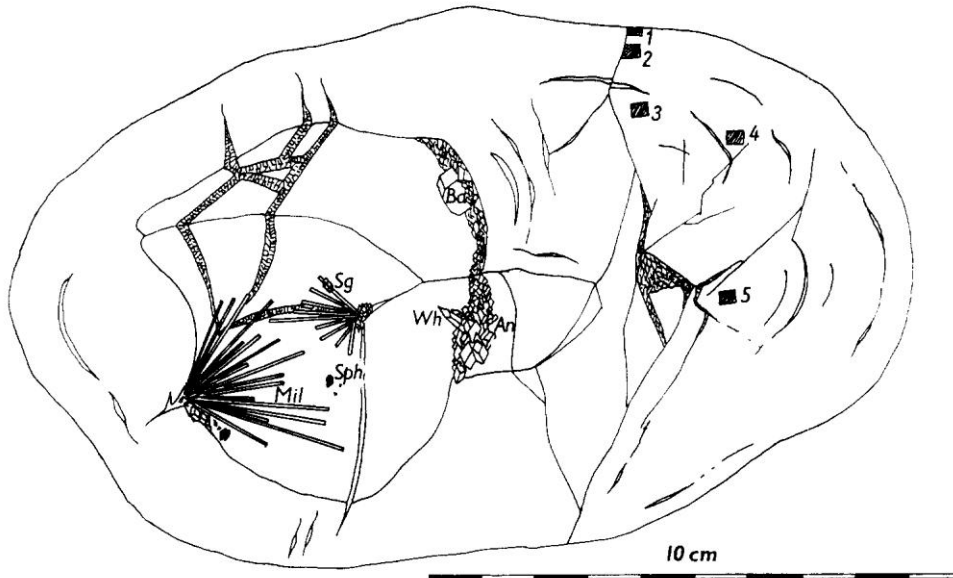
Přítomnost šťavelanů dokládá zhoršení stavu uměleckých předmětů a izotopové datování uhlíku může být užito pro odhad jejich stáří (Girbal a kol., 2001). Další užití podle Moore a kol. (2000) je možné pro studii klimatických změn, kde přítomnost šťavelanů je jejich indikátorem. Pigment na povrchu starých uměleckých prací, je následkem bývalého bujení lišejníků na takovém povrchu (Lamprecht a kol., 1997). Na vápenatých artefaktech, jako jsou známí čínští Terakota vojáci nebo egyptské epigrafy, vrstevnaté formace šťavelanu vápenatého vedly k destrukci povrchu a zhoršení celého stavu historických předmětů. Naproti tomu v místech, kde byl povrch pokryt modrou barvou, růst lišejníků je znemožněn a artefakty jsou tak dobře chráněny. Měďnaté ionty obsažené v této barvě jsou odpovědné za tento jev, dokud měď je dostatečně silným jedem pro mikroorganismy (Lamprecht a kol., 1997). Weddellit a whewellit se velmi často vyskytují společně s minerálem, zvaným gypsum, na povrchu vápenatých artefaktů, které jsou součástí středomořského urbanismu. Tato kombinace minerálů tvoří hlavní složku načervenalé patiny na povrchu památek. Jejich původ je však předmětem sporů. Studování rozhraní mezi kalcitovým substrátem a jeho sekundárními minerály je důležitým krokem k podání vysvětlení o procesu alterace historických předmětů a památek (Alaimo a Montana, 1993). Alessandriniho výzkum černé malířské barvy ukázal nežádoucí přítomnost šťavelanů v barvě a vyvodil důsledky vedoucí k nápravě (Alessandrini a kol., 1996).

4.2 Šťavelany v horninách

Existence oxalátů ve formě minerálů je známa již několik desítek let, avšak informace o nich jsou roztroušené a nebyly dosud uceleně popsány a jsou chudé na detaily jejich paragenetických vztahů (Manning, 2000). Nepochybně nejběžnější minerál šťavelanu ve všech prostředí je šťavelan vápenatý, konkrétně whewellit je nejhojnější, zatímco weddellit je druhořadý. Jiné známé minerály se převážně vyskytují v prostředí při zemském povrchu. Na základě získaných informací o geologickém prostředí, Hofmann a Bernasconi (1998) definovali tři hlavní typy výskytu:

- Blízko povrchu - biologický (vzniklý na zemském povrchu v půdách, v nezpevněných sedimentech, jeskyních, v krustách na povrchu hornin a v organismech). Spojení oxalátových fází s organickým materiálem, který je jejich zdrojem, je zřejmé. Tento typ výskytu odráží důležitou roli šťavelanů při zvětrávání, rozpouštění minerálů a tvorbě půdy (Del Monte a kol., 1987). Biologický původ šťavelanů, nalezených v diagenetickém či hydrotermálním prostředí, v té době byl považován za nepravděpodobný se zdůvodněním rychlého mikrobiálního rozpadu během časně diagenese.
- Diagenetický (zformovaný v konsolidovaných sedimentárních horninách, hlavně v konkrecích). V diagenetickém prostředí jsou šťavelany těsně spjaty se sedimentárními sekvencemi, jako jsou uhelné sloje a černé břidlice. Vyskytují se ve tvaru drúz uvnitř dutin a trhlin v septariánských konkrecích (Pecora a Kerr, 1954). Whewellit v uhelné asociaci se nejčastěji vyskytuje v trhlínách a sideritových konkrecích uzavřených v uhelných slojích (Sarf, 1981). Schéma a paragenese

takovéto konkrece z Dubí u Kladna je na Obr. 5. Další diagenetický typ je spojen s výskytem proudů bazaltové lávy, které jsou odpovědné za termální rozklad sedimentární organické hmoty, který produkuje šťavelany (Mandarino a Witt, 1983). Hofmann a Bernasconi usoudily, že termální zralost hostitelských sedimentů, kde byly oxaláty nalezeny je velmi variabilní.



Obr. 5. Schématický průřez konkrece pelosideritu, Dubí u Kladna. (sph = sphalerit, Mil = millerit, Sg = siegenit, Wh = whewellit, Ba = barit, An = ankerit) (Žák a Skála, 1993).

- Hydrotermální (zformovaný především v hydrotermálních žilách v jakémkoliv typu horniny). V hydrotermálním prostředí se whewellit objevuje jako fáze pozdního stádia v hydrotermálních žilách různých paragenetických asociací (Hofmann, 1991). Dobře vyvinuté krystaly whewellitu jsou ve formě drúz a jsou jedněmi z posledních vzniklých minerálů, ale někdy se formují společně s karbonáty a sulfidy. Hostující horniny takovýchto žil, jsou obvykle sedimenty bohaté na organickou hmotu. Humboldtin, nalezený v žilách vzniklých v ryolitu nacházejícího se v Německu (Lorenz, 1995), je jediným dokladem o existenci jiného oxalátového minerálu než whewellitu v hydrotermálním prostředí.

Weddellit byl poprvé popsán v roce 1936 (Bannister a Hey, 1936) ve vzorcích sedimentů Weddelova moře, z hloubky 4434 – 5008 m Jižního oceánu. Mnozí (Erland a kol., 1936; Mandarino a Witt, 1983) vyjádřili pochybnosti o původu minerálů, vyplývající ze způsobu uskladnění vzorků ve skleněných nádobách po dobu 30 let. Nádoby byly předtím využívány k uchování potravin a možná nebyly dokonale uzavíratelné. Přirozený původ weddellitu byl ještě dlouhou dobu zpochybňován. Dokonce Griffin a kol. v roce 1984 označil objevy weddellitu v moderních neporušených sedimentech na Floridě (Hutton a Taft, 1965) za mylné. Weddellit je převážně nacházen jako součást nezpevněných sedimentů. Studium vzorků, pocházejících z lesního podloží humusu a rašeliniště, ukázalo přímou spojitost vzniku weddellitu s rostlinami. Marlowe v roce 1970 potvrdil, že šťavelan vápenatý uvolněný z tkání rostlin ve formě roztoku, se vysráží uvnitř sedimentu jako minerál weddellit. Často je

neočekávaně nacházen jako složka v písčitéch frakcích. Dobře znám je také jako produkt zvětrávání vápenatých hornin (nejčastěji mramoru), který je následkem reakce kyseliny šťavelové, produkované lišejníky (Tirelli, 1977; Mandarino, 1983) nebo houbami (Gharieb a kol. 1998; Sayer a Gadd, 1997) a vápníku v hornině.

Whewellit se obecně vyskytuje jako výplň fraktur karbonátových kongrecí v jílovcích sedimentárních bazénů, bohatých na organickou hmotu, speciálně ve spojení s uhlím, devonského až křídového stáří. Kongrece jsou často septárie nebo obsahují fosilie. Dále jako složka hydrotermálních žil, často s uranovou minerální asociací. Krystaly whewellitu dosahují délky od 40 μm (von Gaertner, 1955) do 23 cm (Campbell a Roberts, 1986). Studie fluidních inkluzí dokládá přítomnost whewellitu v septariánských kongrecích (Martin a kol., 1982). Fluidní inkluze indikují teploty vzniku minerálu 80 – 130 $^{\circ}\text{C}$ (Žák a Skála, 1993), 150 $^{\circ}\text{C}$ (Naumov a kol., 1971), 160 $^{\circ}\text{C}$ (Cuney, 1978).

Krystalizace whewellitu je typická pro pozdější stádia diagenese, po vzniku karbonátové matrix kongrece nebo pro nízkoteplotní hydrotermální procesy. Ačkoliv weddellit převažuje v moderních sedimentech a rašeliništích, oba minerály se mohou vyskytovat současně. Je všeobecně známo, že oxalátové minerály jsou běžným přírodním produktem v sedimentech, které obsahují úlomky rostlin, které přečkaly teploty dosahujících stádia vzniku ropy. Manning, 2000, popsal biodegradaci probíhající v monitorované navážce odpadu, která nezbytně vede k vysrážení karbonátových minerálů. Jím popsané reakce se shodují s popisem procesu rané diagenese (Berner, 1980; Curtis, 1978). Vysrážení kalcitu z výluhu navážky se může považovat za shodný proces s procesem diagenese kongrecí. Metanogeneze, bakteriální redukce CO_2 , dává vznik izotopicky lehkého metanu a nechává za sebou reziduální těžký uhlík. Data od (Hoefs, 1969; Žák a Skála, 1993) izotopického složení uhlíku whewellitu – a jejich vysoké pozitivní hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ (+4,5 – 8,6 ‰ PDB; + 3,2 – 14,7 ‰ PDB) indikují bakteriální aktivitu pro karbonátové kongrece v jílových horninách. Naproti tomu záporné hodnoty (- 31,7 až -28,4 ‰) whewellitu z hydrotermálních žil s uranovou mineralizací jsou blízké hodnotám šťavelanu vápenatého obsaženého v rostlinách, což značí uvolnění oxalátu z organické hmoty bez frakcionace. Tedy obecně existují 3 typy vzniku a výskytu minerálů šťavelanu vápenatého v sedimentárních strukturách (Manning, 2000):

- Sedimentace, pohřbení úlomků rostlin a jejich následná houbová a bakteriální degradace. Raný vývoj kongrecí, ve kterých je šťavelan vysrážen ve formě weddellitu jako následek biologické aktivity nebo je součástí rostlinného materiálu, který je rozptýlen v celé sedimentární struktuře (rašeliniště, jílovec).
- S narůstajícím zpevňováním sedimentu, vznikají centrické fraktury uvnitř kongrecí. Dochází ke znovu uvolnění šťavelanu vápenatého a jeho vysrážení uvnitř septárie ve formě whewellitu.
- Narušení sedimentárních vrstev, žíly s minerálními asociacemi. Po uvolnění šťavelanu vápenatého dojde k jeho zformování ve whewellit uvnitř hydrotermálních žil za teplot nižších než 160 $^{\circ}\text{C}$.

5 ŠŤAVELANY V POTRAVINÁCH, VLIV NA LIDSKÉ ZDRAVÍ

Přibližně 75% všech ledvinových kamenů je primárně složeno ze šťavelanu vápenatého (Williams a Wandzilak, 1989) a zvýšené koncentrace oxalátů v moči jsou rizikovým faktorem těchto potíží (Robertson a Hughes, 1993). Močové kameny pocházejí z kombinace absorbovaných oxalátů z jídla a vnitřně syntetizovaných oxalátů (Williams a Wandzilak, 1989). Rostliny a rostlinné produkty jsou hlavním zdrojem oxalátů obsažených v potravinách. Oxalátové roztoky obsažené v rostlinných tkáních jsou zdrojem sodných a draselných oxalátů, nerozpustné formy solí šťavelanu jsou zdrojem vápenatých a hořečnatých oxalátů (Savage a kol., 2000). V letech 1940 – 1980 byly rostliny, akumulující oxaláty, považovány za nejvíce ekonomicky destruktivní jedovaté rostliny (James, 1999). Spásání velkého množství takovýchto rostlin, vedlo k velkým ztrátám ovcí a dobytka. Příčina úhynu byla přisouzena krystalickým formacím šťavelanu vápenatého na stěnách bachorů, v artériích a ledvinách (James, 1999).

Šťavelany jsou absorbovány v žaludku a v tenkém a tlustém střevě (Hatch a Freel, 2005). Po podání dostatečné dávky ústí plazmatický oxalát se zvýší již za 1 hodinu. Oxalát není u člověka významně metabolizován a tak jeho vylučování močí nastává prakticky bezprostředně (Holmes a kol., 2005). 95% - 100% podaného oxalátu člověk vyloučí do 24 hodin (Hautmann, 1993; Prenen a kol., 1984). Tedy zvýšení močové exkrece po zátěži by mohlo být odpovídající absorpci oxalátu z této zátěže. Množství oxalátu absorbovaného z jídla je kritickým aspektem dietní volby, která je ovlivněna třemi hlavními faktory: množstvím a formou oxalátu v konzumovaném jídle; množstvím vápníku a hořčiku v potravinách a/nebo v připraveném jídle; absencí oxalát degradujících bakterií v zažívacím traktu (Massey, 2007). Rozpustné oxaláty se extrahují z rostlinných tkání pomocí vody, dá se tedy předpokládat, že vařením jídla ve vodě se změní obsahy šťavelanů. Chai a Liebman (2004) objevili, že vařená zelenina snížila svůj totální obsah šťavelanů o 30% až 87%, primární byla ztráta rozpustného šťavelanu. Biologická dostupnost z jídla obsahující šťavelany a tedy tvorba oxalaturinových kaménků je ovlivněna solemi oxalátu, výrobou potravin, přípravou pokrmu, složením jídla a přítomností oxalát degradujících bakterií v zažívacím traktu konzumenta (Massey, 2007). Dietologické doporučení za účelem redukce urinárního oxalátu by mohlo zahrnovat snížení konzumace oxalátů v jídle a zároveň jídla bohatá na vápník nebo příjem doplňku, sloužícího k redukcí absorpce oxalátu (Massey, 2007). Potraviny, které obsahují velké množství šťavelanů a zároveň po jejich konzumaci dochází ke zvýšení obsahu urinárního oxalátu jsou: špenát, rebarbora, řepa, černý čaj, čokoláda (kakao), některé ořechy (mandle, kešu, lískové oříšky, arašídy), otruby a cereálie, luštěniny (fazole, sója a některé její produkty) (Massey a Sutton, 1993).

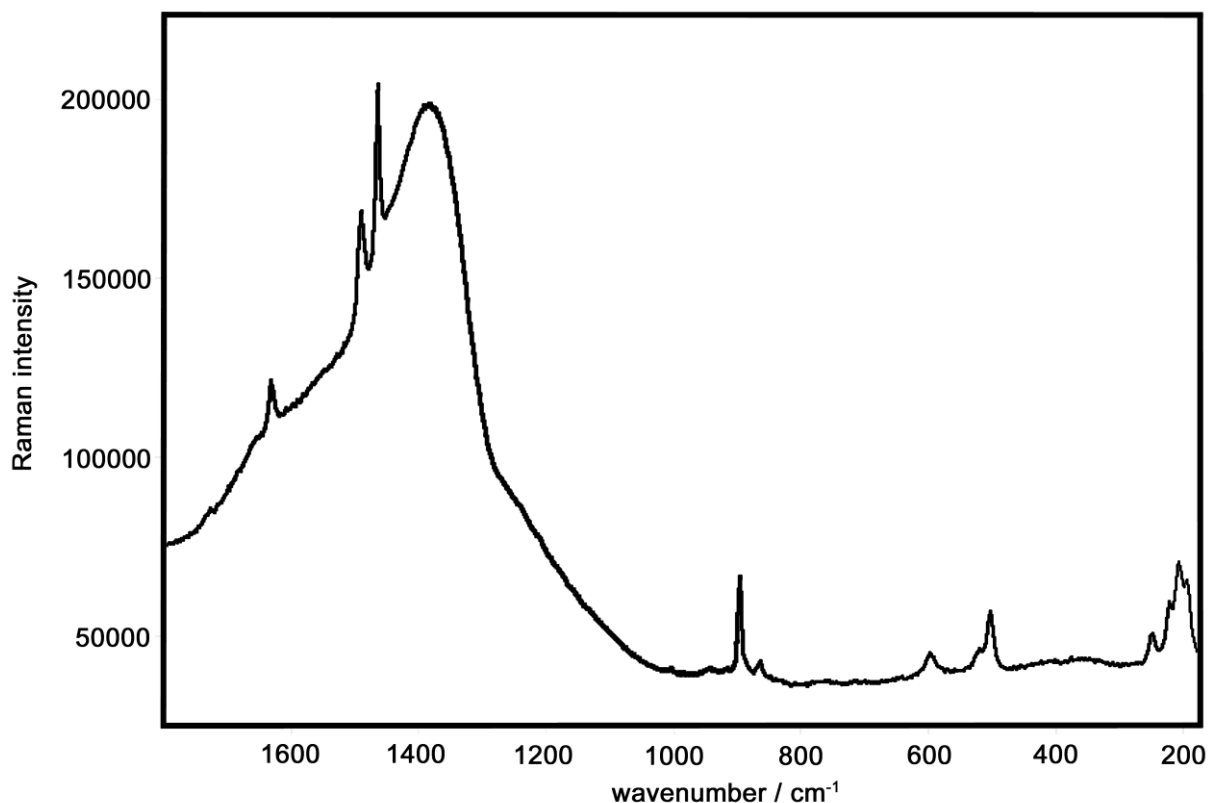
Rozdíly v naměřených hodnotách obsahu šťavelanu pro jedno jídlo závisí na biologických variacích, podmínkách při růstu plodin, časovém období jejich sklizně a volbě analytické metody. Biologické variace zahrnují genetické rozdíly mezi jednotlivými odrůdami plodin, vliv kultivace plodin a závislost na umístění na konkrétní části těla rostliny. Podmínky kultivace obvykle vyplývají z meziodrůdových rozdílů. Tudíž správně zvolené způsoby komerčního užívání nízkooxalátových

odrůd plodin, se zdají být slibnou cestou k omezení konzumace oxalátů z jídla (Massey, 2007). Jinou možnou alternativou se podle Nakata a Mc Conn (2003) zdá být genetická manipulace plodin, které obsahují závažné množství šťavelanu, jako jsou špenát, rebarbora a sojové boby.

6 DETEKCE ŠŤAVELANŮ

Minerály šťavelanů mohou být identifikovány opticky, rentgenovou difrakcí, spektroskopickými metodami nebo moderními elektron mikroskopovými metodami. Nicméně, existuje všeobecné tvrzení, že přítomné šťavelany jsou často přehlíženy, především při analýze moderními sken-elektron-mikroskopovými metodami (Manning, 2000). Užití infračervené a Ramanovy spektroskopie pro studium oxalátů, pravděpodobně vzešlo z nezbytné potřeby studovat ledvinové kameny (Daudon a kol., 1983). Infračervená a Ramanova spektra syntetických a přírodních oxalátů z různých prostředí byla již naměřena a interpretována (Frost a Weier, 2003). Zatímco existuje několikero rozborů syntetických metalických oxalátů, studie přírodních šťavelanů jsou k dispozici v daleko menším počtu a komplexní srovnání přírodních oxalátů není garantováno. Frost ve své práci porovnává spektra běžně se vyskytujících přírodních šťavelanů, získaných užitím Ramanovy a IR spektroskopie (Frost, 2004). Ramanova spektra několika oxalátových minerálů byla obdržena na 77K a vývoj některých charakteristik těchto spekter, porovnaných s měřením na 298K, je předmětem diskuzí (Frost a Weier, 2003). Jako každý jiný minerál, má whewellit nebo weddellit své vlastní charakteristické spektrum. Ukázka takového spektra whewellitu je na Obr. 6. Weddellit a whewellit se vyznačují velkou vzájemnou podobností svých spekter, s výjimkou oblasti stretchingu OH skupin a oblasti nízkých hodnot vlnočtů.

Pokud někdy na Marsu existoval život, nebo dokonce existuje-li nyní, jednalo by se pravděpodobně o nízké formy života, jako jsou houby a lišejníky, protože takové organismy jsou nacházeny i ve velmi nehostinném prostředí (Edwards a kol., 2000). Jestliže houby a lišejníky si regulují příjem těžkých kovů vypuzením takových solí kovů, jako jsou oxaláty, přítomnost těchto oxalátů může být považována za marker, indikující preexistenci života. Interpretace spekter přírodních oxalátů je důležitá ve studiích takovéto povahy (Frost, 2004). Jehlička a kol. (2009) ve své práci potvrdili, že přenosný Ramanův spektrometr je výborným pomocníkem pro oblast geologických aplikací. Miniaturizované Ramanovo zařízení bude jednou zahrnuto mezi budoucí mise ESA a NASA na Mars. Zahrnutí organických sloučenin do databáze, které slouží jako biomarkery (porfyriny, karotenoidy, aromatické uhlovodíky a organické kyseliny), je pro tyto účely nezbytné. Organické minerály budou přidány na seznam biomarkerů, který může být důležitý pro detekci dřívější existence nebo nynější existence života na Marsu a jiných planetách při misích jako je budoucí ESA ExoMars mise. Jehlička a kol. doporučili použití přenosného Ramanova spektrometru, jako rychlou a spolehlivou nedestruktivní metodu detekce minerálů in situ (speciálně vyzkoušených pro výchozy sedimentárních struktur a uhelných slojí), dokonce i v prostředí vysoké radiace.



Obr. 6. Ramanovo spektrum whewellitu vyprodukovaného houbou, *Inocybe assimilata* (Jehlička in prep.).

První analýzy oxalátů obsažených v potravinách byly založeny na gravimetrických metodách. Oxalát byl extrahován s kyselinou a vysrážen do formy vápenaté soli a pak analyzován kolorimetricky nebo s plynnou chromatografií. Vysrážený vápník se měří metodou atomové absorpce. Zdrojem ztrát vedoucích k variabilitě analýzy jsou: způsob extrakční metody, laboratorní ztráty a časová prodleva. Mezi spolehlivé metodami analýzy extrahovaného oxalátu patří např. iontová elektroforéza, kapalná a plynná chromatografie. (Massey, 2007). Rozpustnými oxaláty, jsou nazývány oxaláty obsažené ve vodě, uvolněné z jídla. Jedná se převážně o draselné šťavelany. Nerozpustné oxaláty jsou počítány jako rozdíl mezi totálním obsahem šťavelanu a obsahem rozpustného šťavelanu. Nerozpustný oxalát je především šťavelan vápenatý. Hořčnatý šťavelan je také špatně rozpustný ve vodě a jeho proces extrakce během běžně užívaných analýz je nám stále nejasný. Domněnka, že hořčnatý šťavelan by mohl být považován za nerozpustný je podpořena pozorováním jevu, že přidání hořčíku ke šťavelanu vede k poklesu absorpce šťavelanu, podobně jako je tomu u vápníku (Liebman a Costa, 2000). Některé studie podporují tvrzení, že absorpce nebo exkrece šťavelanu je proporcionální množství rozpustného šťavelanu a ne jeho totálnímu množství (Holmes a Assimios, 2004).

7 ZÁVĚR

Získané poznatky o tvorbě šťavelanů pod přisedlými lišejníky na povrchu kamenného materiálu nalézají svá uplatnění v restaurátorské péči o historické památky. Šťavelany v rostlinách obstarávají řadu funkcí a jejich znalost může vést ke zvýšení zemědělské produkce i ke zlepšení zdravotního stavu populace. Správně zvolené způsoby komerčního užívání nízkooxalátových odrůd plodin nebo genetická manipulace plodin, obsahujících závažné množství šťavelanu, jako jsou špenát, rebarbora a sója, jsou alternativy, které mohou vést nejen ke zvýšení nutričních hodnot zemědělských plodin a omezení konzumace oxalátů z potravin, ale i ke zvýšení zemědělské produkce rostlinné i živočišné.

Šťavelany jsou biologickým produktem, proto je lze považovat za indikátory aktivity živých organismů. Patří tedy, podobně jako karotenoidy, terpenoidy a další organické sloučeniny mezi tzv. biomarkery. Identifikace takových sloučenin již v ultrastopovém množství dokládá v horninách preexistenci biologických molekul a životních procesů.

Mezi metody, pomocí nichž lze řadu biomarkerů detekovat, patří Ramanova spektrometrie. Interpretace Ramanových spekter přírodních oxalátů a organických minerálů všeobecně, je důležitá ve studiích zasahujících do oblasti tzv. exobiologie. V rámci této vědní disciplíny jsou prováděny výzkumy zaměřené na posouzení minulé či současné existence životních procesů na jiných tělesech Vesmíru než na Zemi.

Pokud by se na Marsu či na jiných planetách předpokládal život, výskyt jednoduchých forem života podobných pozemským bakteriím, houbám, řasám či lišejníkům by právě mohl být vyhledáván. Šťavelany mohou tyto existence nebo její pozůstatky pomoci nalézt. Rozšíření zkoumání všudypřítomných šťavelanů přinese bezpochyby poznatky s potenciálním dopadem nejen pro geologickou i exobiologickou vědu, ale bude přínosem pro objasnění složitých interakcí v ekosystémech s nižšími organismy až po člověka. Řešení takovéto problematiky se neobejde bez úzké interdisciplinární spolupráce.

8 PŘEHLED POUŽITÉ LITERATURY

- Alaimo R., Montana G., 1993. Study of calcium oxalates bearing patinas of altered calcareous artifacts by BSEI technique. *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie, Abhandlungen* 165: 143.
- Alessandrini G., Toniolo L., Cariati F., Daminelli G., Polesello S., Pozzi A., Salvi A.M., 1996. A black pain on the façade of a Renaissance building in Bergamo, Italy. *Stud. Conservation* 41: 193.
- Bannister F.A., Hey M.H., 1936. Report on some crystalline components of the Weddell Sea deposits. *Discovery Reports* 13: 60.
- Berner R.A., 1980. Early diagenesis. A theoretical approach. *Princeton University Press*, Princeton.
- Bruynzeel D.B., 1997. Bulb dermatitis: dermatological problems in the flower bulb industries. *Contact Dermatitis* 37: 70 – 77.
- Campbell T.J., Roberts W.L., 1986. whewellite from South Dacota and review of other North American localities. *Min. Records* 17: 131 – 133.
- Caneva G., Salvadori O., 1988. Biodeterioration of stone. *Deterioration and Conservation of Stone*: 182–234.
- Chai W., Liebman M., 2004. Assessment of oxalate absorption from almonds and black beans with and without the use extrinsic label. *J. Urol.* 172: 953 – 957.
- Choi Y.-E., Harada E., Wada M., Tsuboi H., Morita Y., Kusano T., Sano H., 2001. Detoxification of cadmium in tobaccoplants: formation and active excretion of crystals containing cadmium and calcium through trichomes. *Planta* 213: 45 – 50.
- Cuney M., 1978. Geologic environment, mineralogy and fluid inclusions of the Bois Noirs- Limouzat uranium vein, Forez, France. *Econom. Geo.* 73: 1567 – 1610.
- Curtis C.D., 1978. Possible links between sandstone diagenesis and depth-related geochemical reactions occurring in enclosing mudstones. *J. Geol. Soc.* 135: 107 – 117.
- Daudon M., Protat M.F., Revailaud R.J., Jaeschke-Boyer H., 1983. Infrared spectrometry and Raman microprobe in the analysis of urinary calculi. *Kidney Int.* 23: 842.
- Del Monte M., Sabbioni C., Zappia G., 1987. The origin of calcium oxalates on historical buildings, monuments and natural outcrops. *Sci. Total Environ.* 67: 17 – 39.
- Edwards H.G.M., Newton E.M., Russ J., 2000. Raman spectroscopic analysis of pigments and substrata in prehistoric rock art. *J. Mol. Struc.* 550: 245.
- Erland A., Banister F.A., Hey M.H., 1936. Discovery reports, part IV, 13: str. 75.
- Finley D.S., 1999. Patterns of calcium oxalate crystals in young tropical leaves: a possible role an herbivory defense. *Rev. Biol. Trop.* 47: 27 – 41.

- Franceschi V.R., Horner H.T., 1980. Calcium oxalate crystals in plants. *Bot. Rev.* 46: 361 – 427.
- Franceschi V.R., Schueren A.M., 1986. Incorporation of strontium into plant calcium oxalate crystals. *Protoplasma* 130: 199 – 205.
- Franceschi, V.R., 1989. Calcium oxalate formation is a rapid and reversible process *Lemna minor* L. *Protoplasma* 148: 130 – 137.
- Franceschi V.R., 2001. Calcium oxalate in plants. *Trends Plant Sci.* 6 (7): 331.
- Frost R.L., Weier M.L., 2003. Raman spectroscopy of natural oxalates at 298 and 77K. *J Raman Spectr.* 34: 776.
- Frost R.L., 2004. Raman spectroscopy of natural oxalates. *Anal. Chim. Acta* 517: 207 – 214.
- Gadd G.M., 2000. Heterotrophic solubilization of metal-bearing minerals by fungi. *Miner. Soc. Ser.* 9: 57.
- Gharieb M.M., Sayer J.A., Gadd G.M., 1988. Solubilization of natural gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and the formation of calcium oxalate by *Aspergillus niger* and *Serpula himantoides*. *Mycological Research* 102: 825 – 830.
- Girbal J., Prada J.L., Rocabayera R., Argemi M., 2001. Dating of biodeposits of oxalates at the Arc de Bera, in Tarragona, Spain. *Radiocarbon* 43: 637.
- Griffin G.M., Sawyer R.K., Melkote S.R., 1984. Weddellite occurrence in peats and other organic-rich sediments of Florida. *J. Sed. Petrol.* 54: 861 – 868.
- Hatch M., Freel R.W., 2005. Intestinal transport of an obdurate anion: Oxalate. *Urol. Res.* 33: 1 – 18.
- Hautmann R.E., 1993. The stomach: A new and powerful oxalate absorption site in man. *J. Urol.:* 1401 – 1404.
- Hodgkinson A., 1977. Oxalic acid metabolism in higher plants,. In: Hodgkinson A. (Ed), *Oxalic Acid Biology and Medicine*, Academic press, New York, 1977: str. 131 – 158.
- Hoefs J., 1969. Natural calcium oxalate with heavy carbon. *Nature* 223: 369.
- Hofmann F., 1991. Die whewellite-Vorkommen in Sachsen und Thüringen. *Lapis* 16/5: 34 – 37.
- Hofmann B.A., Bernasconi S.M., 1998. Review of occurrences and carbon isotope geochemistry of oxalate minerals: implications for the origin and fate of oxalate in diabetetic and hydrothermal fluids. *Chem. Geol.* 149: 127 – 146.
- Holmes R.P., Ambrosius W.T., Assimos D.G., 2005. Dietary oxalates loads and renal oxalate handling. *J. Urol.* 174: 943 – 947.
- Horner H.T, Wagner B.L., 1995. Calcium oxalate formation in higher plants, in S.R. Khan (Ed.), Calcium oxalate in Biological Systems, CRC Press, Boca Raton, FL: 53 – 72.

- Hutton C.O., Taft W.H., 1965. Weddellite in modern sediments, Florida. *Min. Magazine* 34: 256 – 265.
- James L.F., 1999. Halogeton poisoning in livestock. *J. Nat. Toxins* 8: 395 – 403.
- Jehlička J., Vitek P., Edwards H.G.M., Hargreaves M., Čapoun T., 2009. Rapid outdoor non – destructive detection of organic minerals using a portable Raman spectrometer. *J. Raman. Spectr.* 40: 1645 – 1651.
- Julian C.G., Bowers P.W., 1997. The nature and distribution of daffodil picker's rash. *Contact Dermatitis* 37: 259 – 262.
- Kostman T.A., Tarlyn N.M., Loewus F.A., Franceschi V.R., 2001. Biosynthesis of L-ascorbic acid and conversion of carbons 1 and 2 of L-ascorbic acid to oxalic acid occurs within individual calcium oxalate idioblasts. *Plant Physiol.* 125: 634 – 640.
- Kotlík P., 1999. *Stavební materiály historických objektů – Materiály, koroze, sanace*. 1.vyd., Praha: Vydavatelství VŠCHT. 112 s. ISBN 80-7080-347-9
- Kumar R., Kumar A.V., 1999. *Biodeterioration of Stone in Tropical Environments – An Overview*. 85 s. ISBN 0-89236-550-1
- Lamprecht I., Reller A., Riesen R., Wiedemann H.G., 1997. Ca-oxalates films and microbiological investigation of the influence ancient pigments on the growth of lichens – Thermogravimetric/thermomicroscopic analyses. *J. Therm. Anal* 49: 1601.
- Ma J.F., Hiradate S., Matsumoto H., 1998. High aluminium resistance in buckwheat. II. Oxalic acid detoxifies aluminium internally. *Plant Physiol.* 117: 753 – 759.
- Ma J.F., Ryan P.R., Delhaize E., 2001. Aluminium tolerance in plants and the complexing role of organic acid. *Trends Plant Sci.* 6: 273 – 278.
- Mandarino J.A., 1983. Weddellite from Lutterworth Township, Haliburton County, Ontario. *Canadian Min.* 21: 509 – 511.
- Mandarino J.A., Witt N.V., 1983. Weddellite from Biggs, Oregon, U.S.A. *Can. Mineral.* 21: 503 – 508.
- Manning D.A.C., 2000. Carbonates and oxalates in sediments and landfill: monitors of death and decay in natural and artificial systems. *J. Geo. Soc.* 157: 229 – 238.
- Martin R., Mullis J., Nungaesser W., Galetti G., 1982. La whewellite des terres noires de la Drome (France). *Schweiz. Miner. und Petrograph. Mitteilungen* 62: 1 – 13.
- Massey L.K., Sutton R.A.L., 1993. Modification of dietary oxalate and calcium reduces urinary oxalate in hyperoxaluric patients with kidney stones. *J. Am. Diet. Assoc.* 93: 1305 – 1307.

- Massey L.K., 2007. Food oxalate: Factors Affecting Measurement, Biological Variation, and Bioavailability. *J. Am. Diet. Assoc.* 107: 1191 – 1194.
- May E., Lewis F. J., Pereira S., Tayler S., Seaward M.R.D., Allsopp D.: Microbial deterioration of building stone: A review. *Biodeterioration Abstracts.*: 109 – 123.
- McNair J.B., 1932. The intersection between substances in plants: essential oils and resins, cyanogens and oxalate. *Am. J. Bot.* 19: 255 - 271
- Molano-Flores B., 2001. Herbivory and calcium concentrations affect calcium oxalate crystal formation in leaves of *Sida* (Malvaceae). *Ann. Bot.* 88: 387 – 391.
- Moore S., Beazley M.J., McCallum M.R., Russ J., 2000. Preprints of Extended Abstracts presented at the ACS National Meeting, American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry 40: 4.
- Nakata P.A., 2003. Review: Advances in our understanding of calcium oxalate crystal formation and function in plants. *Plant Sci.* 164: 901 – 909.
- Nakata P.A., Mc Conn M.M., 2003. Calcium oxalate crystal formation is not essential for growth of *Medicago truncatula*. *Plant Physiol. Biochem.*
- Naumov G.B., Nikitin A.A., Naumov V.B., 1971. The origin of hydrothermal whewellite from fluorite veins in Transbaykalia. *Geochem. Int.* 8: 107 – 112.
- Pecora W.T., Kerr J.H., 1954. Whewellite from a septarian limestone concretion in marine shale near Havre, Montana. *Am. Mineral.* 39: 208 – 214.
- Prenen J.A.C., Boer P., Mees E.J.D., 1984. Absorption kinetics of oxalate from oxalate-rich food in man. *Am. J. Clin. Nutr.* 40: 1007 – 1010.
- Robertson W.G., Hughes H., 1993. Importance of mild hyperoxaluria in the pathogenesis of urolithiasis – new evidence from studies in the Arabian Peninsula. *Scan. Microsc.* 7: 391 – 402.
- Ruiz N., Ward D., Saltz S., 2002. Response of *Pancreaticum sickenbergeri* to simulated bulb herbivory: combining defence and tolerance strategies. *J. Ecol.* 90: 472 – 479.
- Salinas M.L., Ogura T., Soffchi L., 2001. Irritant contact dermatitis caused by needle-like calcium oxalate crystals raphides, in *Agave tequilana* among workers in tequila distilleries and agave plantations. *Contact Dermatitis* 44: 94 – 96.
- Sarf J., 1981. Minerale der Kohleflöze aus der Umgebung von Kladno (Mittelböhmen, CSSR). *Aufschluss* 32: 469 – 481.
- Savage G.P., Vanhanen L., Mason S.M., Ross A.B., 2000. Effect of cooking on the soluble and insoluble oxalate content of some New Zealand foods. *J. Food Comp. Anal.* 13: 201 – 206.
- Sayer J.A., Gadd G.M., 1997. Solubilization and transformation of insoluble inorganic metal compounds to insoluble metal oxalates by *Aspergillus niger*. *Mycol. Research* 101: 653 – 661.

Tillman-Sutela E., Kauppi A., 1999. Calcium oxalate crystals in the mature seeds of Norway spruce, *Pinea abies* (L.) *Karst. Trees* 13: 131 – 137.

Tirelli G., 1977. weddellit e whewellite dell'Appennino modenese. *Miner. Petrograf. Acta* 21: 93 – 100.

Volk G.M., Lynch-Holm V.J., Kostman T.A., Goss L.J., Franceschi V.R., 2001. The role of druse and rapide kalcium oxalate crystals in tissue kalcium regulativ in *Pisticia strationes* leaves. *Plant Biol.* 4: 34 – 45.

von Gaertner K., 1955. Petrographische untersuchangen am Nordwestdeutschen Posidonienschiefer. *Geol. Undschau* 43: 447 – 463.

Ward D., Spiegel M., Salts S., 1997. Gazelle herbivory and interpopulation differences in calcium oxalate content of leaves of a desert lilly. *J. Chem. Ecol.* 23: 333 – 347.

Williams H.E., Wandzilak T.R., 1989. Oxalate synthesis and the hyperoxaluric syndromes. *J. Urol.* 141: 742 – 747.

Yang Y.-Y., Jung J.-Y., Song W.-Y., Suh H.-S., Lee Y., 2000. Identification of rice varieties with high tolerance of sensitivity to lead characterization of the mechanism tolerance. *Plant Physiol.* 124: 1019 – 1026.

Žák K., Skála R., 1993. Carbon isotopic composition of whewellite ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) from different geological environments and its significance. *Chem. Geol.* 106: 123 – 131.

www stránky:

http://cs.wikipedia.org/wiki/%C5%A0%C5%A5avelan_v%C3%A1penat%C3%BD, 4.4.2010

<http://webmineral.com/strunz/strunz.php?class=10&subclass=10.A>, 15.5.2010

http://cs.wikipedia.org/wiki/Karboxylov%C3%A9_kyseliny, 5.4.2010

<http://en.wikipedia.org/wiki/Oxalate>, 5.4.2010

<http://webmineral.com/strunz.shtml>, 15.5.2010

<http://euromin.w3sites.net//mineraux/WHEWELLITE.html>, 16.5.2010

<http://euromin.w3sites.net//mineraux/WEDDELLITE.html>, 16.5.2010