

УДК 631.417:54.027

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВ И ЧЕРНОЗЕМОВ

© 2020 г. М. И. Макаров^{а, *}, Т. И. Малышева^а, А. А. Гончаров^б, А. В. Тиунов^б^аМГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия^бИнститут проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН, Ленинский пр., 33, Москва, 117071 Россия

*e-mail: mmakarov@soil.msu.ru

Поступила в редакцию 24.05.2019 г.

После доработки 25.07.2019 г.

Принята к публикации 27.11.2019 г.

Результаты изотопного анализа углерода органического вещества почв часто используются в палео-экологических исследованиях для реконструкции климата и состава фитоценоза (типа фотосинтеза). Сложность интерпретации изотопных данных состоит в том, что соотношение изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в растениях и почвах контролируется комплексом факторов, включающих как условия окружающей среды, так и особенности состава органического вещества почв. На примере дерново-подзолистых почв (Albic Retisols) и черноземов выщелоченных (Luvic Chernozems) показано, что экстрагируемые гумусовые кислоты обогащены тяжелым изотопом ^{13}C относительно общего органического вещества почв. В дерново-подзолистых почвах повышенные значения $\delta^{13}\text{C}$ характерны для гуминовых кислот глубже гумусового горизонта и для фульвокислот во всем профиле, а в черноземах более “тяжелым” является только углерод фульвокислот. Таким образом, изменение изотопного состава углерода в почвах, в частности его “утяжеление” с глубиной, может быть связано с миграцией лабильных органических соединений по профилю и их аккумуляцией в более глубоких горизонтах.

Ключевые слова: $\delta^{13}\text{C}$, гуминовые кислоты, фульвокислоты

DOI: 10.31857/S0032180X20040097

ВВЕДЕНИЕ

Изучение изотопного состава биогенных элементов находит широкое применение в почвенных и экологических исследованиях. В частности, соотношение стабильных изотопов углерода ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) в почве используют в палеоэкологических исследованиях для реконструкции состава растительности и климата [8]. Такая возможность связана с существованием разных типов фотосинтеза, в результате чего формируется органическое вещество, различающееся по изотопному составу углерода (разница $\delta^{13}\text{C}$ у растений с C3 и C4 типами фотосинтеза составляет ~14‰), и с наличием определенной связи между преобладающим в фитоценозе типом фотосинтеза и климатом. Поскольку изотопный состав углерода органического вещества, синтезированного растениями, в последующих процессах трансформации растительных остатков и гумификации изменяется несильно [2], то предоставляется возможность, изучая органическое вещество почв, определить, какой именно тип фотосинтеза доминировал при формировании почвенного гумуса.

Однако часто выводы об участии растений с разным типом фотосинтеза в формировании ор-

ганического вещества почв основываются на незначительных (не более 2–4‰) изменениях $\delta^{13}\text{C}$ в почвенном профиле [1, 3]. Но подобные и даже большие вариации (отличие $\delta^{13}\text{C}$ на 5–6‰) могут наблюдаться среди растений одного типа фотосинтеза, и могут быть обусловлены как генетическими особенностями растений, так и влиянием факторов окружающей среды [27].

Факторы внешней среды оказывают влияние на изотопный состав углерода растений посредством регулирования эффективности фотосинтеза через изменение 1) газообмена между растением и атмосферой и 2) активности ферментной системы фотосинтеза. Главные среди таких факторов — это водный и осмотический стрессы, доступность элементов минерального питания, изменение температуры, освещенности и парциального давления CO_2 [10, 27].

Другая возможная причина изменения изотопного состава углерода растений — это изменение $\delta^{13}\text{C}$ углекислого газа атмосферного воздуха. Такое изменение (уменьшение) наблюдается при участии в процессе фотосинтеза значительной доли респираторного CO_2 , обедненного изотопом ^{13}C , а также вследствие эффекта Зюсса — постепенного

смещения изотопного отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в CO_2 атмосферы в сторону легкого изотопа в связи с поступлением в атмосферу все большего количества CO_2 , образующегося при сжигании ископаемого топлива [9, 27].

Кроме того, изменение $\delta^{13}\text{C}$ органического вещества почвы в диапазоне нескольких единиц ‰ может контролироваться процессами трансформации растительного опада – его минерализации, гумификации, миграции органических компонентов в почвенном профиле [20, 30]. При этом процессы фракционирования изотопов в почвах и в отдельных почвенных горизонтах также разнообразны. Среди наиболее обсуждаемых можно отметить 1) фракционирование в процессе микробного метаболизма, когда из почвы в составе CO_2 удаляется преимущественно легкий изотоп ^{12}C , и в составе органического вещества происходит прогрессивное увеличение доли микробного углерода, обогащенного тяжелым изотопом ^{13}C [28]; 2) перераспределение в профиле отдельных органических продуктов фотосинтеза и их дериватов (гидрофильные углеводы обогащены, а гидрофобные липиды и лигнин обеднены изотопом ^{13}C) [23]; 3) относительное обогащение изотопом ^{13}C органического вещества тонких коллоидов, способных к миграции [7]; 4) более тяжелый изотопный состав углерода корней в сравнении с надземной частью растений [7, 28].

Причиной различий $\delta^{13}\text{C}$ органического вещества почвы может быть также изменение состава гумуса (соотношение гуминовых кислот (ГК) и фульвокислот (ФК)) [6]. Однако подобные свидетельства единичны, и мы поставили задачу определить, насколько распространенным может быть влияние этого фактора на изотопный состав углерода органического вещества в профиле почв. Для этого мы изучили изменение $\delta^{13}\text{C}$ общего органического вещества и отдельных групп гумусовых кислот (ГК и ФК) в профилях двух достаточно контрастных типов почв – дерново-подзолистой и чернозема.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Образцы дерново-подзолистых почв (Albic Re-tisols) собраны в Центральном-лесном государственном природном заповеднике (Тверская область, Нелидовский район). Образцы отбирали из трех разрезов, профили которых заметно отличались по строению и мощности горизонтов в верхних 35–45 см: О(1–2 см)–АУ(1–7/20 см)–ЕЛ(7–35/45 см) или АЕЛ(20–36 см)–ВЕЛ(35–60/65 см)–ВТ1(60–72/84 см)–ВТ2(72–110/120 см). Образцы отобраны с поверхности горизонта АУ–0–2 см, далее через каждые 10 см до глубины 50 см, затем через 20 см до глубины 90 см.

Образцы черноземов глинисто-иллювиальных (Luvic Chernozems) собраны в Островцовской лесостепи (Пензенская область, Колышлейский район, водораздел рек Арчада и Хопёр). Образцы отбирали также из трех разрезов. Все профили черноземов близки по строению: АУ(0–60/70 см)–АУВ(70–90/100 см)–ВІ(100–110/120 см)–ВСА(120–200 см). Отобраны образцы с поверхности горизонта АУ–0–2 см, далее через каждые 20 см до глубины 120 см.

На обоих участках были также отобраны образцы растений (листья отдельных видов деревьев, смешанные образцы надземной части травянистых растений и тонкие корни с глубины 0–10 см).

В почвах определяли общее содержание углерода ($C_{\text{общ}}$) и его изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}_{\text{общ}}$). Из образцов экстрагировали гуминовые кислоты (ГК) и фульвокислоты (ФК) с использованием 0.1 н NaOH при соотношении почва/раствор 1/8. Образцы черноземов перед щелочной экстракцией проверялись на вскипание при взаимодействии с 10% HCl (во вскипающих образцах карбонаты разрушали 2%-ной HCl и отмывали от кальция 0.1 н. HCl).

При щелочной экстракции в раствор добавляли 0.5 М K_2SO_4 (конечная концентрация 0.05 М) для коагуляции коллоидов. После суточного настаивания проводилось центрифугирование (15 мин, 5000 об./мин). В полученном экстракте (сумма ГК и ФК) определяли концентрацию углерода ($C_{\text{ГК+ФК}}$). После этого проводили осаждение ГК, добавляя в экстракт 10% H_2SO_4 . Разделение ГК и ФК проводили центрифугированием. В растворе ФК определяли концентрацию углерода ($C_{\text{ФК}}$). Концентрацию углерода ГК ($C_{\text{ГК}}$) рассчитывали по разности между $C_{\text{ГК+ФК}}$ и $C_{\text{ФК}}$. Таким образом, в данной работе в качестве ФК мы рассматриваем общую кислоторастворимую фракцию экстрагируемого щелочью органического вещества почв, а не специфическую фракцию, получаемую на каких-либо сорбентах (активированный уголь, XAD, DAX).

Для определения изотопного состава углерода гумусовых кислот пробы раствора ФК ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ФК}}$) и осадка ГК ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ГК}}$) выпаривали на водяной бане в фарфоровых чашках при 60°C, и образовавшийся осадок использовали для анализа (для ГК только верхние 5 образцов, из которых удалось получить необходимое для анализа количество препарата).

Общее содержание углерода в почвах определяли на анализаторе Carlo Erba NC 2500 (Carlo Erba, Rodano, Italy), концентрацию в жидких пробах – на анализаторе TOC-V_{CPN} (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan) (растворы перед анализом разбавляли в 10–100 раз в зависимости от исходной концентрации). Изотопный состав углерода в почвах, гумусовых кислотах и растениях опре-

Таблица 1. Средняя концентрация углерода разных фракций органического вещества в трех разрезах дерново-подзолистой почвы и чернозема ($n = 3$), мг/г, среднее \pm стандартное отклонение

Горизонт	Глубина, см	$C_{\text{общ}}$	$C_{\text{ГК}}$	$C_{\text{ФК}}$	$C_{\text{ГК}} + \text{ФК}, \% \text{ от } C_{\text{общ}}$	$C_{\text{ГК}}/C_{\text{ФК}}$
Дерново-подзолистая почва						
AY	2	73.5 \pm 39.8	5.5 \pm 3.9	7.1 \pm 3.0	17.2 \pm 1.3	0.7 \pm 0.3
AY	10	32.0 \pm 21.7	2.3 \pm 1.8	2.7 \pm 1.6	16.0 \pm 2.1	0.8 \pm 0.2
AE	20	12.4 \pm 9.1	1.1 \pm 0.8	1.2 \pm 0.6	21.6 \pm 7.3	0.8 \pm 0.3
AE	30	7.5 \pm 5.3	0.5 \pm 0.3	0.8 \pm 0.3	19.9 \pm 5.2	0.7 \pm 0.2
EB	40	4.5 \pm 1.7	0.4 \pm 0.2	0.7 \pm 0.3	24.2 \pm 4.8	0.7 \pm 0.3
EB	50	4.0 \pm 2.2	0.4 \pm 0.3	0.6 \pm 0.4	23.5 \pm 4.8	0.6 \pm 0.2
BT	70	2.1 \pm 0.9	0.16 \pm 0.02	0.3 \pm 0.1	25.5 \pm 8.4	0.5 \pm 0.2
BT	90	2.1 \pm 0.9	0.13 \pm 0.04	0.3 \pm 0.1	22.5 \pm 8.5	0.5 \pm 0.2
Чернозем						
AU	2	141.8 \pm 25.3	14.2 \pm 1.6	8.3 \pm 0.6	16.3 \pm 4.1	1.7 \pm 0.3
AU	20	61.2 \pm 0.5	7.0 \pm 1.0	4.1 \pm 0.6	18.2 \pm 1.8	1.7 \pm 0.3
AU	40	48.9 \pm 0.9	4.7 \pm 0.4	2.9 \pm 0.5	15.5 \pm 1.0	1.6 \pm 0.4
AU	60	33.4 \pm 0.7	3.3 \pm 0.3	1.9 \pm 0.5	15.6 \pm 2.3	1.7 \pm 0.4
AUB	80	20.3 \pm 8.7	3.4 \pm 0.8	1.9 \pm 0.7	28.0 \pm 5.8	1.9 \pm 0.4
BI	100	7.2 \pm 1.3	0.7 \pm 0.2	1.0 \pm 0.3	25.6 \pm 11.3	0.7 \pm 0.1
BCA	120	7.4 \pm 2.1	0.6 \pm 0.1	0.9 \pm 0.2	22.0 \pm 9.0	0.7 \pm 0.2

деляли на масс-спектрометре Delta V Plus (Thermo Fisher Scientific, USA).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание и состав органического вещества в почвах. В соответствии с различием в строении и мощности горизонтов в верхней части профиля трех разрезов дерново-подзолистых почв концентрация $C_{\text{общ}}$ в образцах, отобранных по глубинам, сильно варьировала (табл. 1). В поверхностном слое гумусового горизонта содержится 34.7–114.3 мг С/г, на глубине 10 см – 10.9–54.2 мг/г, а на глубине 20 см – 3.3–21.5 мг/г. Только с глубины 40–50 см во всех разрезах концентрация углерода приблизительно одинаково низкая (убывает с глубиной с 6.4–3.1 до 1.3–3.1 мг/г). В табл. 1 приведены средние концентрации для двух типов почв.

В разных разрезах черноземов концентрация $C_{\text{общ}}$ различается гораздо меньше (112.8–159.0 мг/г в приповерхностном слое гумусового горизонта, 48.0–49.8 мг/г на глубине 40 см и 5.7–7.9 мг/г глубже гумусового горизонта).

В составе экстрагируемого органического вещества дерново-подзолистых почв преобладают ФК, участие которых возрастает с глубиной. Соотношение $C_{\text{ГК}}/C_{\text{ФК}}$ составляет 0.7–0.8 в верхней части профиля и 0.5–0.6 – в нижней. В индивидуальных разрезах этот показатель, подобно содержанию органического вещества, также заметно

различается, составляя 0.5–1.0 в верхней части профиля и 0.3–0.7 – в нижней.

Среди экстрагируемых гумусовых кислот черноземов до глубины 80 см преобладают ГК. Среднее соотношение $C_{\text{ГК}}/C_{\text{ФК}}$ составляет 1.6–1.9, хотя в индивидуальных разрезах варьирует от 1.3 до 2.2. С глубины 100 см (в подгумусовой части профиля) начинают преобладать ФК, и соотношение $C_{\text{ГК}}/C_{\text{ФК}}$ уменьшается до 0.7 (0.5–0.9 в индивидуальных разрезах).

Изотопный состав углерода органического вещества почв. Изотопный состав углерода органического вещества в изученных почвах соответствует СЗ фотосинтезу. Величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{общ}}$ в верхней части гумусового горизонта составляет от –27.2 до –28.3‰ в дерново-подзолистых почвах и от –26.4 до –26.6‰ в черноземах (рис. 1). Несколько больший показатель для органического вещества черноземов соответствует различию в изотопном составе углерода растений, произрастающих на разных почвах. Так, у растений на дерново-подзолистых почвах величина $\delta^{13}\text{C}$ составляет от –28.7 до –29.3‰ в листьях и от –31.1 до –32.7‰ в корнях. Растения же на черноземах характеризуются величиной $\delta^{13}\text{C}$ от –27.1 до –27.9‰ в листьях и от –25.9 до –26.8‰ в корнях. Таким образом, подтверждается наследование изотопного состава углерода растений углеродом органического вещества почв и хорошо известная отрицательная взаимосвязь между изотопным составом углерода растений (величиной $\delta^{13}\text{C}$) и их водообеспеченностью

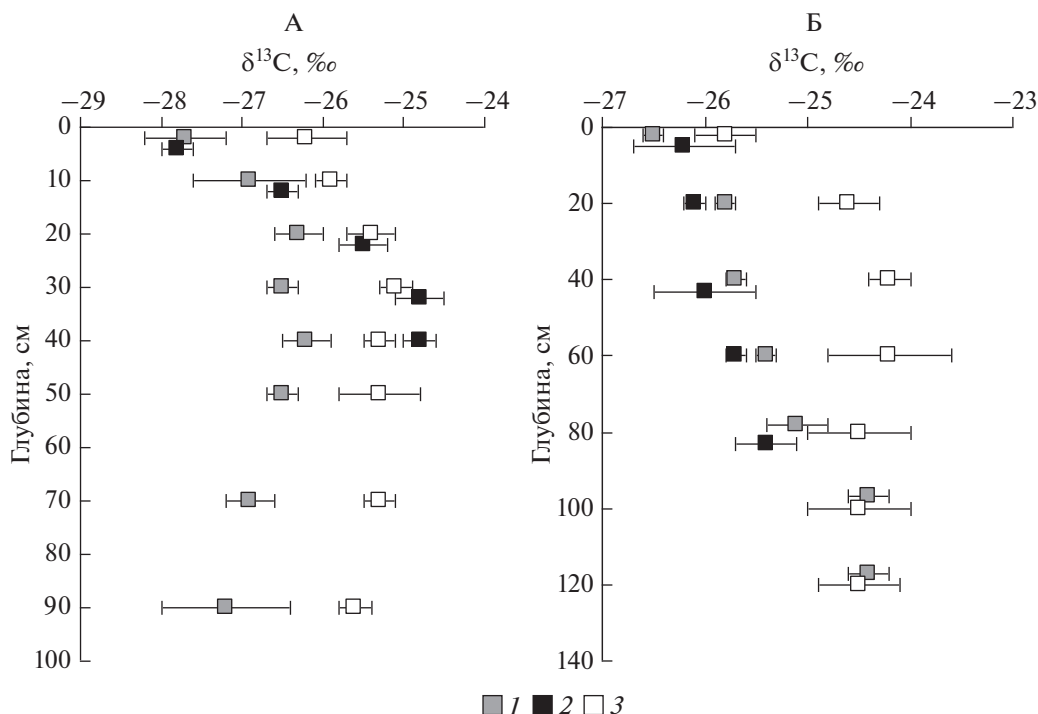


Рис. 1. Изотопный состав углерода разных фракций органического вещества в дерново-подзолистой почве (А) и черноземе (Б), $n = 3$, среднее \pm стандартное отклонение: 1 – $C_{\text{общ}}$, 2 – $C_{\text{ГК}}$, 3 – $C_{\text{ФК}}$.

[1, 12, 21, 25, 26, 29]. Очевидно, что меньшая водообеспеченность растений на черноземах контролирует снижение проводимости устьиц и, следовательно, повышает эффективность фотосинтеза, которая, в свою очередь, ведет к меньшему фракционированию изотопов углерода и большей (менее отрицательной) величине $\delta^{13}\text{C}$ в растениях.

С глубиной в почве изотопный состав углерода становится более “тяжелым”. В дерново-подзолистых почвах “утяжеление” происходит до глубины 40–50 см ($\delta^{13}\text{C}_{\text{общ}} \sim -26\text{‰}$), а затем величина $\delta^{13}\text{C}$ снова уменьшается до величин, характерных для верхней части профиля. В черноземах $\delta^{13}\text{C}_{\text{общ}}$ увеличивается до глубины 100 см (до $\sim -24\text{‰}$) и только глубже стабилизируется.

Изменение $\delta^{13}\text{C}_{\text{общ}}$ с глубиной в профиле изученных почв, как по направленности (увеличение), так и по величине (1.5–2.0‰) соответствует показанному во многих работах “утяжелению” углерода органического вещества от верхних к нижним горизонтам почвы [4, 14, 15, 22]. Относительно небольшое увеличение $\delta^{13}\text{C}_{\text{общ}}$, на первый взгляд, может показаться неожиданным, так как в почвенном профиле одновременно могут действовать несколько факторов, способствующих аккумуляции ^{13}C в нижних горизонтах.

Прежде всего, это изотопное фракционирование в процессе трансформации органического ве-

щества, которое представлено относительно “молодыми” компонентами вблизи поверхности и более “старыми”, подвергшимися большему селективному отбору устойчивых и минерализации лабильных соединений, в более глубоких горизонтах. Микроорганизмы, разлагающие органическое вещество, преимущественно используют для дыхания легкий изотоп ^{12}C , который теряется из почвы в составе CO_2 . В итоге происходит обогащение тяжелым изотопом ^{13}C остаточного органического вещества и биомассы почвенных организмов. В процессе гумификации происходит увеличение доли микробного углерода, обогащенного ^{13}C , в составе органического вещества почв, более выраженное в глубоких горизонтах [2, 14, 20, 28, 31].

Помимо этого, перераспределение в почвенном профиле отдельных групп биохимических соединений и тонких гранулометрических фракций также направлено на “утяжеление” изотопного состава углерода с глубиной. Гидрофильные компоненты, например углеводы, несколько обогащенные изотопом ^{13}C , могут относительно легко мигрировать вниз по профилю с потоками растворенного органического углерода и накапливаться там. Гидрофобные же компоненты, такие как липиды или лигнин, обедненные ^{13}C , избирательно сорбируются в верхней части почвенного профиля [13, 17, 18, 23]. Также в профиле преимущественно мигрируют тонкие коллоиды, углерод органиче-

ского вещества которых в большей степени представлен микробными метаболитами, относительно обогащенными изотопом ^{13}C [7, 19].

Наконец, в поверхностный горизонт почвы может поступать преимущественно опад надземных частей растений, тогда как более глубокие горизонты получают органическое вещество в виде корневого опада. Известно, что $\delta^{13}\text{C}$ в корнях на 1–2‰ больше, чем в надземных частях растений [5, 7, 28]. Таким образом, с глубиной влияние “легкого” углерода надземных частей растений может ослабевать, а влияние более “тяжелого” углерода корней усиливаться.

Несмотря на совокупное однонаправленное действие нескольких факторов, обеспечивающих аккумуляцию изотопа ^{13}C с глубиной, селективный отбор разных биохимических компонентов растительного опада в почесе гумификации, вероятно, оказывается эффективным механизмом сглаживающим профильную дифференциацию величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{общ}}$. Известно, что изотопный состав углерода отличается в разных биохимических соединениях. Так, в наибольшей степени изотопом ^{13}C обогащены углеводы и белки, тогда как величина $\delta^{13}\text{C}$ у липидов и лигнина на 3–5‰ меньше [11, 16, 17]. В результате, на продукцию CO_2 преимущественно расходуются быстрее утилизируемые микроорганизмами относительно обогащенные ^{13}C соединения, тогда как медленно трансформируемые компоненты, обедненные тяжелым изотопом углерода, накапливаются в почве в составе органического вещества, что и способствует уменьшению суммарного эффекта от процессов, способствующих аккумуляции ^{13}C в почвенном профиле.

Изотопный состав углерода экстрагируемых гумусовых кислот (ФК и ГК) существенно различается. В дерново-подзолистой почве $\delta^{13}\text{C}_{\text{ГК}}$ соответствует $\delta^{13}\text{C}_{\text{общ}}$ в гумусовом горизонте и превышает ее на 1–1.5‰ в более глубоких горизонтах. Таким образом, для ГК характерно наибольшее увеличение $\delta^{13}\text{C}$ с глубиной (от ~ -28 до ~ -25 ‰). Величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{ФК}}$ на 1–1.5‰ больше, чем $\delta^{13}\text{C}_{\text{общ}}$ по всему профилю, увеличивается на ~ 1 ‰ глубже гумусового горизонта и характеризуется стабильностью во всей подгумусовой части профиля (рис. 1).

В черноземе $\delta^{13}\text{C}_{\text{ГК}}$ соответствует $\delta^{13}\text{C}_{\text{общ}}$ во всем профиле. Вплоть до 80 см увеличение $\delta^{13}\text{C}_{\text{ГК}}$ только в одном разрезе достигает 2‰, тогда как в двух других этот показатель увеличивается не более чем на 1‰. Подобно подзолистой почве, $\delta^{13}\text{C}_{\text{ФК}}$ в черноземе на 1–1.5‰ больше, чем $\delta^{13}\text{C}_{\text{общ}}$ (до глубины 60 см) и, увеличиваясь на ~ 1 ‰ от поверхности к глубине 20 см, остается стабильной по всему профилю, включая его гумусовую и подгумусовую части.

Таким образом, различия в изотопном составе углерода отдельных гумусовых соединений не являются универсальными. В разных почвах и горизонтах наиболее “тяжелым” оказывается $\text{C}_{\text{ГК}}$ (нижние горизонты дерново-подзолистой почвы) или $\text{C}_{\text{ФК}}$ (чернозем и гумусовый горизонт дерново-подзолистой почвы). Ранее указывалось, что $\delta^{13}\text{C}_{\text{ФК}}$ на 1.2–2.0‰ превышает $\delta^{13}\text{C}_{\text{ГК}}$, что может быть связано с разным участием углерода индивидуальных биохимических соединений в составе молекул разных групп гумусовых кислот (фульвокислоты в большей степени наследуют гидрофильные компоненты относительно обогащенные изотопом ^{13}C) [6, 24]. Кроме того, различия в изотопном составе $\text{C}_{\text{ГК}}$ и $\text{C}_{\text{ФК}}$ в разных условиях почвообразования лишь отчасти соответствуют различию изотопного состава общего углерода органического вещества почвы. Так, величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{ФК}}$ в черноземе характеризуется на ~ 1 ‰ большими значениями в сравнении с дерново-подзолистой почвой, но величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{ГК}}$, напротив, больше в нижних горизонтах дерново-подзолистой почвы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставление изотопного состава углерода трех изученных пулов органического вещества почв показывает, что углерод экстрагируемого органического вещества характеризуется повышенными значениями $\delta^{13}\text{C}$ в сравнении с общим углеродом. В дерново-подзолистой почве наибольшие значения $\delta^{13}\text{C}$ отмечены для ГК в нижней части профиля, тогда как в черноземе — для ФК. Утяжеление изотопного состава углерода органического вещества почв с глубиной может быть связано с миграцией по профилю лабильных органических соединений, представленных преимущественно фульвокислотами, и их аккумуляцией в более глубоких горизонтах. Состав гумуса, миграция и относительная аккумуляция геохимически лабильных компонентов органического вещества в профиле могут вносить вклад в формирование изотопного состава органического вещества почвы в разных горизонтах, что следует учитывать, в частности, при интерпретации результатов изотопного анализа погребенных почв.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 18-00-00819). Изотопный анализ выполнен в ЦКП “Инструментальные методы в экологии” при ИПЭЭ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алексеев А.О., Калинин П.И., Алексеева Т.В.* Почвенные индикаторы параметров палеоэкологических условий на юге Восточно-Европейской равнины в четвертичное время // Почвоведение. 2019. № 4. С. 389–399.
2. *Моргун Е.Г., Ковда И.В., Рысков Я.Г., Олейник С.А.* Возможности и проблемы использования методов геохимии стабильных изотопов углерода в почвенных исследованиях (обзор литературы) // Почвоведение. 2008. № 3. С. 299–310.
3. *Рысков Я.Г., Величко А.А., Николаев В.И., Олейник С.А., Тимирева С.Н., Нечаев В.П., Панин П.Г., Морозова Т.Д.* Реконструкция палеотемператур и осадков в плейстоцене по изотопному составу гумуса и карбонатов лёссов Русской равнины // Почвоведение. 2008. № 9. С. 1062–1070.
4. *Acton P., Fox J., Campbell E., Rowe H., Wilkinson M.* Carbon isotopes for estimating soil decomposition and physical mixing in well-drained forest soils // J. Geophys. Res.: Biogeosciences. 2013. V. 118. P. 1532–1545.
5. *Badeck F.W., Tcherkez G., Nogues S., Piel C., Ghashghaie J.* Post-photosynthetic fractionation of stable carbon isotopes between plant organs – a widespread phenomenon // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2005. V. 19. P. 1381–1391.
6. *Balesdent J., Mariotti A.* Measurement of soil organic matter turnover using ^{13}C natural abundance // Mass Spectrometry of Soils / Eds. Boutton T.W., Yamasaki S.-I. New York: Marcel Dekker, 1996. P. 83–111.
7. *Bird M., Kracht O., Derrien D., Zhou Y.* The effect of soil texture and roots on the stable carbon isotope composition of soil organic carbon // Australian J. Soil Res. 2003. V. 41. P. 77–94.
8. *Boutton T.W.* Stable carbon isotope ratios of soil organic matter and their use as indicators of vegetation and climate change // Mass Spectrometry of Soils / Eds.: Boutton T.W., Yamasaki S.-I. New York: Marcel Dekker, 1996. P. 47–82.
9. *Brooks J.R., Flanagan L.B., Varney G.T., Ehleringer J.R.* Vertical gradients in photosynthetic gas exchange characteristics and refixation of respired CO_2 within boreal forest canopies // Tree Physiol. 1997. V. 17. P. 1–12.
10. *Buchmann N., Brooks J.R., Flanagan L.B., Ehleringer J.R.* Carbon isotope discrimination of terrestrial ecosystems // Stable isotopes – Integration of biological, ecological and geochemical processes / Ed. Griffiths H. Oxford: BIOS Scientific Publishers, 1998. P. 203–221.
11. *Deinuss P.* The isotopic composition of reduced organic carbon // Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. Amsterdam: Elsevier, 1980. P. 329–406.
12. *Diefendorf A.F., Mueller K.E., Wing S.L., Koch P.L., Freeman K.Y.* Global patterns in leaf ^{13}C discrimination and implications for studies of past and future climate // Proceedings National Academy Sci. 2010. V. 107. P. 5738–5743.
13. *Dümic A., Rumpel C., Dignac M.F., Kögel-Knabner I.* The role of lignin for the $\delta^{13}\text{C}$ signature in C-4 grassland and C-3 forest soils // Soil Biol. Biochem. 2013. V. 57. P. 1–13.
14. *Ehleringer J.R., Buchmann N., Flanagan L.B.* Carbon isotope ratios in belowground carbon cycle processes // Ecol. Appl. 2000. V. 10. P. 412–422.
15. *Garten C.T., Cooper L.W., Post W.M., Hanson P.J.* Climate controls on forest soil C isotope ratios in the Southern Appalachian Mountains // Ecology. 2000. V. 81. P. 1108–1119.
16. *Hayes J.M.* Fractionation of carbon and hydrogen isotopes in biosynthetic processes // Rev. Mineral. Geochem. 2001. V. 43. P. 225–277.
17. *Hobbie E.A., Werner R.A.* Intramolecular, compound-specific, and bulk carbon isotope patterns in C-3 and C-4 plants: a review and synthesis. New Phytologist. 2004. V. 161. P. 371–385.
18. *Kaiser K., Kalbitz K.* Cycling downwards – dissolved organic matter in soils // Soil Biol. Biochem. 2012. V. 52. P. 29–32.
19. *Kahle M., Kleber M., Torn M.S., Jahn R.* Carbon storage in coarse and fine clay fractions of illitic soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 2003. V. 67. P. 1732–1739.
20. *Lerch T.Z., Nunan N., Dignac M.F., Chenu C., Mariotti A.* Variations in microbial isotopic fractionation during soil organic matter decomposition // Biogeochemistry. 2011. V. 106. P. 5–21.
21. *Marshall J.D., Brooks J.R., Lajtha K.* Sources of variation in the stable isotopic composition of plants // Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science / Eds. Michener R., Lajtha K. Blackwell Publishing, 2007. P. 22–60.
22. *Marty C., Houle D., Garton C.* Effect of the relative abundance of conifers versus hardwoods on soil $\delta^{13}\text{C}$ enrichment with soil depth in Eastern Canadian forests // Ecosystems. 2015. V. 18. P. 629–642.
23. *Nakanishi T., Atarashi-Andoh M., Koarashi J., Saito-Kokubu Y., Hirai K.* Carbon isotopes of water-extractable organic carbon in a depth profile of forest soil imply a dynamic relationship with soil carbon // Eur. J. Soil Sci. 2012. V. 63. P. 495–500.
24. *Nissenbaum A., Kaplan I.R.* Chemical and isotopic evidence for in situ origin of marine humic substances // Limnology and Oceanography. 1972. V. 17. P. 570.
25. *Stewart G.R., Turnbull M.H., Schmidt S., Erskine P.D.* ^{13}C natural abundance in plant communities along a rainfall gradient: a biological integrator of water availability // Functional Plant Biol. 1995. V. 22. P. 51–55.
26. *Swap R.J., Aranibar J.N., Dowty P.R., Gilhooly W.P., Macko S.A.* Natural abundance of ^{13}C and ^{15}N in C3 and C4 vegetation of southern Africa: patterns and implications // Global Change Biol. 2004. V. 10. P. 350–358.
27. *Tieszen L.L.* Natural variations in the carbon isotope values of plants: Implications for archaeology, ecology, and paleoecology // J. Archaeol. Sci. 1991. V. 18. P. 227–248.
28. *Werth M., Kuzyakov Y.* ^{13}C fractionation at the root–microorganisms–soil interface: a review and outlook

- for partitioning studies // *Soil Biol. Biochem.* 2010. V. 42. P. 1372–1384.
29. Wu Y., Wang B., Chen D. Regional-scale patterns of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ associated with multiple ecosystem functions along an aridity gradient in grassland ecosystems // *Plant and Soil*. 2018. V. 432. P. 107–118.
30. Wynn J.G. Carbon isotope fractionation during decomposition of organic matter in soils and paleosols: Implications for paleoecological interpretations of paleosols // *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*. 2007. V. 251. P. 437–448.
31. Wynn J.G., Bird M.I., Wong V.N.L. Rayleigh distillation and the depth profile of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of soil organic carbon from soils of disparate texture in Iron Range National Park, Far North Queensland, Australia // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2005. V. 69. P. 1961–1973.

Carbon Isotope Ratios in Soil Humus Acids in Chernozems and Soddy-Podzolic Soils

M. I. Makarov^{1, *}, T. I. Malysheva¹, A. A. Goncharov², and A. V. Tiunov²

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

²*Severtsov Institute of Ecology and Evolution, Moscow, 119071 Russia*

**e-mail: mmakarov@soil.msu.ru*

Carbon isotope ratios in soil organic matter are often used in paleoecological research for reconstructing climate and plant communities (type of photosynthesis). The difficulties in interpreting isotopic data is related to the integral effect of several factors controlling the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio in plants and soils, namely, environmental conditions, and composition of soil organic matter. Studying of Albic Retisols and Luvic Chernozems showed that the extractable humus fractions are enriched with heavy isotope ^{13}C compared with the total soil organic matter. In Retisols, the increased $\delta^{13}\text{C}$ values are typical of humic acids in soil horizons beneath the A horizon and for fulvic acids within the whole profile. In Chernozems, the ^{13}C enriched fraction is recorded only in the carbon of fulvic acids. Thus, changes of the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio in soils, in particular its increase with depth, can be explained by migration of labile humus fractions in the profile and their accumulation in deeper horizons.

Keywords: Retisols, Chernozems, $\delta^{13}\text{C}$, humic acids, fulvic acids