

УДК 631.416.1:550.47

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ АЗОТА И ТРАНСФОРМАЦИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ГОРНО-ЛУГОВЫХ АЛЬПИЙСКИХ ПОЧВАХ

© 2019 г. М. И. Макаров^{1, *}, Т. И. Мальшева¹, О. В. Меняйло²¹МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия²Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, Федеральный исследовательский центр
“Красноярский научный центр СО РАН”, Академгородок Красноярск, 660036 Россия

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

Поступила в редакцию 17.10.2018 г.

После доработки 26.12.2018 г.

Принята к публикации 15.04.2019 г.

Показано, что трансформация соединений азота в горно-луговых альпийских почвах (Leptic Umbrisols) Северо-Западного Кавказа (Тебердинский заповедник, Республика Карачаево-Черкессия) приводит к формированию хорошо выраженных различий в изотопном составе разных азотсодержащих соединений: $\delta^{15}\text{N}$ экстрагируемых органических соединений $> \delta^{15}\text{N}_{\text{общ}} > \delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+ > \delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$. Диапазон изменения $\delta^{15}\text{N}$ в этом ряду достигает 25%. Различия $\delta^{15}\text{N}$ в пределах одного пула азота в почвах разных альпийских экосистем, а также сезонная динамика $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ выражены в гораздо меньшей степени (диапазон изменения $\delta^{15}\text{N}$ составляет 2–4%). Величины $\delta^{15}\text{N}_{\text{общ}}$ и $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ положительно коррелируют с активностями N-минерализации и нитрификации, свидетельствуя об аккумуляции тяжелого изотопа N в почвах альпийских экосистем с более активными процессами трансформации азотсодержащих соединений. При этом нитрификация является ключевым процессом, контролирующим изотопный состав N–NH₄⁺. Значение N-минерализации во фракционировании изотопов N менее очевидно, а аккумуляция ¹⁵N в составе экстрагируемых органических соединений может объясняться существенным участием в их составе “тяжелых” азотсодержащих соединений микробного происхождения.

Ключевые слова: альпийские экосистемы, азот, N-минерализация, нитрификация, $\delta^{15}\text{N}$ экстрагируемых органических соединений, $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$

DOI: 10.1134/S0032180X19090053

ВВЕДЕНИЕ

Фракционирование изотопов азота в биосфере происходит в результате дискриминации тяжелого изотопа ¹⁵N в большинстве процессов азотного цикла. Это позволяет использовать изотопный состав N почв и растений для характеристики процессов трансформации азотсодержащих соединений в экосистемах [4, 13, 26, 45]. В большинстве работ по изучению фракционирования изотопов N в почве приводится характеристика изотопного состава общего N (N_{общ}), который может использоваться для интегральной оценки интенсивности процессов азотного цикла в экосистеме [45].

Данных по изотопному составу N в отдельных азотсодержащих соединениях почвы значительно меньше, хотя они могут быть гораздо более информативными для краткосрочной характеристики таких процессов, как минерализация орга-

нических соединений азота (N-минерализация), нитрификация и денитрификация [26]. Поскольку в ряду микробной трансформации азотсодержащих соединений все процессы дискриминированы относительно тяжелого изотопа N, то каждый последующий продукт отличается от субстрата меньшей концентрацией ¹⁵N, при этом остаточный субстрат обогащается тяжелым изотопом. Так, в процессе нитрификации изотопом ¹⁵N обогащается аммонийный N (N–NH₄⁺), а при денитрификации – N нитратов (N–NO₃⁻) [14, 17, 26, 33]. Возможность использования показателя $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ в качестве индикатора активности нитрификации, который увеличивается при ее повышении и уменьшается, если нитрификация невелика, показана на примере лесных почв [21, 24, 29, 31]. В ходе лабораторного эксперимента изменение ве-

личин $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ и $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ определялось соотношением активностей процессов нитрификации и денитрификации, менявшемся при изменении влажности почвы [10].

Другая возможность использования величины $\delta^{15}\text{N}$ лабильных неорганических соединений заключается в индикации источников азотного питания растений в условиях, когда отсутствует значимое фракционирование изотопов при ассимиляции (низкая доступность N, низкая активность микоризы) [23, 27]. Это подтверждается близкими величинами $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ и $\delta^{15}\text{N}$ безмикоризных видов растений в тундровых и альпийских экосистемах [35, 36, 40], хотя не исключается возможность такой индикации и в экосистемах с более открытым азотным циклом, например, в тропических лесах [46].

В составе лабильных соединений N в почве важными компонентами являются также органические соединения, включая N микробной биомассы. Полученные результаты, характеризующие изотопный состав N этого лабильного пула как наиболее “тяжелый” [11, 15, 16, 30, 44], позволили дать логичное объяснение формированию “легкого” $\text{N}-\text{NH}_4^+$ в отсутствие существенного фракционирования изотопов N в процессе N-минерализации [12].

Вместе с тем считается, что изотопный состав N лабильных соединений почвы трудно интерпретировать, поскольку он определяется несколькими одновременно протекающими процессами, фракционирующими изотопы. Так, $\text{N}-\text{NH}_4^+$ образуется при минерализации разных азотсодержащих органических соединений, потребляется растениями и микроорганизмами и подвергается нитрификации, а $\text{N}-\text{NO}_3^-$, образуясь при нитрификации, потребляется растениями и микроорганизмами и подвергается денитрификации. При этом относительные количества $\text{N}-\text{NH}_4^+$ и $\text{N}-\text{NO}_3^-$, участвующие в процессах ассимиляции, нитрификации и денитрификации, каждый из которых фракционирует изотопы N, могут варьировать во времени, обуславливая неопределенность изотопного состава N неорганических соединений почвы [26, 32]. Вероятно, это является одной из причин того, что данные по изотопному составу лабильных соединений N в почвах до сих пор редки, и после работ конца прошлого и начала нынешнего веков отмечается появление лишь отдельных новых исследований, пытающихся прояснить вопросы регулирования этого показателя [11, 12].

Изотопный состав N в почвах высокогорных экосистем представлен в немногих исследованиях [35, 36, 41]. Несколько больше данных получено для почв субарктических тундр, включая гор-

ные [24, 36, 39, 40, 43]. В большинстве из этих работ приводится характеристика изотопного состава $\text{N}_{\text{общ}}$, тогда как результаты определения $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ и $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ единичны, а данные, оценивающие соотношение между изотопным составом лабильных форм N и активностями процессов трансформации азотсодержащих соединений в почвах альпийских и тундровых экосистем, отсутствуют. Поэтому целью нашего исследования было определение изотопного состава N разных азотсодержащих соединений в горно-луговых альпийских почвах и оценка его взаимосвязи с активностями процессов N-минерализации и нитрификации.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования послужили горно-луговые альпийские почвы (Leptic Umbrisols) четырех биогеоценозов, занимающих разное положение на элементах мезорельефа в альпийском поясе Тебердинского государственного биосферного заповедника на высоте 2750–2800 м над ур. м.: альпийской лишайниковой пустоши (АЛП), пестроовсянищевого луга (ПЛ), гераниево-копеечникового луга (ГКЛ) и альпийского ковра (АК). Растительные сообщества образуют геоморфологический ряд при переходе от гребня и верхней части склона к мезопонижениям и западинам на склоне и далее к подножию склона: АЛП занимает гребень и выпуклые верхние части склона — мало-снежные участки, ПЛ — среднюю часть склона с большим снегонакоплением, ГКЛ расположен в нижней части склона и в западинах на склоне со значительным снегонакоплением, АК развит на многоснежных участках у подножия склона. Исследуемые почвы характеризуются высоким содержанием органического вещества и N. Преобладающей формой неорганических соединений N является $\text{N}-\text{NH}_4^+$. Меньшие его концентрации характерны для почв АЛП и АК, занимающих крайние положения в геоморфологическом профиле.

Содержание $\text{N}-\text{NO}_3^-$ составляет около 1.0 мг/кг, и различия в концентрациях в почвах разных биогеоценозов почти не выражены. Кислотность почв постепенно повышается в ряду АЛП < ПЛ < ГКЛ < АК [5, 35]. Детальное описание исследованных сообществ и почв приведено в ранее опубликованных работах [1, 8, 35].

Изотопный состав $\text{N}-\text{NH}_4^+$ определяли в естественных почвах и в почвах двух полевых инкубационных экспериментов, в которых изучали активности процессов N-минерализации и нитрификации. В одном эксперименте почвы инкубировали в течение года, а во втором инкубация продолжалась в течение месяца в июле—августе и августе—сентябре. В первом эксперименте

определяли также $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ и $\delta^{15}\text{N}$ растворимого органического вещества ($\text{N}_{\text{орг}}$).

Инкубацию образцов почвы из гумусового горизонта (0–10 см), просеянных в свежем состоянии через сито с диаметром отверстий 7 мм, проводили в пластиковых контейнерах с ионообменными смолами в пяти повторностях, как описано ранее [5]. $\text{N}-\text{NH}_4^+$ и $\text{N}-\text{NO}_3^-$ экстрагировали из почвы и смолы часовым взбалтыванием с 0.5 М КСl при соотношении почва : раствор = 1 : 5 (смола : раствор = 1 : 20). $\text{N}_{\text{орг}}$ экстрагировали из почвы водой при таких же условиях. Концентрацию N всех экстрагируемых соединений определяли колориметрически на автоматическом анализаторе Skalar SAN^{plus}. Активность минерализации органических соединений N рассчитывали как разницу концентраций $\text{N}-\text{NH}_4^+ + \text{N}-\text{NO}_3^-$ в почве после и до инкубации, а активность нитрификации, как соответствующую разницу концентраций $\text{N}-\text{NO}_3^-$. При этом учитывали количество $\text{N}-\text{NH}_4^+$ и $\text{N}-\text{NO}_3^-$, выщелоченных из почвы и поглощенных ионообменными смолами.

Для определения $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ и $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ аммоний и нитраты концентрировали в экстрактах из почв и смол методом диффузии аммиака [25, 47], а для определения $\delta^{15}\text{N}_{\text{орг}}$ использовали концентрирование выпариванием раствора. Детали метода подготовки образцов для изотопного анализа $\text{N}-\text{NH}_4^+$ и $\text{N}_{\text{орг}}$ описаны нами в ранее опубликованных работах [6, 7, 37]. Для определения $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ во флаконы с экстрактом из анионита ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ в экстрактах из почвы не определяли из-за низких концентраций) добавляли 75 мг сплава Дебарда для перевода NO_3^- в NH_4^+ , дальнейший ход работы идентичен определению $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$.

Концентрацию ^{15}N определяли на масс-спектрометре Delta^{plus} после сжигания образцов на автоматическом анализаторе Carlo Erba NA 2500 в Байройтском университете (Германия). Изотопный состав N выражали величиной $\delta^{15}\text{N}$, вычисляемой по формуле:

$$\left[\left(\text{ат. } \%^{15}\text{N}_{\text{образца}} - \text{ат. } \%^{15}\text{N}_{\text{стандарта}} \right) / \text{ат. } \%^{15}\text{N}_{\text{стандарта}} \right] \times 1000.$$

В качестве стандарта использовали азот атмосферного воздуха.

Для проверки значимости влияния факторов “биогеоценоз” и “инкубирование” на изучаемые показатели использовали непараметрический тест Краскела–Уоллиса (Kruskal–Wallis test), а для оценки связи между показателями – коэффициент корреляции Спирмена.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Содержание и $\delta^{15}\text{N}$ разных азотсодержащих соединений и их изменение после длительной инкубации

В составе экстрагируемых соединений в исследуемых почвах преобладает $\text{N}_{\text{орг}}$, концентрация которого в 2–3 раза превышает концентрацию $\text{N}-\text{NH}_4^+$ и последовательно возрастает в ряду почв АЛП–ПЛ–ГКЛ–АК от верхнего элемента катены к нижним. Более высокие концентрации $\text{N}-\text{NH}_4^+$ и активности трансформации азотсодержащих соединений характерны для луговых биогеоценозов ПЛ и ГКЛ в средней части катены, где в условиях умеренного снегонакопления складываются наиболее благоприятные условия для функционирования фитоценозов и микробиоценозов. Концентрация $\text{N}-\text{NO}_3^-$ в почвах всех альпийских биогеоценозов одинаково низкая, хотя активности нитрификации в них сильно отлича-

ются (табл. 1). Заметно отличается также доля нитрифицированного N от минерализовавшегося, составившая от 25% в почве АЛП до 78% в почве ГКЛ.

Положительная корреляция отмечается между концентрацией $\text{N}-\text{NH}_4^+$ и активностями N-минерализации ($r = 0.68$, $P < 0.001$) и нитрификации ($r = 0.66$, $P < 0.01$), тогда как корреляция между концентрацией $\text{N}-\text{NO}_3^-$ и активностями процессов трансформации соединений N не значима ($r = -0.18 \dots -0.13$, $P > 0.05$). Уменьшение концентрации $\text{N}_{\text{орг}}$ после инкубации положительно коррелирует с активностями N-минерализации ($r = 0.84$, $P < 0.001$) и нитрификации ($r = 0.77$, $P < 0.001$).

Величина $\delta^{15}\text{N}$ в горно-луговых альпийских почвах существенно различается между разными пулами N и в гораздо меньшей степени – в пределах одного пула между почвами разных биогеоценозов: $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ значительно меньше, а $\delta^{15}\text{N}_{\text{орг}}$ значительно больше в сравнении с $\delta^{15}\text{N}_{\text{общ}}$. Меньшие значения $\delta^{15}\text{N}_{\text{общ}}$ и $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ отмечены в почве АЛП (табл. 2), характеризующейся самыми низкими активностями процессов N-минерализации и нитрификации. Величина $\delta^{15}\text{N}_{\text{орг}}$ в почве АЛП хотя также минимальна, но значимо не отличается от других почв.

После инкубации почв, сопровождавшейся N-минерализацией и нитрификацией, в них

Таблица 1. Концентрации соединений азота в исходных почвах, активности N-минерализации и нитрификации и уменьшение концентрации $N_{\text{орг}}$ ($\Delta N_{\text{орг}}$) после инкубации почвы в течение года ($n = 5$, в скобках – стандартное отклонение, одинаковые буквенные индексы в пределах столбца показывают отсутствие значимых различий, $P < 0.05$)

Биогеоценоз	$N_{\text{общ}}$, %	$N-NH_4^+$	$N-NO_3^-$	$N_{\text{орг}}$	N-минерализация	Нитрификация	$\Delta N_{\text{орг}}$
		мг/кг				мг/кг в год	
АЛП	0.97 (0.12) ^a	11.4 (4.2) ^a	1.0 (0.4) ^a	30.6 (6.2) ^a	15.2 (2.4) ^a	3.9 (1.3) ^a	6.1 (2.6) ^a
ПЛ	0.79 (0.16) ^a	22.5 (5.3) ^b	0.7 (0.3) ^a	51.5 (9.7) ^b	61.3 (9.1) ^b	24.5 (5.1) ^b	17.1 (4.5) ^b
ГКЛ	0.89 (0.17) ^a	28.1 (4.8) ^b	0.9 (0.3) ^a	69.8 (8.2) ^b	72.9 (10.3) ^b	56.8 (8.0) ^b	18.0 (4.1) ^b
АК	0.98 (0.21) ^a	22.3 (4.7) ^b	0.9 (0.6) ^a	75.4 (13.7) ^b	30.8 (6.5) ^b	11.9 (2.2) ^г	8.7 (1.4) ^a

Таблица 2. $\delta^{15}N$ азотсодержащих соединений почвы, ‰ ($n = 5$, в скобках – стандартные отклонения, одинаковые буквенные индексы показывают отсутствие значимых различий, $P < 0.05$)

Форма N	Биогеоценоз			
	АЛП	ПЛ	ГКЛ	АК
Исходная почва				
$N_{\text{общ}}$	3.0 (0.4) ^a	4.4 (0.6) ^b	4.1 (0.8) ^b	4.2 (0.7) ^b
$N-NH_4^+$	-4.6 (0.9) ^в	-2.3 (1.0) ^г	-2.0 (0.6) ^г	-3.3 (0.8) ^{вг}
$N_{\text{орг}}$	7.3 (1.4) ^{де}	9.1 (0.8) ^д	8.0 (1.0) ^{де}	10.0 (1.8) ^д
Почва после инкубации				
$N_{\text{общ}}$	3.2 (0.3) ^a	4.7 (0.5) ^b	4.8 (0.6) ^b	4.3 (0.3) ^b
$N-NH_4^+$	6.6 (0.6) ^е	15.7 (2.2) ^ж	16.1 (3.0) ^ж	8.3 (1.4) ^{де}
$N-NO_3^-$	-8.8 (1.7) ^з	-11.1 (1.5) ^з	-9.9 (1.3) ^з	-9.8 (0.9) ^з
$N_{\text{орг}}$	8.6 (0.6) ^д	9.6 (1.0) ^д	10.4 (1.8) ^д	9.7 (1.5) ^д

уменьшилось содержание $N_{\text{орг}}$. Уменьшение, как в абсолютном выражении, так и относительно минерализованного азота, было более выражено в почвах ПЛ и ГКЛ, что соответствовало большей активности в них N-минерализации. При этом уменьшение было гораздо меньшим, в сравнении с количеством минерализованного азота.

После инкубации почв величина $\delta^{15}N-NH_4^+$ резко изменилась – возросла на 11‰ в почвах АЛП и АК и на 18‰ в почвах ПЛ и ГКЛ, составив соответственно 6.6 и 8.3‰ и 15.7 и 16.1‰. Таким образом, как прирост $\delta^{15}N-NH_4^+$, так и абсолютные величины были больше в почвах луговых сообществ. При этом величина $\delta^{15}N-NH_4^+$ в почве (преимущественно обменная форма) значимо не отличалась от $\delta^{15}N-NH_4^+$ в катионите (водорастворимая форма, выщелачиваемая из почвы при инкубации).

Величины $\delta^{15}N_{\text{общ}}$ и $\delta^{15}N_{\text{орг}}$ в ходе инкубации значимо не изменились, хотя во всех почвах, кроме АК, наблюдается тенденция к их увеличению. Величина $\delta^{15}N-NO_3^-$ имела наиболее низкие (от-

рицательные) значения, которые значимо не отличались в разных почвах и составили $\sim -10\%$.

Положительная связь обнаруживается между $\delta^{15}N_{\text{общ}}$ и активностью N-минерализации ($r = 0.58$, $P < 0.01$), а также между $\delta^{15}N-NH_4^+$ и активностями N-минерализации ($r = 0.73$, $P < 0.001$ и $r = 0.89$, $P < 0.001$ для N- NH_4^+ , экстрагированного из естественной и инкубированной почвы соответственно) и нитрификации ($r = 0.66$, $P < 0.01$ и $r = 0.74$, $P < 0.001$ для N- NH_4^+ , экстрагированного из естественной почвы и из инкубированной почвы соответственно). Активности процессов трансформации соединений азота не коррелировали с $\delta^{15}N-NO_3^-$ и $\delta^{15}N_{\text{орг}}$, экстрагированного как из естественной, так и из инкубированной почвы, хотя в последнем случае связь была более тесной ($r = 0.40-0.44$).

Изменение активностей процессов трансформации соединений азота и $\delta^{15}N-NH_4^+$ в течение вегетации

Активности N-минерализации и нитрификации отличались в два срока инкубации, будучи более высокими в июле–августе по сравнению с

Таблица 3. Активности N-минерализации и нитрификации (мг/кг за период инкубации) при инкубации почвы в июле–августе и в августе–сентябре ($n = 5$, в скобках – стандартное отклонение, одинаковые буквенные индексы в пределах столбца показывают отсутствие значимых различий, $P < 0.05$)

Биогеоценоз	N-минерализация		Нитрификация	
	июль–август	август–сентябрь	июль–август	август–сентябрь
АЛП	4.1 (1.3) ^a	3.0 (1.0) ^a	1.1 (0.4) ^a	0.2 (0.1) ^a
ПЛ	18.6 (4.7) ^b	8.7 (2.1) ^{бв}	7.3 (1.4) ^b	2.6 (0.7) ^b
ГКЛ	20.3 (5.9) ^b	9.6 (2.2) ^b	11.4 (3.7) ^b	4.0 (1.0) ^b
АК	10.0 (3.8) ^б	5.8 (1.2) ^б	3.2 (1.0) ^б	1.1 (0.3) ^б

Таблица 4. $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ в горно-луговых почвах альпийских экосистем в разные месяцы, ‰ (до/после инкубации, $n = 5$, в скобках – стандартное отклонение, одинаковые буквенные индексы показывают отсутствие значимых различий, $P < 0.05$)

Биогеоценоз	Июль	Август	Сентябрь
АЛП	–4.9 (0.9) ^a	–6.9 (1.0) ^б /1.7 (0.7) ^г	–5.8 (0.9) ^{аб} /–2.5 (1.3) ^{вж}
ПЛ	–3.6 (1.1) ^{ав}	–3.0 (1.7) ^{авж} /5.1 (0.7) ^д	–4.6 (0.8) ^a /0.6 (1.1) ^{гз}
ГКЛ	–3.7 (0.9) ^{ав}	–2.8 (1.0) ^{вж} /7.3 (0.8) ^e	–4.9 (1.9) ^{ав} /0.9 (0.9) ^г
АК	–3.1 (1.6) ^{авж}	–3.4 (1.1) ^{ав} /4.1 (0.6) ^д	–5.1 (1.0) ^a /–1.1 (1.0) ^{жз}

августом–сентябрем (табл. 3). Всего за два наиболее теплых месяца минерализовалось 7.1, 27.3, 29.9 и 15.8 мг N/кг в почвах АЛП, ПЛ, ГКЛ и АК соответственно, что составило 40–50% от годовой минерализации. Нитрификации в первый срок подверглось от 25 до 56% минерализовавшегося азота, а во второй – от 7 до 41%. В оба срока минимальные активности N-минерализации, нитрификации и доля нитрифицировавшегося азота были характерны для почвы АЛП, а максимальные для почвы ГКЛ.

Величина $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ в исследованных почвах в течение вегетационного сезона изменялась от –2.8 до –6.9‰ и характеризовалась трендом меньших значений в почве АЛП. Однако статистически значимое отличие от других почв наблюдалось только в один срок определения (в августе), когда, кроме того, величина $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ в почве АЛП значимо уменьшилась в сравнении с предыдущим сроком. Других значимых различий между почвами и сезонами не выявлено (табл. 4).

В процессе краткосрочной инкубации почв (1 мес.), как и после длительной (12 мес.), величина $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ резко возросла. Увеличение было значимым для всех почв и сроков инкубации и особенно большим в августе, когда $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ возросла на 7.7–11.1‰ и приобрела положительные значения. Наибольшее увеличение, как и наибольшее абсолютное значение, было характерно для почвы ГКЛ. После инкубации с августа по сентябрь увеличение $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ было гораздо

меньшим и составило 2.8–5.8‰, с максимальными значениями для почв ПЛ и ГКЛ.

Величина $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ в августе и сентябре положительно коррелировала с активностями N-минерализации ($r = 0.61$, $P < 0.01$ и $r = 0.39$, $P < 0.1$ для двух сроков соответственно) и нитрификации ($r = 0.58$, $P < 0.01$ и $r = 0.45$, $P < 0.05$ для двух сроков соответственно). Корреляция в инкубированных почвах была более тесной как с активностью N-минерализации ($r = 0.78$, $P < 0.001$ для обоих сроков инкубации), так и нитрификации ($r = 0.79$, $P < 0.001$ и $r = 0.71$, $P < 0.001$ для двух сроков инкубации соответственно).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Содержание экстрагируемых форм N в горно-луговых альпийских почвах, преобладание в их составе $\text{N}_{\text{орг}}$ и преобладание N– NH_4^+ среди неорганических соединений хорошо согласуется с данными, полученными для изученных объектов ранее [5, 35, 36], и с результатами исследований почв других альпийских и тундровых экосистем [20, 41].

Более высокие концентрации N– NH_4^+ и активности N-минерализации и нитрификации в почвах ПЛ и ГКЛ свидетельствуют о лучших условиях для проявления микробной активности в средней части геоморфологического профиля, что также согласуется с ранними результатами [2, 5]. Наиболее низкая активность N-минерализации в почве АЛП (15 мг N/кг за год и 7 мг N/кг за два самых теплых месяца) хорошо соотносится с аналогичным показателем в почве альпийского сухого луга

в Скалистых горах Колорадо, в которой за период с 10 июня по 15 октября минерализовалось 12 мг N/кг [19]. При этом наибольшие активности N-минерализации и нитрификации отмечались, как и в нашем случае, в период активного развития растений и уменьшались в конце вегетационного периода. Однако в другом нашем исследовании показана разнонаправленная сезонная динамика активностей N-минерализации и нитрификации в горно-луговых альпийских почвах [5].

Низкая концентрация $N-NO_3^-$ во всех почвах свидетельствует о том, что она не является надежным индикатором активности процесса нитрификации, которая заметно отличается в разных почвах. Это может быть связано с несколькими причинами: с выщелачиванием $N-NO_3^-$ в условиях промывного водного режима (из смолы было экстрагировано до 10 раз больше $N-NO_3^-$, чем из почвы) и с большим потреблением $N-NO_3^-$ фитопланктонами ПЛ и ГКЛ, аккумулирующими в биомассе в 2–2.5 раза больше азота [3].

Результаты определения изотопного состава азотсодержащих соединений в горно-луговых альпийских почвах подтверждают некоторые выводы, сделанные ранее при исследовании этих объектов. Так, низкая концентрация субстрата ($N-NO_3^-$) и хороший дренаж, обусловленный легким гранулометрическим составом, высокой скелетностью почв и рассеченностью местности [1], определяют низкую активность денитрификации [2]. Однако отрицательные значения $\delta^{15}N-NO_3^-$ свидетельствуют, что активность денитрификации невелика и в ходе инкубационного эксперимента (когда активность нитрификации заметно возрастает). В случае активной денитрификации (ответственной за обогащение остаточного $N-NO_3^-$ изотопом ^{15}N [45]), например, при внесении в почву азотных удобрений и компоста, величина $\delta^{15}N-NO_3^-$ может возрастать до значений, характерных для $\delta^{15}N_{общ}$, и составлять 4.7–11.6‰ [10].

Полученные данные по изотопному составу других азотных пулов также демонстрируют соответствие теории фракционирования изотопов. Положительная корреляция между $\delta^{15}N_{общ}$ и $\delta^{15}N-NH_4^+$ и активностями N-минерализации и нитрификации, как в естественных почвах, так и в почвах после инкубации, свидетельствует о формировании более тяжелого изотопного состава N в компонентах экосистем, менее лимитированных доступностью элемента [13, 26, 45]. В случае изученной катены в альпийском поясе, почва АЛП в элювиальной позиции характеризуется наименьшими активностями процессов трансформации N и наиболее “легким” его изо-

топным составом. Такая же закономерность отмечается и для других геоморфологических профилей, включающих, как лесные [21, 24], так и травяные [41] экосистемы.

Меньшее значение $\delta^{15}N-NH_4^+$ в почве АЛП было показано и в ранее опубликованной работе, но тогда этот показатель характеризовался более явными различиями в разных почвах, увеличиваясь в почвах луговых сообществ до -0.3‰ [36]. Это подтверждает предположение о том, что изотопный состав $N-NH_4^+$ в почвах не является устойчивым показателем, поскольку он должен реагировать на изменения активностей процессов микробной трансформации азотсодержащих соединений [26].

Вместе с тем отсутствие резких сезонных изменений величины $\delta^{15}N-NH_4^+$ в нашем исследовании свидетельствует о том, что в почвах с низкой микробной активностью они не столь значительны, как, например, в пахотной почве, когда сразу после применения удобрений может наблюдаться резкое (свыше 10‰) изменение $\delta^{15}N-NH_4^+$ и $\delta^{15}N-NO_3^-$ [18]. В лесных почвах США значения $\delta^{15}N-NO_3^-$ в почвенных водах также были близки в разные периоды года [21]. Изучение двух лесных почв в Нидерландах выявило выраженную сезонную динамику $\delta^{15}N-NH_4^+$ (от 0 до 20‰) в одном случае и ее отсутствие в другом [32], а в почвах альпийских лугов, разнонаправленные тренды сезонной динамики $\delta^{15}N-NH_4^+$ и $\delta^{15}N-NO_3^-$ не подтверждались статистически [41].

Очевидно, что нитрификация, сопровождаемая фракционированием изотопов N, является тем процессом, который контролирует изотопный состав $N-NH_4^+$. Это следует из положительной корреляцией между активностью нитрификации и $\delta^{15}N-NH_4^+$, резким изменением величины $\delta^{15}N-NH_4^+$ (на 11–18‰) после инкубации почв и различием в 15–30‰ между $\delta^{15}N-NH_4^+$ и $\delta^{15}N-NO_3^-$, образовавшихся при инкубации. Похожие результаты были получены и в других инкубационных экспериментах, показавших резкое обогащение $N-NH_4^+$ изотопом ^{15}N при активной нитрификации [22, 48]. Следует заметить, что в инкубационных экспериментах активность нитрификации может заметно превышать естественные показатели, так как в них отсутствует конкуренция за $N-NH_4^+$ со стороны растений.

Большие различия между $\delta^{15}N-NH_4^+$ и $\delta^{15}N-NO_3^-$ могут наблюдаться и в естественных почвах, но всегда при высокой активности нитрификации. Например, обогащение $N-NH_4^+$ изотопом ^{15}N (в среднем +10‰) и обеднение $N-NO_3^-$ (в среднем -10‰) показано для почвенных вод из

органогенного горизонта лесных почв, характеризующегося высокой активностью нитрификации [32]. Разница в обогащенности $N-NH_4^+$ и $N-NO_3^-$ изотопом ^{15}N , достигающая 20%, характерна и для пахотных почв [18]. При высокой активности нитрификации $N-NH_4^+$ может обогащаться изотопом ^{15}N относительно $N_{общ}$ [18, 31], в то время как при невысокой активности величина $\delta^{15}N-NH_4^+$ меньше, чем $\delta^{15}N_{общ}$, а превышение $\delta^{15}N-NH_4^+$ над $\delta^{15}N-NO_3^-$ составляет не более 3% [21].

В реальных условиях функционирования альпийских экосистем, для которых в целом характерна невысокая активность нитрификации, ее влияние на обогащенность $N-NH_4^+$ изотопом $\delta^{15}N$ выражено гораздо слабее, чем в инкубационных экспериментах, и величина $\delta^{15}N-NH_4^+$ имеет отрицательные значения — значительно меньшие по сравнению с $\delta^{15}N_{общ}$. Меньшие значения $\delta^{15}N-NH_4^+$ характерны не только для почв горной тундры Колорадо, близких к исследованным нами [41], но и для принципиально иных условий — почв субтропических лесов Китая [30].

Слабо выраженное изменение величины $\delta^{15}N-NH_4^+$ с июля по сентябрь может свидетельствовать о небольших различиях в активности нитрификации в первой и второй половине вегетации, что противоречит результату ее определения (табл. 3), в том числе полученному для этих экосистем ранее [5]. Это указывает на то, что стандартный метод определения активностей N-минерализации и нитрификации в инкубационном эксперименте даже в полевых условиях дает представление о потенциальных активностях процессов, которые не обязательно реализуются в ненарушенной системе почва—микроорганизмы—растения, для которой характерна конкуренция между микроорганизмами и растениями за ограниченный азотный ресурс.

Значение процесса минерализации во фракционировании изотопов N менее определено. Положительная корреляция между $\delta^{15}N-NH_4^+$ и активностью N-минерализации может быть всего лишь следствием корреляции между активностями N-минерализации и нитрификации, которая контролирует изотопный состав $N-NH_4^+$. Существенное фракционирование изотопов N при минерализации органических азотсодержащих молекул экспериментально не показано, и для процесса аммонификации, наряду с азотфиксацией, приводятся минимальные показатели дискриминации изотопа ^{15}N [45]. До появления данных об изотопном составе $N-NH_4^+$ в почвах, суждения о

большем или меньшем фракционировании изотопов N в процессе N-минерализации высказывались на основе косвенных данных, главным образом, на основе результатов изотопного анализа N растений. Например, предполагалось, что в условиях низкой нитрификации величины $\delta^{15}N-NH_4^+$ должны быть близки (немного меньше) к $\delta^{15}N_{общ}$ — органическому N, из которого $\delta^{15}N-NH_4^+$ образуется [42]. Вывод о незначительном фракционировании изотопов N в процессе N-минерализации был сделан на основании небольшого различия (<2%) в величинах $\delta^{15}N_{общ}$ и $\delta^{15}N$ корней растений в верхних горизонтах лесных почв, обладающих низкой активностью нитрификации [28].

В то же время высказывалось предположение, что в ходе N-минерализации в тундровых почвах образуются изотопно легкие формы азота, и что фракционирование изотопов при этом превышает небольшие величины (1–2%), характерные для N-минерализации в почвах экосистем более теплого климата. Основанием послужило то, что большинство растений тундровых экосистем обеднено изотопом ^{15}N даже по сравнению с наиболее “легким” поверхностным горизонтом [43]. Результаты определения $\delta^{15}N-NH_4^+$ в почвах в условиях низкой нитрификации (меньшие значения $\delta^{15}N-NH_4^+$ по сравнению с $\delta^{15}N_{общ}$) могут трактоваться, как результат фракционирования при N-минерализации [41].

Наши результаты могут быть интерпретированы по-разному, в зависимости от того, какой субстрат рассматривать в качестве источника $N-NH_4^+$ в почве. Если в качестве основного минерализуемого субстрата выступают растительные остатки, то фракционирование следует признать незначительным, так как значения $\delta^{15}N$ листьев альпийских растений (от –5.5 до –1.5% для доминирующих видов злаков и разнотравья) [38] близки к полученным значениям $\delta^{15}N-NH_4^+$ (от –6.9 до –2.0%). Более того, высказывалась гипотеза, что в условиях конкуренции за ограниченный азотный ресурс и активной преимущественной иммобилизации $^{14}N-NH_4^+$ растениями и микроорганизмами, остаточный $N-NH_4^+$ в почвах тундровых экосистем может быть обогащен изотопом ^{15}N в сравнении с растительным опадом [39, 40].

Однако если в качестве субстрата рассматривать органическое вещество почвы, то фракционирование оказывается существенным, так как $N-NH_4^+$ ($\delta^{15}N$ от –2.2 до –6.9%) обеднен изотопом ^{15}N в сравнении с $N_{общ}$ ($\delta^{15}N$ от 3.0 до 4.8%), а особенно по сравнению с экстрагируемым $N_{орг}$ ($\delta^{15}N$ от 7.3 до 10.4%). Такое различие не соотносится с традиционным взглядом на N-минерализацию, как процесс, слабо фракционирующий

изотопы [45]. Однако столь сильное фракционирование (соответствующее разнице $\delta^{15}\text{N}$ между $\text{N}-\text{NH}_4^+$ и $\text{N}_{\text{орг}}$) представляется маловероятным. Во-первых, хотя существует тесная положительная связь между уменьшением концентрации $\text{N}_{\text{орг}}$ в процессе инкубации и активностями процессов минерализации и нитрификации, концентрация $\text{N}_{\text{орг}}$ уменьшилась всего на 6–18 мг/кг, тогда как образовалось 15–73 мг/кг $\text{N}-\text{NH}_4^+$. При этом величина $\delta^{15}\text{N}_{\text{орг}}$ значимо не изменилась. Следовательно, либо $\text{N}_{\text{орг}}$ не являлся основным субстратом для минерализации, либо его количество пополнялось в ходе эксперимента за счет менее лабильных азотсодержащих органических соединений, и пул $\text{N}_{\text{орг}}$ после инкубации не соответствовал исходному. В таком случае, очевидно, что большая разница в изотопном составе между $\text{N}-\text{NH}_4^+$ и $\text{N}_{\text{орг}}$ не определяется лишь процессом N-минерализации, как таковым.

Механизм формирования различия между $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ и $\delta^{15}\text{N}_{\text{орг}}$ был сформулирован по результатам изучения закономерностей в соотношении изотопного состава $\text{N}-\text{NH}_4^+$, $\text{N}_{\text{орг}}$ и N микробной биомассы почв [12]. После работы [15], показавшей наибольшее обогащение микробной биомассы изотопом ^{15}N среди всех почвенных пулов, появился ряд подтверждений этого факта, а также свидетельств того, что экстрагируемый $\text{N}_{\text{орг}}$ также заметно обогащен ^{15}N [11, 37, 44]. Этот результат позволил, прежде всего, объяснить причину увеличения $\delta^{15}\text{N}$ в процессе гумификации, так как вклад компонентов микробного происхождения в органическое вещество почвы при этом возрастает [34]. Одновременно он опроверг предположение об обогащенности $\text{N}-\text{NH}_4^+$ и обедненности $\text{N}_{\text{орг}}$ изотопом ^{15}N , сделанное на ранних этапах изучения изотопного состава растений разных функционально-микоризных групп в тундровых экосистемах [39, 40, 43].

Обогащение $\text{N}_{\text{орг}}$ изотопом ^{15}N оказалось достаточно неожиданным, так как ранее предполагалось, что изотопный состав $\text{N}_{\text{общ}}$ и его лабильных фракций, переходящих в почвенный раствор, идентичен [9]. Новые данные свидетельствовали, что есть механизм формирования “тяжелого” изотопного состава микробной биомассы, и что ее компоненты вносят значительный вклад в $\text{N}_{\text{орг}}$ [12]. Предложенный механизм описывает N-минерализацию не как процесс разрыва $-\text{NH}_2$ связей в почве, не сопровождающийся существенным фракционированием изотопов, а как следствие поглощения органических соединений N микроорганизмами, последующей их диссимиляции и выделения $\text{N}-\text{NH}_4^+$ в почву. В этом случае

повышенная концентрация ^{15}N в почвенных микроорганизмах свидетельствует, что ассимиляция N сопровождается фракционированием изотопов азота с аккумуляцией ^{15}N в микробной биомассе, и предполагает, что $\text{N}-\text{NH}_4^+$, выделяемый микроорганизмами в почву, должен быть обеднен изотопом ^{15}N относительно поглощаемого субстрата [11, 12, 16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты демонстрируют, что определение естественной концентрации ^{15}N в азотсодержащих соединениях почвы является перспективным методом при изучении процессов трансформации соединений азота, преимущество которого заключается в том, что он позволяет характеризовать относительную скорость процессов в ненарушенных почвах, подобно методу разбавления изотопной метки ^{15}N . Другие же (неизотопные) методы, хотя и позволяют получить численные характеристики процессов, опираются на изучение в разной степени нарушенных почвенных образцов, как в полевых, так и лабораторных условиях. Несответствие сезонного изменения активности нитрификации (инкубационный эксперимент) и величины $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ в ненарушенной почве свидетельствует о возможности ошибок при экстраполяции результатов экспериментов на краткосрочное функционирование естественных почв. В то же время положительная корреляция активности процессов трансформации азотсодержащих соединений с $\delta^{15}\text{N}_{\text{общ}}$ и $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ в почвах разных альпийских экосистем свидетельствует об аккумуляции тяжелого изотопа N в почвах с более активными процессами трансформации азотсодержащих соединений. Формирование в горно-луговых альпийских почвах хорошо выраженных различий в изотопном составе N разных азотсодержащих соединений открывает возможности для более глубокого “не деструктивного” изучения особенностей азотного питания растений в альпийских экосистемах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 16-14-10208).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гришина Л.А., Онинченко В.Г., Макаров М.И., Ванясин В.А. Изменения свойств горно-луговых альпийских почв Северо-Западного Кавказа в различных экологических условиях // Почвоведение. 1993. № 4. С. 5–12.
2. Кизилова А.К., Степанов А.Л., Макаров М.И. Биологическая активность горно-луговых альпийских почв Тебердинского заповедника // Почвоведение. 2006. № 1. С. 77–80.

3. Леошкина Н.А., Макаров М.И., Петрова С.В., Онинченко В.Г. Аккумуляция азота и фосфора в альпийских фитоценозах при изменении доступности элементов минерального питания // Альпийские экосистемы: структура и механизмы функционирования. Тр. Тебердинского государственного биосферного заповедника. Вып. 30. М., 2005. С. 20–34.
4. Макаров М.И. Изотопный состав азота в почвах и растениях: использование в экологических исследованиях (обзор) // Почвоведение. 2009. № 12. С. 1432–1445.
5. Макаров М.И., Леошкина Н.А., Ермак А.А., Малышева Т.И. Сезонная динамика минеральных форм азота в горно-луговых альпийских почвах // Почвоведение. 2010. № 8. С. 969–978.
6. Макаров М.И., Малышева Т.И., Мулюкова О.С., Меньяйло О.В. Влияние замораживания горно-луговых альпийских почв на процессы трансформации соединений азота и углерода // Экология. 2015. № 4. С. 257–264.
7. Макаров М.И., Мулюкова О.С., Малышева Т.И., Меньяйло О.В. Влияние высушивания образцов горно-луговых альпийских почв на процессы трансформации соединений азота и углерода // Почвоведение. 2013. № 7. С. 850–859.
<https://doi.org/10.7868/S0032180X1307006X>
8. Онинченко В.Г. Фитомасса альпийских сообществ Северо-Западного Кавказа // Бюл. Моск. о-ва испытателей природы, отд. биол. 1990. Т. 95. Вып. 6. С. 52–62.
9. Amundson R., Austin A.T., Schuur E.A.G., Yoo K., Matzek V., Kendall C., Uehersax A., Brenner D., Baisden W.T. Global patterns of the isotopic composition of soil and plant nitrogen // Glob. Biogeochem. Cycles. 2003. V. 17. P. 1031.
10. Choi W.J., Ro H.M., Lee S.M. Natural ^{15}N abundances of inorganic nitrogen in soil treated with fertilizer and compost under changing moisture regimes // Soil Biol. Biochem. 2003. V. 35. P. 1289–1298.
11. Coyle J.S., Dijkstra P., Doucet R.R., Schwartz E., Hart S.C., Hungate B.A. Relationships between C and N availability, substrate age, and natural abundance ^{13}C and ^{15}N signatures of soil microbial biomass in a semiarid climate // Soil Biol. Biochem. 2009. V. 41. P. 1605–1611.
12. Craine J.M., Brookshire E.N.J., Cramer M.D., Hesselquist N.J., Koba K., Marin-Spiotta E., Wang L. Ecological interpretations of nitrogen isotope ratios of terrestrial plants and soils // Plant Soil. 2015. V. 396. P. 1–26.
13. Dawson T.E., Mambelli S., Plamboeck A.H., Templer P.H., Tu K.P. Stable isotopes in plant ecology // Annual Rev. Ecol. System. 2002. V. 33. P. 507–559.
14. Dhondt K., Boeckh P., Van Cleemput O., Hofman G. Quantifying nitrate retention processes in a riparian buffer zone using the natural abundance of ^{15}N in NO_3^- // Rap. Commun. Mass Spectrom. 2003. V. 17. P. 2597–2604.
15. Dijkstra P., Ishizu A., Doucet R., Hart S.C., Schwartz E., Menyailo O.V., Hungate B.A. ^{13}C and ^{15}N natural abundances of the soil microbial biomass // Soil Biol. Biochem. 2006. V. 38. P. 3257–3266.
16. Dijkstra P., LaViolette C.M., Coyle J.S., Doucet R.R., Schwartz E., Hart S.C., Hungate B.A. ^{15}N enrichment as an integrator of the effects of C and N on microbial metabolism and ecosystem function // Ecology Lett. 2008. V. 11. P. 389–397.
17. Farrell R.E., Sandercock P.J., Van Kessel C. Landscape-scale variations in leached nitrate: Relationship to denitrification and natural nitrogen-15 abundance // Soil Sci. Soc. Am. J. 1996. V. 60. P. 1410–1415.
18. Feigin A., Shearer G., Kohl D.H., Commoner B. The amount and nitrogen-15 content of nitrate in soil profiles from two central Illinois fields in a corn-soybean rotation // Soil Sci. Soc. Am. Proc. 1974. V. 38. P. 465–471.
19. Fisk M.C., Schmidt S.K. Nitrogen mineralization and microbial biomass nitrogen dynamics in three alpine tundra communities // Soil Sci. Soc. Am. J. 1995. V. 59. P. 1036–1043.
20. Fisk M.C., Schmidt S.K., Seastedt T.R. Topographic patterns of above- and belowground production and nitrogen cycling in alpine tundra // Ecology. 1998. V. 79. P. 2253–2266.
21. Garten C.T., Jr. Variation in foliar ^{15}N abundance and the availability of soil nitrogen on Walker Branch Watershed // Ecology. 1993. V. 74. P. 2098–2113.
22. Herman D.J., Rundel P.W. N isotope fractionation in burned and unburned chaparral soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 1989. V. 53. P. 1229–1236.
23. Hobbie E.A., Jumpponen A., Trappe J. Foliar and fungal ^{15}N : ^{14}N ratios reflect development of mycorrhizae and nitrogen supply during primary succession: testing analytical models // Oecologia. 2005. V. 146. P. 258–268.
24. Hobbie E.A., Macko S.A., Williams M. Correlations between foliar $\delta^{15}\text{N}$ and nitrogen concentrations may indicate plant-mycorrhizal interactions // Oecologia. 2000. V. 122. P. 273–283.
25. Holmes R.M., McClelland J.M., Sigman D.M., Fry B., Petersen B.J. Measuring ^{15}N - NH_4^+ in marine, estuarine and fresh waters: An adaptation of the ammonia diffusion method for samples with low ammonium concentrations // Marine Chem. 1998. V. 60. P. 235–243.
26. Högborg P. ^{15}N natural abundance in soil-plant systems // New Phytol. 1997. V. 137. P. 179–203.
27. Högborg P., Högborg M.N., Quist M.E., Ekblad A., Näsholm T. Nitrogen isotope fractionation during nitrogen uptake by ectomycorrhizal and non-mycorrhizal *Pinus sylvestris* // New Phytol. 1999. V. 142. P. 569–576.
28. Högborg P., Högbom L., Schinkel H., Högborg M., Johannisson C., Wallmark H. ^{15}N abundance of surface soils, roots and mycorrhizas in profiles of European forest soils // Oecologia. 1996. V. 108. P. 207–214.
29. Koba K., Hirobe M., Koyama L., Kohzu A., Tokuchi N., Nadelhoffer K.J., Wada E., Takeda H. Natural ^{15}N abundance of plants and soil in a temperate coniferous forest // Ecosystems. 2003. V. 6. P. 457–469.
30. Koba K., Isobe K., Takebayashi Y., Fang Y.T., Sasaki Y., Saito W., Yoh M., Mo J., Liu L., Lu X., Zhang T., Zhang W., Senoo K. Delta ^{15}N of soil N and plants in a N-saturated, subtropical forest of southern China // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2010. V. 24. P. 2499–2506.
31. Koba K., Tokuchi N., Yoshioka T., Hobbie E.A., Iwatsubo G. Natural abundance of nitrogen-15 in a forest soil // Soil Sci. Soc. Am. J. 1998. V. 62. P. 778–781.
32. Koopmans C.J., van Dam D., Tietema A., Verstraten J.M. Natural ^{15}N abundance in two nitrogen saturated forest ecosystems // Oecologia. 1997. V. 111. P. 470–480.
33. Korontzi S., Macko S.A., Anderson I.C., Poth M.A. A stable isotopic study to determine carbon and nitrogen cycling

- in a disturbed southern Californian forest ecosystem // *Glob. Biogeochem. Cycle*. 2000. V. 14. P. 177–188.
34. *Kramer M.G., Sollins P., Sletten R.S., Swart P.K.* N isotope fractionation and measures of organic matter alteration during decomposition // *Ecology*. 2003. V. 84. P. 2021–2025.
 35. *Makarov M.I., Glaser B., Zech W., Malysheva T.I., Bulatnikova I.V., Volkov A.V.* Nitrogen dynamics in alpine ecosystems of the northern Caucasus // *Plant Soil*. 2003. V. 256. P. 389–402.
 36. *Makarov M.I., Malysheva T.I., Cornelissen J.H.C., van Logtestijn R.S.P., Glasser B.* Consistent patterns of ^{15}N distribution through soil profiles in diverse alpine and tundra ecosystems // *Soil Biol. Biochem.* 2008. V. 40. P. 1082–1089.
 37. *Makarov M.I., Malysheva T.I., Menyailo O.V., Soudzilovskaia N.A., van Logtestijn R.S.P., Cornelissen J.H.C.* Effect of K_2SO_4 concentration on extractability and isotope signature ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) of soil C and N fractions // *European J. Soil Sci.* 2015. V. 66. P. 417–426.
 38. *Makarov M.I., Onipchenko V.G., Malysheva T.I., van Logtestijn R.S.P., Soudzilovskaia N.A., Cornelissen J.H.C.* Determinants of ^{15}N natural abundance in leaves of co-occurring plant species and types within an alpine lichen heath in the Northern Caucasus // *Arctic, Antarctic, Alpine Research*. 2014. V. 46. P. 581–590.
 39. *Michelsen A., Quarmby C., Sleep D., Jonasson S.* Vascular plant ^{15}N natural abundance in heath and forest tundra ecosystems is closely correlated with presence and type of mycorrhizal fungi in roots // *Oecologia*. 1998. V. 115. P. 406–418.
 40. *Michelsen A., Schmidt I.K., Jonasson S., Quarmby C., Sleep D.* Leaf ^{15}N abundance of subarctic plants provides field evidence that ericoid, ectomycorrhizal and non- and arbuscular mycorrhizal species access different sources of nitrogen // *Oecologia*. 1996. V. 105. P. 53–63.
 41. *Miller A.E., Bowman W.D.* Variation in nitrogen-15 natural abundance and nitrogen uptake traits among co-occurring alpine species: do species partition by nitrogen form? // *Oecologia*. 2002. V. 130. P. 609–616.
 42. *Nadelhoffer K.J., Fry B.* Nitrogen isotope studies in forest ecosystems / Eds: Lajtha K., Michener R.H. *Stable isotopes in ecology and environmental sciences*. Blackwell Scientific, Boston, 1994. P. 23–44.
 43. *Nadelhoffer K., Shaver G., Fry B., Giblin A., Johnson L., McKane R.* ^{15}N natural abundances and N use by tundra plants // *Oecologia*. 1996. V. 107. P. 386–394.
 44. *Pörtl K., Zechmeister-Boltenstern S., Wanek W., Ambus P., Berger T.W.* Natural ^{15}N abundance of soil N pools and N_2O reflect the nitrogen dynamics of forest soils // *Plant Soil*. 2007. V. 295. P. 79–94.
 45. *Robinson D.* $\delta^{15}\text{N}$ as an integrator of the nitrogen cycle // *Trends Ecol. Evol.* 2001. V. 16. P. 153–162.
 46. *Schimann H., Ponton S., Hättenschwiler S., Ferry B., Lensi R., Domenach A.-M., Roggy J.-C.* Differing nitrogen use strategies of two tropical rainforest late successional tree species in French Guiana: Evidence from ^{15}N natural abundance and microbial activities // *Soil Biol. Biochem.* 2008. V. 40. P. 487–494.
 47. *Sigman D.M., Altabet M.A., Michener R., McCorkle D.C., Fry B., Holmes R.M.* Natural abundance-level measurement of the nitrogen isotopic composition of oceanic nitrate: An adaptation of the ammonia diffusion method // *Marine Chemistry*. 1997. V. 57. P. 227–242.
 48. *Yoneyama T., Kouno K., Yazaki J.* Variation of natural ^{15}N abundance of crops and soil in Japan with special reference to the effect of soil conditions and fertilizer application // *Soil Sci. Plant Nutr.* 1990. V. 36. P. 667–675.

Isotopic Composition of Nitrogen and Transformation of Nitrogen Compounds in Meadow-Alpine Soils

M. I. Makarov^{a,*}, T. I. Malysheva^a, and O. V. Menyailo^b

^a*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

^b*Sukachev Institute of Forest, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

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

The nitrogen isotopes in soils can be an informative indicator for characterization of N transformation processes and sources of plant N nutrition, but data on $\delta^{15}\text{N}$ of labile nitrogen compounds are scarce. It is shown that N transformation in meadow-alpine soils (Leptic Umbrisols) of the northwestern Caucasus (Teberda Reserve, Karachay-Cherkess Republic) leads to formation of well-expressed differences in isotopic signatures of different N compounds: $\delta^{15}\text{N}$ of extractable organic matter > $\delta^{15}\text{N}$ total > $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ > $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$. The range of $\delta^{15}\text{N}$ in this sequence reaches 25‰. Differences in $\delta^{15}\text{N}$ within one pool of N in soils of different alpine ecosystems, as well as seasonal dynamics of $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$, are much less pronounced (the range of $\delta^{15}\text{N}$ is 2–4‰). The values of $\delta^{15}\text{N}$ total and $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ positively correlate with N-mineralization and nitrification, demonstrating accumulation of heavy N isotope in soils of the alpine ecosystems with more active processes of N transformation. Obviously, nitrification is the key process controlling isotopic signature of $\text{N}-\text{NH}_4^+$. The role of N-mineralization in the fractionation of N isotopes is less obvious, and ^{15}N accumulation in the extractable organic matter can be related to the significant content of “heavy” microbial N in extractable organic N pool.

Keywords: alpine ecosystems, nitrogen, N-mineralization, nitrification, $\delta^{15}\text{N}$ of extractable organic matter, $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$