

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ УГЛЕРОДА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПОЧВАХ, СОДЕРЖАЩИХ КАРБОНАТЫ (ОБЗОР)

© 2024 г. Е. В. Шамрикова^{а, *}, Е. В. Ванчикова^а, Е. В. Кызьюрова^а, Е. В. Жангуров^а

^аИнститут биологии Коми НЦ УрО РАН, Коммунистическая, 28, Сыктывкар, 167982 Россия

*e-mail: shamrik@ib.komisc.ru

Поступила в редакцию 21.06.2023 г.

После доработки 23.10.2023 г.

Принята к публикации 24.10.2023 г.

В мировой практике измерение массовой доли углерода органических соединений ($C_{\text{орг}}$) в почвах, содержащих карбонаты, выполняют различными способами. Проведен анализ методов, позволяющих решить данную задачу, включая новейшие подходы: термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, спектроскопия. Показано, что присутствие CaCO_3 не препятствует применению дихроматометрического метода (Тюрин, Уолкли—Блэк) определения $C_{\text{орг}}$. Недостатки метода сводятся к трудоемкости анализа, необходимости постоянного присутствия оператора, неполному окислению органических соединений и загрязнению окружающей среды. Метод измерения потерь массы почвы при прокаливании (ППП) экономичен и экспресен, однако дает завышенное содержание $C_{\text{орг}}$, что связано с неадекватностью пересчетного коэффициента 1.724, наличием адсорбированной и химически связанной воды, а также минеральных компонентов, разлагающихся при $T = 105\text{--}550^\circ\text{C}$. Наиболее актуальным решением нахождения $C_{\text{орг}}$ в карбонатных почвах является использование анализатора и кальциметра, хотя точность измерений $C_{\text{орг}}$ при наличии карбонатов существенно снижается из-за квадратичного суммирования погрешностей двух методов. Высокая стоимость прибора, обслуживания, поверки и ремонта ограничивает его массовое использование в почвенных лабораториях. Для измерения содержания карбонатов почв возможно применение и гравиметрического (ППП), и волюмометрического (кальциметр) методов. Использование последнего предпочтительно для почв с преобладанием CaCO_3 в карбонатном составе. Предварительное удаление карбонатов из образцов почв трудоемко, а также может приводить к частичной потере $C_{\text{орг}}$ вследствие кислотной экстракции. Высокая стоимость приборов и отсутствие библиотек спектров почв сдерживают развитие vis-NIR и MIR спектроскопии как альтернативы методам “мокрой” химии. Продолжение сравнительных исследований улучшит понимание пространственных закономерностей распределения углерода органических соединений почв.

Ключевые слова: сравнительный анализ, углерод органических и неорганических соединений

DOI: 10.31857/S0032180X24030027, EDN: Y1XHF1

ВВЕДЕНИЕ

В почве углерод присутствует в органическом веществе и индивидуальных органических соединениях ($C_{\text{орг}}$), а также в различных формах карбонатов, в основном кальция и магния ($C_{\text{н}}$). В глобальном масштабе карбонатные почвы покрывают более 30% земной поверхности [27, 48, 79], и примерно одна треть общего углерода почв представлена неорганической формой [13].

Углерод непрерывно циркулирует в биосфере Земли под влиянием химических, физических и биологических процессов. Две формы углерода

тесно взаимосвязаны [88, 96]. С одной стороны, карбонаты замедляют круговорот органического углерода, стабилизируя $C_{\text{орг}}$ путем физической защиты (окклюзии) от деградации [64]. С другой, органические кислоты, образующиеся в результате функционирования биоты [5], растворяют карбонаты. Углерод в виде углекислого газа, образовавшегося в ходе реакции, удаляется из системы [7, 8, 58, 60, 80, 109]. Подтверждением течения этих процессов выступает тесная взаимосвязь между содержанием $C_{\text{орг}}$ и $C_{\text{н}}$ ($r = -0.983$, $p < 0.000$, $n = 9$ [6]), характеризующая почвы Полярного Урала (хребет Большой Пайпудынский) (рис. 1).

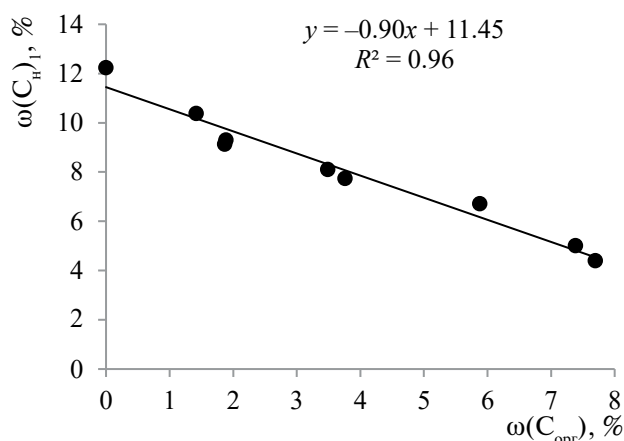


Рис. 1. Взаимосвязь содержания углерода органических и неорганических соединений ($\omega(C_{\text{орг}})$ и $\omega(C_{\text{н}})_1$) в горно-тундровых карбонатных почвах Полярного Урала. Составлено по [6]. Здесь и далее $\omega(C_{\text{н}})_1$ измерена волюмометрическим методом.

В источниках литературы информация о взаимосвязи содержания разных форм углерода противоречива. Встречаются упоминания как о положительной и отрицательной (менее тесной) корреляции, так и об отсутствии таковой. Это определяется свойствами и генезисом почвы, источниками происхождения органических и неорганических соединений, климатическими условиями, методами землепользования и управления [51, 65, 107]. Уникальность примера почв хребта Большой Пайпудынский связана с тем, что почвы сформированы на однородных по составу элювиально-делювиальных отложениях карбонатных пород, массовая доля (ω) CaCO_3 которых достигает 100% (соответственно $\omega(C_{\text{н}}) = 12\%$).

Круговорот углерода органических и неорганических соединений реагирует на изменение климата и участвует в его регулировании. Карбонаты считаются надежным палеоэкологическим индикатором и используются для региональных палеоклиматических исследований [108, 112]. Система $C_{\text{н}}$ почвы является одним из крупнейших поглотителей атмосферного CO_2 [24, 44, 59, 110, 111]. С другой стороны, накоплены обширные сведения о латеральном выносе растворенного углерода карбонатов. При этом масштабы водного экспорта $C_{\text{н}}$ в виде H_2CO_3 , HCO_3^- и CO_3^{2-} могут в несколько раз превышать уровень его стабилизации [43, 66, 77].

Таким образом, в эпоху глобальных изменений становится все более актуальной оценка запасов обеих форм углерода почв в составе общего пула элемента [27, 98]. Анализ работ по данной тематике выявил непропорционально большее количество исследований, посвященных методам

измерений $C_{\text{орг}}$ в бескарбонатных почвах. Существенно меньшее внимание уделено сравнению подходов измерения содержания $C_{\text{орг}}$ в присутствии карбонатов [34, 87]. Вместе с тем подобные исследования необходимы для интеграции планетарных данных с целью мониторинга современного состояния углерода почв и прогноза его изменений под действием природных и антропогенных факторов [72, 86]. Отсутствие сопоставимых данных является одной из причин низкой точности глобальных карт запасов углерода органических соединений почв, включая почвы, содержащие карбонаты [40].

На решение вопросов стандартизации и унификации методов измерений показателей почв направлена работа Глобальной сети почвенных лабораторий (ГЛОСОЛАН), созданной в рамках работы Глобального почвенного партнерства Продовольственной и сельскохозяйственной организации Объединенных Наций (ФАО). За пять лет усилиями ученых мира разработано и представлено в открытом доступе более 20 протоколов гармонизированных методов измерений параметров почв (<https://www.fao.org/global-soil-partnership/glosolan/>). Работа в этом направлении продолжается.

Цель настоящего исследования – провести критический анализ методов измерений содержания углерода органических соединений в карбонатных почвах, включающий рассмотрение преимуществ и недостатков методов измерений углерода карбонатов.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ТОЧНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА В ПОЧВЕ

В мировой практике измерение содержания углерода органических и неорганических соединений почв выполняют различными методами. При выборе методики исследований учитывают особенности химических свойств исследуемой почвы, необходимую точность результатов измерений, экспрессность, стоимость анализа, экологичность (безопасность для инженера и окружающей среды), а также возможность в одной пробе почвы измерять и другие показатели (например, N, S, O, H).

Все методы измерений содержания $C_{\text{орг}}$ базируются на его окислении до оксида углерода (IV). Существуют методы сжигания органических соединений (“сухой” способ), основанные на измерении количества CO_2 , и методы окисления $C_{\text{орг}}$ в растворах (“мокрой” способ). Последние предполагают оценку количества окислителя, пошедшего на перевод $C_{\text{орг}}$ в CO_2 , или количества восстановленной формы используемого окислителя, образовавшейся в процессе реакции окисления–восстановления [3].

Неравномерная оснащённость химических лабораторий ограничивает сравнение результатов измерений содержания $C_{\text{орг}}$, полученных альтернативными методами. Проблемы проведения долгосрочного мониторинга отдельных территорий вызывает также смена/развитие аналитических методов исследований [49, 50]. Однако использование различных способов – далеко не единственная причина расхождения результатов измерений [67].

Серьезные трудности при интерпретации временных рядов динамики углерода почв порождает вольная трактовка прописей методов, возникающая в связи с отсутствием детального описания всех процедур. Источниками несовместимости результатов исследований почв, полученных по одной методике, могут быть также другие факторы. Приведем примеры некоторых из них:

1) изменения в схеме полевого отбора проб почвы [69], а также естественная неоднородность условий формирования почв [23, 74];

2) разная пробоподготовка почв – качество удаления неразложившихся растительных остатков [35, 45, 106], выбор размера частиц (диаметр ячеек сита), недостаточная однородность проб [36, 40];

3) выбор массы исследуемой пробы почвы, определяющей точность результата измерений (“труба Хорвица” – увеличение погрешности результата измерений по мере снижения концентрации вещества в анализируемой пробе) [104];

4) смена операторов в лаборатории [49, 50];

5) продолжительность и условия хранения почвы. Данный фактор заслуживает большего внимания в будущих исследованиях [16]. Изменения состава проб при хранении могут быть связаны с микробиологической активностью. В соответствии с работой [19], повторный анализ почв, хранившихся около 30 лет в закрытых стеклянных емкостях, не обнаружил изменения общего содержания углерода. Напротив, группой исследователей [32, 103] подтверждено снижение содержания углерода в связи с непрерывным выделением CO_2 .

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА В ПОЧВАХ

Высокотемпературное каталитическое окисление (ВКО) углерода на анализаторах. Метод измерений содержания общего углерода ($C_{\text{общ}}$) в почве на анализаторе (сжигание органических соединений и разложение карбонатов при температуре более 1000°C) признан золотым стандартом [26, 31, 36].

Данный метод имеет ряд преимуществ перед другими способами исследований углерода в почве, например:

1) гарантирует полное окисление углерода органических соединений и разложение неорганических;

2) является селективным, так как интенсивность аналитического сигнала (площадь пика CO_2 на хроматограмме) не зависит от присутствия других компонентов почвы;

3) позволяет исследовать широкий диапазон массовой доли углерода – от 0.1 до 100%;

4) доступны стандартные образцы для градуировки анализатора, так как используют как индивидуальные органические соединения, так и государственные (ГСО) и отраслевые (ОСО) стандартные пробы почв, растительных материалов и других твердых объектов;

5) экспресность метода позволяет в автоматическом режиме исследовать партию проб почв, помещенных в пробоотборный диск (до 100 шт.);

6) высокая точность результатов измерений, зависящая от содержания углерода в почве. Относительные погрешности (δ) измерений содержания ω ($C_{\text{общ}}$) составляют $\pm\delta = 23, 15, 10$ и 3.5% для диапазонов содержания $\omega(C_{\text{общ}}) = (0.1-2); (2-5)$ и $(5-30)$ и свыше 30% соответственно¹.

В связи с этим метод оценки содержания общего углерода почв на анализаторе часто используют как референтный, при сравнительных исследованиях результатов измерений массовой доли углерода, полученных разными методами [86].

Недостатком данного способа является то, что для большинства анализаторов не отработаны условия отдельного измерения содержания $C_{\text{орг}}$ и $C_{\text{н}}$. Поэтому, при исследовании карбонатных почв, необходима дополнительная оценка содержания углерода карбонат-ионов. В этом случае понижается точность измерений $\omega(C_{\text{орг}})$, так как квадратично суммируются погрешности двух методов:

$$\omega(C_{\text{орг}}) = \omega(C_{\text{общ}}) - \omega(C_{\text{н}}),$$

$$\delta(\omega(C_{\text{орг}})) = \frac{100\sqrt{\Delta^2(\omega(C_{\text{общ}})) + \Delta^2(\omega(C_{\text{н}}))}}{\omega(C_{\text{общ}}) - \omega(C_{\text{н}})}, \quad (1)$$

где δ – относительная погрешность измерений массовой доли $C_{\text{орг}}$,

Δ – абсолютная погрешность измерений массовой доли $C_{\text{орг}}$.

¹ Ванчикова Е.В., Кондратёнок Б.М., Туманова Е.А. Методика измерений №88-17641-004-2016 (ФР.1.31.2016.23502). Почвы, грунты, донные отложения, торф и продукты его переработки, твердые материалы растительного, животного, природного и производственного происхождения, химические соединения. Методика измерений массовой доли азота, углерода, органического вещества на элементном анализаторе EA 1110 (CHNS-O). ИБ Коми НЦ УрО РАН: Сыктывкар, 2016. 29 с.

Следует отметить, что в этом случае относительная погрешность показателя, рассчитанного по разности двух значений, значимо зависит от соотношения уменьшаемого и вычитаемого. Ниже приведены два способа решения этой проблемы: предварительное удаление карбонатов из образца почвы и измерение содержания углерода неорганических соединений волюмометрическим методом (ВММ) на кальциметре.

Реализация поставленной задачи высокотемпературным каталитическим окислением углерода на анализаторе в присутствии карбонатов предполагает приобретение трех средств измерений – анализатора, кальциметра (либо муфельной печи), аналитических весов. В сумме со стоимостью расходных материалов, обслуживания, поверки и ремонта метод ВКО углерода на анализаторах может оказаться достаточно дорогим и финансово недоступным для многих лабораторий [61].

В практическом почвоведении активно используются аналоги анализаторов. Так, согласно данным [2], коллективом Почвенного института им. В.В. Докучаева в начале 80-х годов прошлого столетия для анализа общего углерода почв был испытан экспресс-анализатор АН-7529 (Гомель). При значительном удешевлении (не менее чем в 10 раз) стоимости анализа почв на данной установке по сравнению с CNS-анализаторами прибор лишен возможности одновременного нахождения содержания иных элементов. Кроме того, верхний предел измерения $\omega(C_{орг})$ ограничивается 10%. Проблема дополнительного определения C_n в этом подходе решена путем замера CO_2 , образовавшегося при обработке второй навески почвы раствором $HClO_4$, кулонометрическим титрованием.

Удаление карбонатов из образца почвы. Для исследований почвы на анализаторе к навеске (1.5–20 мг, в зависимости от содержания $C_{орг}$) добавляют по каплям избыток раствора хлороводородной кислоты до прекращения выделения газа (CO_2). Анализ выполняют в серебряных контейнерах. При необходимости оценки $\omega(C_n)$ в почве, исследуют две навески, измеряя в исходной пробе содержание общего углерода и $C_{орг}$ после удаления карбонат-анионов.

Подобный прием удаления карбонатов из образца почвы применяют и для других методов [11, 34, 63, 83]. Для разложения карбонатов используют разные кислоты – HCl , H_2SO_3 , H_3PO_4 [22]. Однако предварительное обескарбонирование почвы трудоемко, а также может приводить к потере части $C_{орг}$ из-за кислотной экстракции при удалении избытка раствора кислоты декантацией [10, 84]. В целях минимизации потери органоминеральных коллоидных частиц есть рекомендация проводить центрифугирование [22]. Другой метод подкисления включает фумигацию парами кислоты образца почвы, помещенного в капсулу [34, 52].

Метод подкисления *in situ* предполагает обработку проб почв раствором кислоты с последующей их сушкой во избежание потери кислоторастворимых компонентов. Методы подкисления на месте позволяют избежать потери растворимого в кислоте $C_{орг}$, поскольку повторное взвешивание обработанных кислотой образцов не требуется [95].

Ацидиметрия, основанная на обратном титровании оставшейся кислоты после реакции с образцом, является еще одним возможным подходом [71].

Гравиметрическое измерение потери массы почвы при выделении CO_2 также было предложено как более быстрое, недорогое и точное измерение содержания углерода карбонатов [47, 78]. Так как при обработке почвы раствором кислоты при устранении ее избытка удаляются все кислоторастворимые соединения, а при использовании минимального количества кислоты карбонат-анионы заменяются на анионы используемой кислоты, то природа соединений при оценке убыли массы почвы неопределенна.

Если учитывать то, что все подходы основаны на взаимодействии карбонатов почвы с кислотой, то ограничения включают различную продолжительность реакции для разных типов карбонатов, зависящую от их реакционной способности. Кроме того, эти методы часто недостаточно точны при низком содержании карбонатов [71].

Волюмометрический метод измерений содержания углерода неорганических соединений с использованием кальциметра. Метод предполагает разложение присутствующих в почве карбонатов раствором хлороводородной кислоты. По мере выделения CO_2 в реакционной емкости, соединенной с бюреткой, возрастает давление, и вода в бюретке поднимается. Изменение уровня воды является мерой количества CO_2 . Калибровку кальциметра проводят по навескам карбоната кальция. Хорошо зарекомендовал себя в работе кальциметр компании Eijkelkamp (Нидерланды)², с помощью которого можно одновременно измерять содержание карбонатов в пяти образцах [6]. Использование кальциметра не трудоемко. Если учитывать то, что результат измерений относят к содержанию $CaCO_3$, то и использовать кальциметр предпочтительно для почв, в которых в составе карбонатов доминирует $CaCO_3$. Однако проблемы при исследовании почв, содержащих $MgCO_3$ и Na_2CO_3 , можно решить, выражая результат измерений в виде массовой доли C_n . Следует отметить, что мешающее действие могут оказывать соединения, взаимодействующие с раствором HCl с выделением газообразных продуктов (SO_2 , H_2S и др.).

² ISO 10693:1995. Soil quality – Determination of carbonate content – Volumetric method. 1995. P. 9.

Относительная погрешность измерений массовой доли карбоната кальция и, соответственно, C_H для диапазонов $w(\text{CaCO}_3) = 0.5\text{--}5\%$ и $w(C_H) = 0.06\text{--}0.6\%$ составляет $d = 20\%$; $w(\text{CaCO}_3) = 5\text{--}15\%$ и $w(C_H) = 0.6\text{--}1.8\%$ — $d = 15\%$, $w(\text{CaCO}_3) > 15\%$ и $w(C_H) > 1.8\%$ — $d = 10\%$.

Как было показано выше (формула (1)), оценка $w(C_{\text{орг}})$ по разности результатов измерений содержания $C_{\text{общ}}$ и C_H приводит к повышению относительной погрешности $C_{\text{орг}}$. В качестве примера приведены (табл. 1) теоретические (рассчитанные по погрешностям методик) значения относительной погрешности измерений $w(C_{\text{орг}})$ в карбонат-

ных почвах [87]. Погрешность зависит от доли

C_H в общем содержании углерода ($\frac{\omega(C_H)}{\omega(C_{\text{общ}})}$).

При $\frac{\omega(C_H)}{\omega(C_{\text{общ}})} < 40\%$ погрешность измерения $C_{\text{орг}}$

не превышает 20%. В свою очередь почвам, в кото-

рых преобладают карбонаты ($\frac{\omega(C_H)}{\omega(C_{\text{общ}})} = 80\text{--}90\%$),

характерна погрешность 70–290% (пробы почв 18–23, табл. 1).

Дихроматометрический метод (модификации Тюрина и Уолкли–Блэка). Недостатки метода сводятся к трудоемкости, необходимости постоянного присутствия оператора и связаны с загрязнением окружающей среды [98].

Ограничениями метода являются присутствие в почвах Cl^- , Mn^{2+} и Fe^{2+} , наличие трудноокисляемых компонентов, таких как пирогенный С, а также неопределенность условно принятой нулевой степени окисления углерода органических соединений в реакции с дихроматом калия [38, 39].

Однако, несмотря на очевидные сложности и ограничения, дихроматометрический метод, реализуемый в двух наиболее распространенных в мировом почвоведении вариантах — методах Тюрина и Уолкли–Блэка, до настоящего времени активно используется в практическом почвоведении. Нормативный документ³ предполагает измерение массовой доли углерода органических соединений или органического вещества (**ОВ**) методом их окисления дихромат-анионами, в диапазоне $w(C_{\text{орг}}) = 0.17\text{--}8.7\%$ ($w(\text{ОВ}) = 0.3\text{--}15\%$).

³ Ванчикова Е.В., Кондратёнок Б.М., Туманова Е.А. Методика измерений №88-17641-004-2016 (ФР.1.31.2016.23502). Почвы, грунты, донные отложения, торф и продукты его переработки, твердые материалы растительного, животного, природного и производственного происхождения, химические соединения. Методика измерений массовой доли азота, углерода, органического вещества на элементном анализаторе EA 1110 (CHNS-O). Сыктывкар: ИБ Коми НЦ УрО РАН, 2016. 29 с.

При точности измерений 20% учет неокисляемого дихроматом калия $C_{\text{орг}}$ в бескарбонатных почвах, согласно этому документу, осуществляется путем введения поправочных коэффициентов — 1.15 и 1.3³ (метод Тюрина и Уолкли–Блэка соответственно). Несовпадение поправочных коэффициентов для двух вариантов “мокрого” метода, на наш взгляд, связано с большим диспергированием твердой фазы почвы и продолжительностью нагревания системы. Последние факторы приводят к большей эффективности окисления органического углерода по методу Тюрина по сравнению с методом Уолкли–Блэка [4, 86].

И хотя ряд авторов рекомендуют использовать единый поправочный коэффициент для метода Уолкли–Блэка [49, 50, 61], есть значительное количество оппонентов, отрицающих универсальность этого показателя. В многочисленных литературных источниках можно встретить иные значения поправочных коэффициентов от 1.2 до 1.85 [68, 75, 83, 86]. По мнению [25, 33, 49, 55, 61], значение поправочного коэффициента зависит от типа почвы, диапазона значений $C_{\text{орг}}$ и ее гранулометрического состава. Низкое восстановление углерода может быть связано с локальными факторами, такими как значительный уровень обугленного органического вещества после пожаров [91]. Кроме того, есть мнение, что значения коэффициентов в некоторых выборках могут различаться в зависимости от климатических условий года. По мнению [77], лучшая стратегия повышения качества данных — поиск поправочных коэффициентов для конкретного участка и года. Однако подобное решение требует значительных дополнительных финансовых и человеческих ресурсов.

Относительно влияния карбонатов на результаты измерений $\omega(C_{\text{орг}})$ в почвах дихроматометрическим методом в литературе можно встретить различные мнения. В работе [10] находят присутствие карбонатов ограничением использования данного метода. Согласно [1], карбонаты щелочеземельных металлов реагируют с хромовой смесью, нейтрализуя кислоту, как правило, не мешают измерению органического углерода. Действующий ГОСТ⁴ не содержит упоминаний о специфике работы с карбонатными почвами. Пропись метода Уолкли–Блэка подразумевает ограничение на анализ почв, содержащих значительное количество карбонизированных материалов [37]. При этом предельно допустимая массовая доля CaCO_3 в почвах, пригодных для анализа, в руководящем документе не указана.

Есть упоминание о высокой изменчивости измерений содержания углерода органических соединений в случае значительного превышения

⁴ ГОСТ 26213-91 Почвы. Методы определения органического вещества. М.: Издательство стандартов, 1992. 10 с.

Таблица 1. Расчетные значения относительной погрешности (δ) измерения массовой доли (ω) углерода органических соединений в карбонатных почвах. Составлено по [87]

№ почвы	$C_{\text{общ}}$		$C_{\text{н}}$		$C_{\text{орг}}$		$\delta(\omega(C_{\text{орг}}))$	$\frac{\omega(C_{\text{н}})}{\omega(C_{\text{общ}})}$
	ω	$\pm\Delta$	ω	$\pm\Delta$	ω	$\pm\Delta$		
	%							
$\frac{\omega(C_{\text{н}})}{\omega(C_{\text{общ}})} \leq 0.4$								
1	13.6	1.4	0.8	0.1	12.8	1.4	11	0.06
2	6.3	0.6	0.6	0.1	5.7	0.6	11	0.1
3	6.7	0.7	1.1	0.2	5.6	0.7	12	0.16
4	4.4	0.7	0.9	0.1	3.5	0.7	19	0.2
5	2.7	0.4	0.6	0.1	2.1	0.4	20	0.22
6	6.3	0.6	1.6	0.2	4.7	0.7	14	0.25
7	6.1	0.6	1.6	0.2	4.5	0.7	15	0.26
8	5.7	0.6	1.6	0.2	4.1	0.6	15	0.28
9	23.6	2.4	7	0.7	16.6	2.5	15	0.3
10	12.1	1.2	4.4	0.4	7.7	1.3	17	0.36
11	12.4	1.2	5	0.5	7.4	1.3	18	0.4
$\frac{\omega(C_{\text{н}})}{\omega(C_{\text{общ}})} > 0.4$								
12	1.6	0.4	0.7	0.1	0.9	0.4	43	0.44
13	1.6	0.4	0.8	0.1	0.8	0.4	48	0.5
14	1.2	0.3	0.6	0.1	0.6	0.3	50	0.51
15	12.6	1.3	6.7	0.7	5.9	1.4	24	0.53
16	0.9	0.2	0.6	0.1	0.3	0.2	80	0.67
17	11.5	1.2	7.7	0.8	3.8	1.4	36	0.67
18	0.9	0.2	0.7	0.1	0.2	0.2	116	0.76
19	11.4	1.1	9.3	0.9	2.1	1.5	70	0.82
20	11	1.1	9.1	0.9	1.9	1.4	75	0.83
21	1.1	0.3	1	0.2	0.1	0.3	290	0.88
22	11.8	1.2	10.4	1.0	1.4	1.6	112	0.88
23	6.7	0.7	6.1	0.6	0.6	0.9	151	0.91

* Расчет $\omega(C_{\text{орг}})$ проводили по разности $\omega(C_{\text{общ}})$ и $\omega(C_{\text{н}})$, измеренных высокотемпературным окислением и волюмометрическим методом соответственно.

содержания неорганического углерода над органическим из-за сложности разрушения карбонатов [68]. Однако представлены экспериментально полученные аргументы в пользу того, что карбонаты не влияют на измерение $\omega(C_{\text{орг}})$ дихроматометрическим методом, включая почвы с высоким содержанием CaCO_3 [87]. Это свидетельствует о том, что пределы измерения и погрешность, приписанные к модификации метода Тюрина и методу Уолкли–Блэка³, применимы и к карбонатным почвам.

Первым доказательством является сравнение $\omega(C_{\text{орг}})$ в бескарбонатных стандартных пробах почв (ГСО 10413-2014; ОСО 11201; ОСО 21401; ОСО

29106, Россия) и в смесях этих проб почв с CaCO_3 . Трехкратное превышение количества углерода в составе карбонатов над органическим углеродом не влияет на результат измерений массовой доли $C_{\text{орг}}$ методами Тюрина и Уолкли–Блэка [87]. Возможно, данный факт связан со спецификой строения карбонатных пород.

Вторым аргументом выступают результаты сравнения $\omega(C_{\text{орг}})$ в почвах, содержащих карбонаты – исходных и лишенных карбонатов достаточным количеством раствора серной кислоты. Измерения $\omega(C_{\text{орг}})$ выполняли методами Тюрина и Уолкли–Блэка, в качестве референтного

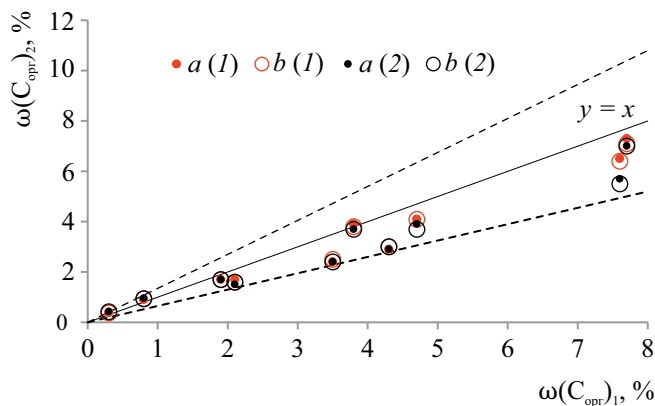


Рис. 2. Взаимосвязь содержания углерода органических соединений $\omega(C_{\text{орг}})_2$, измеренного методами Уолкли–Блэка (1) и Тюрина (2), и опорного значения $\omega(C_{\text{орг}})_1 = \omega(C_{\text{общ}}) - \omega(C_{\text{н}})_1$ в исходных образцах почв (а) и в образцах, лишенных карбонатов (б). Пунктирными линиями отмечены границы относительной погрешности $\delta = \pm 35\%$. Здесь и далее $\omega(C_{\text{общ}})$ измерена методом высокотемпературного каталитического окисления.

(опорного) значения $\omega(C_{\text{орг}})$ выбрали разность результатов измерений $\omega(C_{\text{общ}})$ (ВКО на анализаторе) и $\omega(C_{\text{н}})$ карбонатов (ВММ на кальциметре) (рис. 2). Из рисунка следует: все результаты измерений $\omega(C_{\text{орг}})$ методами Тюрина и Уолли–Блэка в исходных и обескарбонированных пробах почв не отклоняются от реперных значений более, чем на 35%. Расхождение результатов измерений одной пробы исходной и после удаления карбонатов как методом Тюрина, так и Уолкли–Блэка не превышает 7%.

В настоящее время в мировой практике почвоведения все большее внимание уделяется контролю качества измерений – как внешнему (межлабораторные сличительные испытания, или “кольцевые тесты”), так и внутреннему [https://www.fao.org/global-soil-partnership/glosolan/]. Последний, как известно, может осуществляться с использованием либо альтернативного (опорного) метода, либо с помощью стандартных образцов. Диапазон измеренных дихроматометрически, аттестованных значений $C_{\text{орг}}$ стандартных образцов почв составляет $\omega(C_{\text{орг}}) = 0.2\text{--}9\%$. ГСО и ОСО на более высокие значения $C_{\text{орг}}$ данного метода отсутствуют. В этой связи оценку качества дихроматометрического измерения $C_{\text{орг}}$ карбонатных почв для широкого диапазона значений выполнили с помощью другого подхода (ВКО в совокупности с ВММ) [87], увеличив верхний предел измеряемого показателя с $\omega(C_{\text{орг}}) = 8.7\%$ ($\omega(\text{ОВ}) = 15\%$)³ до $\omega(C_{\text{орг}}) = 46\%$ ($\omega(\text{ОВ}) = 79\%$). Весь массив результатов $\omega(C_{\text{орг}})$ разбили на два поддиапазона: 0.17–10% (99 проб, из них 18 – карбонатные) и 10–46% (54 пробы,

4 из них – карбонатные) (рис. 3). Содержание углерода неорганических соединений в почвах соответствует интервалу 0.3–10%.

В первом поддиапазоне для проб с $\omega(C_{\text{орг}}) \leq 2\%$ относительное отклонение результатов измерения $C_{\text{орг}}$ карбонатных почв по методу Уолкли–Блэка от разности массовой доли $C_{\text{общ}}$ и $C_{\text{н}}$ составляет более 25% (рис. 4а). Таким образом, погрешность опорного метода превышает нормированную погрешность измерения дихроматометрического измерения, равную 20%³, что неприемлемо. В этой связи проведение оценки качества результатов измерения $\omega(C_{\text{орг}})$ в карбонатных почвах по методу Уолкли–Блэка³ с использованием двух средств измерений (анализатор и кальциметр) возможно только при $\omega(C_{\text{орг}}) > 2\%$. Данный экспериментальный вывод подтверждает и уточняет расчёт теоретических относительных погрешностей (с учетом погрешностей всех методик) – контроль качества измерений возможен для проб, в которых

нижний предел $\omega(C_{\text{орг}})$ составляет 2% и $\frac{\omega(C_{\text{н}})}{\omega(C_{\text{общ}})}$

не превышает 30%. На рис. 6 эта область значений

выделена фигурными скобками. Следовательно, для карбонатных почв с $\omega(C_{\text{орг}}) = 0.17\text{--}2\%$ оценку качества дихроматометрических измерений допустимо проводить только с использованием стандартных образцов, аттестованных по этому методу. Однако в многолетней практике работы аналитической лаборатории подобные ГСО не встречались.

Для почв, не содержащих карбонаты, и карбонатных с $\omega(C_{\text{орг}}) > 2\%$, включая почвы второго поддиапазона с $\omega(C_{\text{орг}}) > 10\%$, в основном (93 из 99 случаев) отклонение не превышает 20% (рис. 4б). Более того, исследование почв с $\omega(C_{\text{орг}}) > 10\%$ показало высокую корреляцию измеряемого показателя ($r > 0.9$, $p < 0.000$, $n = 54$) с опорным значением (разница ВКО и ВММ). Следовательно, перспективно провести дополнительное метрологическое исследование органогенных горизонтов почв с целью аттестации методов Тюрина и Уолкли–Блэка для оценки содержания $C_{\text{орг}}$ в почвах при $\omega(C_{\text{орг}}) > 8.7\%$ ($\omega(\text{ОВ}) > 15\%$).

Необходимо отметить, что при содержании $C_{\text{орг}}$ более 2% большинство значений по методу Уолкли–Блэка завышены по сравнению с опорным (рис. 5б). Коэффициенты, учитывающие неполное окисление углерода органических соединений дихромат-ионами в условиях метода Уолкли–Блэка, равны в среднем не 1.3, а 1.24. Еще большая доля органических соединений окисляется дихромат-ионами в диапазоне $\omega(C_{\text{орг}}) = 10\text{--}46\%$ (рис. 3, отклонение от линии $y = x$). В этом случае поправочный коэффициент снижается с 1.3 до 1.15. Это дополнительно подтверждает непостоянство значения поправочного коэффициента, зависящего от природы

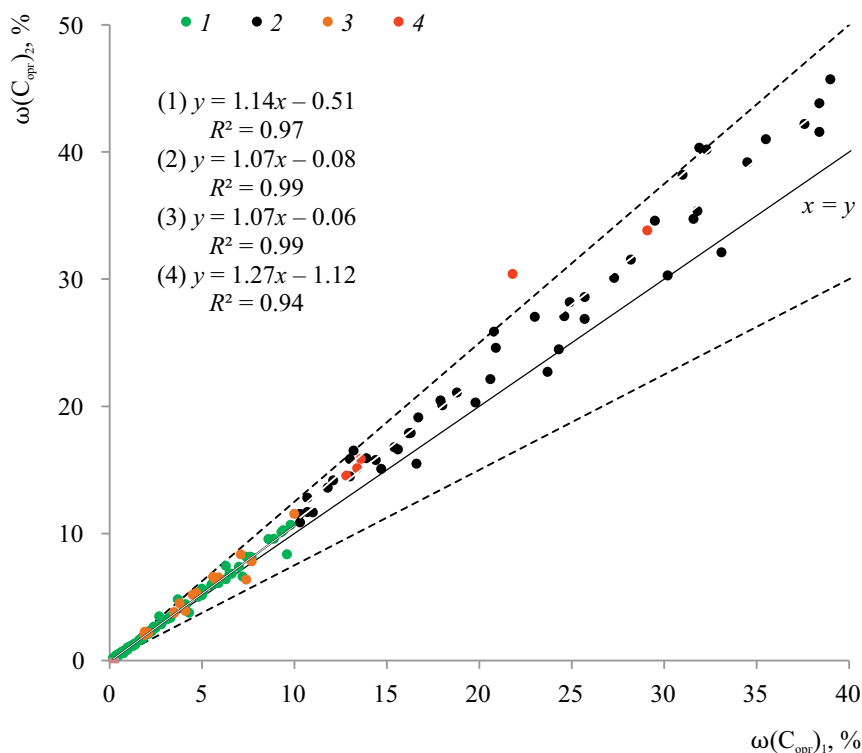


Рис. 3. Взаимосвязь содержания углерода органических соединений $\omega(C_{\text{орг}})_2$, измеренного методом Уолкли–Блэка, и опорного значения $\omega(C_{\text{орг}})_1 = \omega(C_{\text{общ}}) - \omega(C_{\text{н}})_1$: бескарбонатные почвы с $\omega(C_{\text{орг}})_1 = 0.17\text{--}10\%$ (1) и $10\text{--}46\%$ (2), карбонатные почвы с $\omega(C_{\text{орг}})_1 = 2\text{--}10\%$ (3) и $10\text{--}46\%$ (4). Пунктирными линиями отмечены границы относительной погрешности $\delta = \pm 25\%$.

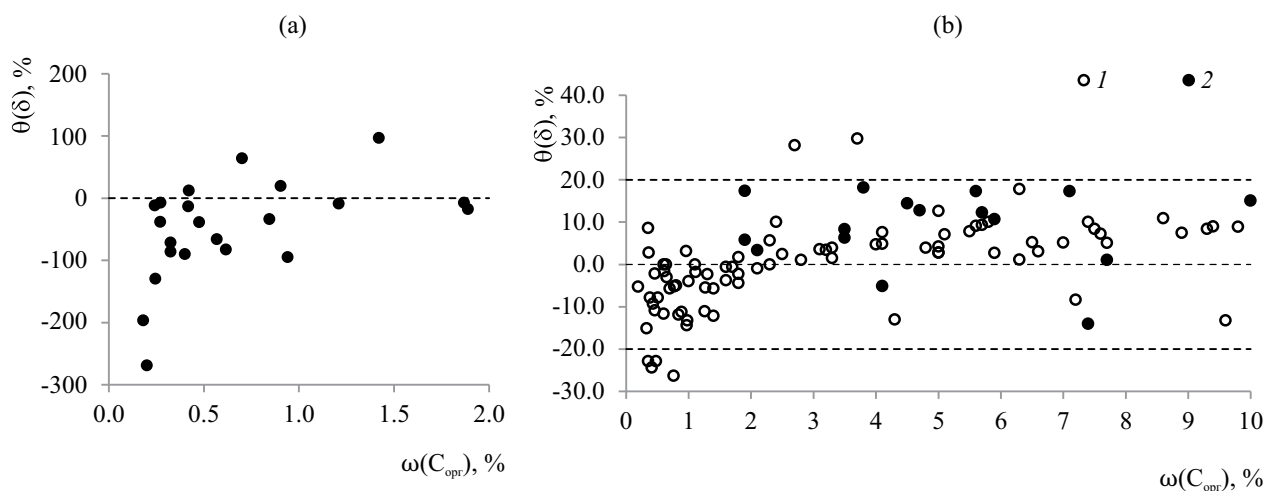


Рис. 4. Относительное отклонение $\theta(\delta)$ измерения $\omega(C_{\text{орг}})$ методом Уолкли–Блэка от опорного $\omega(C_{\text{орг}}) = \omega(C_{\text{общ}}) - \omega(C_{\text{н}})_1$: в карбонатных почвах с $\omega(C_{\text{орг}}) < 2\%$ (а) и $\omega(C_{\text{орг}}) > 2\%$ (б), а также в бескарбонатных почвах (2б).

органических соединений почвы, а следовательно, типа почвы, условий формирования органического вещества, диапазона значений $\omega(C_{\text{орг}})$ в пробе и т.д.

Дополнительно отметим, что для результатов оценки $\omega(C_{\text{орг}})_2$, полученных методом Уолкли–Блэка

(рис. 4) в карбонатных почвах, абсолютное отклонение обусловлено погрешностью трех методов: $\theta(\Delta) = (\omega(C_{\text{общ}}) - \omega(C_{\text{н}}) - \omega(C_{\text{орг}})_2)$. Поэтому при низком содержании $C_{\text{орг}}$, относительное отклонение $\theta(\delta)$ оказалось таким высоким (рис. 4а).

Гравиметрический метод (измерение потери массы почвы при прокаливании). Гравиметрический метод считается экономичным, экологически безопасным, быстрым, простым и относительно недорогим способом оценки содержания обеих форм углерода [15, 100, 105, 108]. Использование метода требует обычное для большинства лабораторий оборудование – аналитические весы, сушильный шкаф, муфельную печь и фарфоровые тигли. В основе метода лежит прокалывание почвы при высокой температуре в течение определенного промежутка времени. Этот метод в основном используют для измерений массовой доли органического вещества в почвах при его содержании более 15% (очес, подстилки, торф и др.) [1], а также для пересчета результатов элементного анализа на прокаленную почву.

Соблюдение температурного режима – важнейшее требование, особенно при измерении $\omega(C_{\text{орг}})$ в карбонатных почвах. В литературе и нормативных документах нет единообразия рекомендуемых условий нагревания. Считают, что оптимальная температура, с одной стороны, определяется полнотой удаления органического вещества ($T = 500\text{--}600^\circ\text{C}$), с другой стороны, – сведением к минимуму потери массы, вызванной разложением карбонатов ($T = 750\text{--}850^\circ\text{C}$). В некоторых руководствах рекомендована $T = 450^\circ\text{C}$ [42] или 500°C [63]. Вместе с тем только при $T = 550^\circ\text{C}$ достигается полнота разложения органических соединений почвы [54]. Препятствием для точности измерений $\omega(C_{\text{орг}})$ может быть наличие в почвах карбонатов Cu, Fe, Mn, Mg, а также сложных карбонатов, которые разлагаются при температурах $T = 380\text{--}600^\circ\text{C}$ [53, 73, 101].

Поскольку данным методом непосредственно измеряют потерю массы почвы при нагревании (считают, что при заданной температуре сгорают все органические соединения), то для расчета $\omega(C_{\text{орг}})$ необходимо знать долю $C_{\text{орг}}$ в удаляемых соединениях (рис. 5). Согласно обзору [75], общепринятое значение доли $C_{\text{орг}}$ в условно называемом

органическом веществе $\frac{\omega(C_{\text{орг}})}{\omega(\text{ОВ})} = 0.58$ (1/1.724)

не является универсальным [63]. В литературных источниках разные его значения можно объединить в диапазон 0.4–0.71 [56, 75, 81, 87]. Непостоянство измеренного значения отношения

$\frac{\omega(C_{\text{орг}})}{\omega(\text{ОВ})}$

связано с различной природой органических соединений в почвах.

В работе [87] 153 пробы почв исследовали и гравиметрическим методом. В диапазоне $\omega(C_{\text{орг}})$ от 0.2 до 5% результаты измерений содержания органических соединений этим методом завышены от 85

до 18% соответственно. Следовательно, нижний предел измерений $\omega(C_{\text{орг}})$ составляет 5% (далее пробы, в которых $\omega(C_{\text{орг}}) \leq 5\%$, не рассматривали). Сравнение результатов измерений $\omega(C_{\text{орг}})$ разными методами с количеством органического вещества, найденного по потере массы почвы при прокаливании (72 пробы почв не содержат карбонаты и 16 – карбонатные, рис. 6-1), позволило оценить $\omega(C_{\text{орг}})$ в органических соединениях, удаляемых из почвы при нагревании до $T = 550^\circ\text{C}$. Это значение составило от 0.43 до 0.48 (опорное значение $\omega(C_{\text{орг}}) = \omega(C_{\text{общ}}) - \omega(C_{\text{н}})$, метод сравнения – метод Уолкли–Блэка).

При нагревании почв помимо разложения органических соединений протекают и другие процессы. В большей степени этот фактор зависит от минералогического состава почв, содержания глинистой и коллоидной фракций. Например, удаление химически связанной воды. Кристаллогидраты при нагревании ($T = 105\text{--}550^\circ\text{C}$) теряют воду [100]. В этом же диапазоне температур разлагаются карбонаты с более высокой летучестью [20]: азурит, малахит, сидерит, родохрозит ($T = 380\text{--}500^\circ\text{C}$), гидрокарбонат натрия ($T = 60\text{--}200^\circ\text{C}$) [20, 53, 101], магнезит и доломит ($T = 600\text{--}800^\circ\text{C}$) [73]. При $T = 500^\circ\text{C}$ начинает разлагаться карбонат магния. Газообразные продукты при высоких температурах могут выделять гипсовые и сульфидные минералы [21, 82, 100]. Таким образом, присутствие в почвах карбонатов Cu, Fe, Mn, Mg, Na, а также комплексных карбонатов может исказить результаты измерений $\omega(C_{\text{орг}})$.

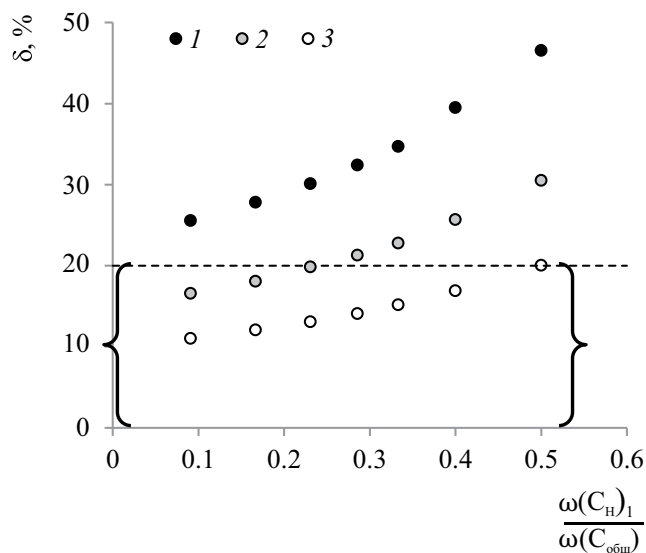


Рис. 5. Расчетные значения относительной погрешности (δ) измерений $\omega(C_{\text{орг}})=1\%$ (1), 2% (2) и 5% (3), в карбонатных почвах двумя методами в зависимости от доли

$\frac{\omega(C_{\text{н}})_1}{\omega(C_{\text{общ}})}$.

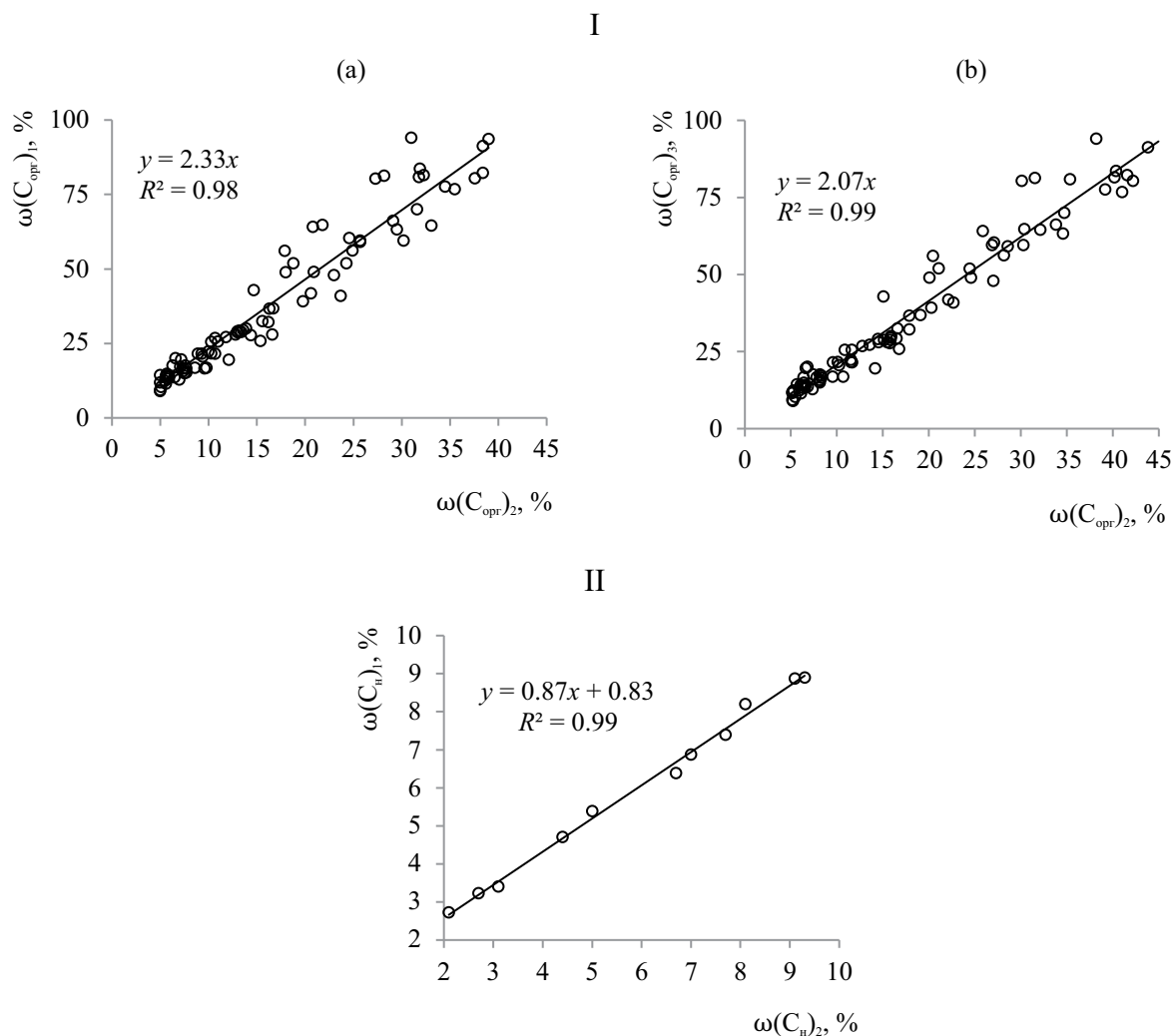


Рис. 6. Взаимосвязи массовых долей углерода органических (Ia, Ib) и неорганических (II) соединений, измеренных разными методами: расчетный метод (высокотемпературное каталитическое окисление в совокупности с волюмометрическим методом) – $\omega(C_{\text{опр}})_1 = \omega(C_{\text{общ}}) - \omega(C_{\text{н}})_1$, метод Уолкли–Блэка – $\omega(C_{\text{опр}})_3$, гравиметрический метод – $\omega(C_{\text{опр}})_2$ и $\omega(C_{\text{н}})_2$, волюмометрический метод – $\omega(C_{\text{н}})_1$.

Гравиметрическим методом, последовательно нагревая навеску пробы почвы сначала при $T = 550^\circ\text{C}$, затем при $T \geq 800^\circ\text{C}$, можно оценить и $\omega(C_{\text{н}})$, условно считая, что при температуре $T \geq 800^\circ\text{C}$ удаляется только газообразный продукт разложения карбонатов – CO_2 . Однако, с одной стороны, при $T \geq 800^\circ\text{C}$ разлагаются и галогениды, с другой – карбонат натрия полностью разлагается только при температуре $T = 1000^\circ\text{C}$ [57, 75, 92]. В этой связи предложенная температура в $T = 925^\circ\text{C}$ для оценки содержания карбонатов [18] представляется дискуссионной.

Сравнение волюмометрического и гравиметрического измерения неорганического углерода в 23 пробах почв для диапазона $\omega(C_{\text{н}})$ от 0.3 до 2% показало завышение результатов, полученных

вторым методом, от 160 до 17% соответственно. В интервале $\omega(C_{\text{н}})$ от 2 до 4% завышение существенно снижается (на 28 и 8% соответственно). При больших значениях расхождение измерений данного показателя двумя методами не превышает 4% (рис. 6-II).

При незначительной разнице в стоимости кальциметра и муфельной печи на результаты, полученные на кальциметре, влияет меньшее количество факторов (кроме случайных), снижающих точность измерения $\omega(C_{\text{н}})$ по сравнению с гравиметрическим методом [87].

Инструментальные методы термического разложения соединений, содержащих углерод. В последнее время в практику исследований почв

внедряются альтернативные методы измерений различных форм углерода, позволяющие преодолеть неполное окисление, удаление карбонатов, исключить использование вредных реагентов. Примерами могут служить методы, основанные на термолабильности органических и неорганических соединений [10, 48, 102]. Сочетание различных методов термического анализа (термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, газэмиссионный анализ) в одном подходе делает их полезным инструментом в исследованиях почв [85].

В работе [99] протестировали возможности термографии для исследований обеих форм углерода в почвах и искусственных образцах и пришли к выводу, что данный метод может быть более надежным по сравнению с традиционными способами. Реализацию термического анализа для исследований почв [10] проводили с использованием синхронного термоанализатора Netzsch STA 409 PC Luxx. Содержание $C_{\text{орг}}$ было определено по выделению CO_2 в диапазоне $T = 120\text{--}550^\circ\text{C}$, а $C_{\text{н}}$ – $T = 550\text{--}850^\circ\text{C}$. По мнению авторов, дополнителными преимуществами этого метода являются экспрессность, относительная дешевизна и простота реализации. Однако по поводу дешевизны метода стоит усомниться. Далеко не каждой химической лаборатории доступны дериватографы.

В работе [73] показана возможность количественного измерения карбонатов в почвах на пиролитаторе Rock Eval 6. Прибор позволяет по градиенту температур в течение 30 мин измерить содержание выделенного CO_2 при разложении карбонатов различных металлов и по температуре разложения идентифицировать природу карбоната металла.

Очевидно, что термические исследования почв сохраняют ограничения, приведенные при характеристике гравиметрического метода.

Спектроскопия. Последние три десятилетия активно развиваются новые методы измерений обеих форм углерода почв – спектроскопия отражения в видимом ближнем (Vis-NIR, 400–2500 нм) и в среднем (MIRS, 4000–400 cm^{-1}) инфракрасном диапазоне излучений с измерением коэффициента диффузного отражения [14, 30, 46, 93].

Не оспорим целый ряд достоинств спектроскопического анализа почв по сравнению с традиционными методами “мокрой” химии [12, 48]. Получение данных в обоих диапазонах экспрессно (одно сканирование занимает несколько секунд); пробоподготовка ограничивается в основном сушкой и измельчением почвы; не требуется деструкция анализируемого материала; почва в процессе сканирования не расходуется. Кроме того, спектр одного сканирования заданного

объема пробы позволяет одновременно оценить несколько параметров почвы (рН, общий азот, гранулометрический состав, емкость катионного обмена и др.). В этой связи использование спектроскопии позволяет избежать потенциального варьирования показателей почв, связанных с пробоотбором [90].

Развитие технологий инфракрасной спектроскопии послужило началом накопления библиотек спектров почв, охватывающих территории различных пространственных масштабов [17, 30, 62, 70]. Известны калибровочные базы данных, аккумулирующие сведения о почвах на национальном (Франция [46], Китай, [89]), континентальном (Европа [94]) и глобальном [97] уровнях.

Спектрометры – весьма дорогостоящее оборудование. Так, стоимость спектрометра ASD Labspec для анализа почвы в vis-NIR диапазоне достигает 65000 \$ США. Однако соотношение первоначальных инвестиций в техническое оснащение и его отдачи высоко, поскольку сканируются и анализируются десятки тысяч проб почвы, что дает значительный выигрыш по сравнению с первоначальными инвестициями [9, 29]. В совокупности эти преимущества приводят к количественному анализу почвы с гораздо более высокой производительностью и меньшими затратами, чем при использовании обычных лабораторных методов [41].

Последнее является основой оптимистического тезиса [48] об ожидаемом вытеснении традиционных физико-химических методов анализа почв спектроскопическими подходами при наличии оптимально полных хранилищ спектров. Для достижения этой цели эксперты всего мира объединяют свои усилия. Значительный вклад в развитие всех видов спектроскопии для анализа почв прилагает Глобальная сеть почвенных лабораторий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В век глобальных изменений, происходящих в окружающей среде, актуален мониторинг содержания углерода органических соединений, в том числе в карбонатных почвах. Запрос на адекватную оценку запасов почвенного органического вещества, как основного показателя почвенного плодородия, все более возрастает и в связи с необходимостью решения вопросов продовольственной безопасности. Объединение сведений, выполненных разными методами, зачастую требует введения поправочных коэффициентов. В этой связи для создания единых баз, инвентаризации почвенных ресурсов, картографирования, прогноза изменения состояния почвенного покрова становится важным сопоставление методов измерения почвенных характеристик.

Представленный сравнительный анализ преимуществ и недостатков методов может способствовать осознанному выбору подходов к измерению содержания органического углерода в карбонатных почвах. Очевидным остается необходимость проведения дальнейших исследований по сопоставлению результатов для почв различных географических зон. В рамках поиска поправочных коэффициентов актуально использование референтных методов. Повышению качества измерений также будет способствовать проведение внешнего (проверка квалификации почвенных лабораторий посредством межлабораторных слепых испытаний, “кольцевые тесты”) и внутреннего контроля, недопущение изменений в методических стандартах. Сохраняется потребность на разработку (в том числе на международном уровне) стандартизированных и подробных протоколов, включающих стратегии отбора проб (дизайн, глубина и время), условия хранения и метода анализа, а также гармонизацию уже накопленных сведений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены в рамках бюджетной темы НИР “Криогенез как фактор формирования и эволюции почв арктических и бореальных экосистем европейского Северо-Востока в условиях современных антропогенных воздействий, глобальных и региональных климатических трендов” (№ 122040600023-8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воробьева Л.А. Химический анализ почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 270 с.
2. Козут Б.М., Милановский Е.Ю., Хаматнуров Ш.А. О методах определения содержания органического углерода в почвах (критический обзор) // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2023. № 114. С. 5–28. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2023-114-5-28>
3. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Гумус и почвообразование. Л.: Наука, 1980. 438 с.
4. Шамрикова Е.В., Ванчикова Е.В., Кондратёнок Б.М., Лантева Е.М., Кострова С.Н. Проблемы и ограничения дихроматометрического метода измерения содержания почвенного органического вещества (обзор) // Почвоведение. 2022. № 7. С. 787–794. <https://doi.org/10.31857/S0032180X22070097>
5. Шамрикова Е.В., Груздев И.В., Пунегов В.В., Ванчикова Е.В., Ветошкина А.А. Индивидуальные органические соединения водных вытяжек из подзолистых почв Республики Коми // Почвоведение. 2012. № 10. С. 1068–1076.
6. Шамрикова Е.В., Жангуров Е.В., Кулюгина Е.Е., Королев М.А., Кубик О.С., Туманова Е.А. Почвы и почвенный покров горно-тундровых ландшафтов Полярного Урала на карбонатных породах: разнообразие, классификация, распределение углерода и азота // Почвоведение. 2020. № 9. С. 1053–1070. <https://doi.org/10.31857/S0032180X20090154>
7. Шамрикова Е.В., Кубик О.С., Денева С.В., Пунегов В.В. Состав водорастворимой фракции почв побережья Баренцева моря: органический углерод и азот, низкомолекулярные компоненты // Почвоведение. 2019. № 11. С. 1322–1338. <https://doi.org/10.1134/S0032180X19110108>
8. Шамрикова Е.В., Кубик О.С., Пунегов В.В., Груздев И.В. Влияние разнообразия биоты на состав низкомолекулярных водорастворимых органических соединений почв южной тундры // Почвоведение. 2014. № 3. С. 295–303. <https://doi.org/10.7868/S0032180X14030101>
9. Ahmed Z.U., Woodbury P.B., Sanderman J., Hawke B., Jauss V., Solomon D., Lehmann J. Assessing soil carbon vulnerability in the Western USA by geospatial modeling of pyrogenic and particulate carbon stocks // J. Geophys. Res. Biogeosci. 2017. V. 122. P. 354–369. <https://doi.org/10.1002/2016JG003488>
10. Apestequia M., Plante A.F., Virto I. Methods assessment for organic and inorganic carbon quantification in calcareous soils of the Mediterranean region // Geoderma Regional. 2018. V. 12. P. 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2017.12.001>
11. Bao S. Soil Agricultural Chemistry Analysis. Beijing: China Agriculture Press, 2000. P. 178–200 (in Chinese).
12. Barthès B.G., Kouakoua E., Moulin P., Hmaidi K., Gallali T., Clairotte M., Bernoux M., Bourdon E., Toucet J., Chevallier T. Studying the physical protection of soil carbon with quantitative infrared spectroscopy // J. Near Infrared Spectrosc. 2016. V. 24. P. 199–214. <https://doi.org/10.1255/jnirs.1232>
13. Batjes N.H. Total carbon and nitrogen in the soils of the world // Eur. J. Soil Sci. 1996. V. 47. P. 151–163.
14. Bellon-Maurel V., McBratney, A.B. Near-infrared (NIR) and mid-infrared (MIR) spectroscopic techniques for assessing the amount of carbon stock in soils – critical review and research perspectives // Soil Biol. Biochem. 2011. V. 43. P. 1398–1410. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.02.019>

15. *Ben-Dor E., Banin A.* Determination of organic matter content in arid-zone soils using a simple “loss-on-ignition” method // *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 1989. V. 20 (15–16). P. 1675–1695. <https://doi.org/10.1080/00103628909368175>
16. *Bergh E.L., Calderon F.J., Clemensen A.K., Durso L., Eberly J.O., Halvorson J.J., Jin V.L., Margenot A.J., Stewart C.E., Pelt S.V., Liebig M.A.* Time in a bottle: Use of soil archives for understanding long-term soil change // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2022. V. 1–8. P. 520–527. <https://doi.org/10.1002/saj2.20372>
17. *Biney J.K.M., Saberioon M., Borůvka L., Houška J., Vašát R., Agyeman P.C., et al.* Exploring the suitability of UAS based multispectral images for estimating soil organic carbon: Comparison with proximal soil sensing and spaceborne imagery // *Remote Sensing.* 2021. V. 13. P. 1–19. <https://doi.org/10.3390/rs13020308>
18. *Bisutti I., Hilke I., Schumacher J., Raessler M.* A novel single-run dual temperature combustion (SRDTC) method for the determination of organic, in-organic and total carbon in soil samples // *Talanta.* 2007. V. 71(2). P. 521–528.
19. *Blake L., Goulding K.W.T., Mott C.J.B., Poulton P.R.* Temporal changes in chemical properties of air-dried stored soils and their interpretation for long-term experiments // *Eur. J. Soil Sci.* 2000. V. 51. P. 345–353. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2000.00307.x>
20. *Boyle J.F.* A comparison of two methods for estimating the organic matter content of sediments // *J. Paleolimnol.* 2004. V. 31. P. 125–127. <https://doi.org/10.1023/B:JOPL.0000013354.67645.DF>
21. *Brauer A., Mingram J., Franc U., Gunter C., Schettler G., Wulf S., Zolitschka B., Negendank J.F.W.* Abrupt environmental oscillations during the Early Weichselian recorded at Lago Grande di Monticchio, southern Italy // *Quat. Int.* 2000. V. 73–74. P. 79–90. [https://doi.org/10.1016/S1040-6182\(00\)00066-5](https://doi.org/10.1016/S1040-6182(00)00066-5)
22. *Brodie C.R., Leng M.J., Casford J.S.L., Kendrick C.P., Lloyd J.M., Yongqiang Z., Bird M.I.* Evidence for bias in C and N concentrations and $\delta^{13}\text{C}$ composition of terrestrial and aquatic organic materials due to pre-analysis acid preparation methods // *Chem. Geol.* 2011. V. 282(3–4). P. 67–83. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.01.007>
23. *Brus D.J.* Statistical approaches for spatial sample survey: Persistent misconceptions and new developments // *Eur. J. Soil Sci.* 2021. V. 72. P. 686–703. <https://doi.org/10.1111/ejss.12988>
24. *Bughio M.A., Wang P., Meng F., Qing C., Kuzya-kov Y., Wang X., Junejo S.A.* Neof ormation of pedogenic carbonates by irrigation and fertilization and their contribution to carbon sequestration in soil // *Geoderma.* 2016. V. 262. P. 12–19. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.08.003>
25. *Chan K.Y., Conyers M.K., Li G.D., Helyar K.R.C., Poile G., Oates A.* Soil carbon dynamics under different cropping and pasture management in temperate Australia: Results of three long – term experiments // *Soil Research.* 2011. V. 49. P. 320–328. <https://doi.org/10.1071/SR10185>
26. *Chatterjee A., Lal R., Shrestha R.K., Ussiri D.A.N.* Soil carbon pools of reclaimed minesoils under grass and forest landuses // *Land Degrad. Dev.* 2009. V. 20. P. 300–307. <https://doi.org/10.1002/ldr.916>
27. *Chen L., Jing X., Flun D.F.B., Shi Y., Kuhn P., Scholten T., He J.S.* Changes of carbon stocks in alpine grassland soils from 2002 to 2011 on the Tibetan Plateau and their climatic causes // *Geoderma.* 2017. V. 288. P. 166–174. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.11.016>
28. *Chen Y., Barak P.* Iron nutrition of plants in calcareous soils // *Adv. Agron.* 1982. V. 35. P. 217–240.
29. *Clairotte M., Grinand C., Kouakoua E., Thébault A., Saby N.P.A., Bernoux M., Barthès B.G.* National calibration of soil organic carbon concentration using diffuse infrared reflectance spectroscopy // *Geoderma.* 2016. V. 276. P. 41–52. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.04.021>
30. *Comstock J.P., Sherpa S.R., Ferguson R., Bailey S., Beem-Miller J.P., Lin F., Lehmann J., Wolfe D.W.* Carbonate determination in soils by mid-IR spectroscopy with regional and continental scale models // *PLoS ONE.* 2019. V. 14 (2). P. e0210235. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0210235>
31. *Davis M.R., Alves B.J.R., Karlen D.L., Kline K.L., Gal-dos M., Abulebdeh D.* Review of soil organic carbon measurement protocols: A US and Brazil comparison and recommendation // *Sustainability.* 2018. V. 10. P. 4–8. <https://doi.org/10.3390/su10010053>
32. *De Nobili M., Contin M., Brookes P.C.* Microbial biomass dynamics in recently air-dried and rewetted soils compared to others stored air-dry for up to 103 years // *Soil Biol. and Biochem.* 2006. V. 38. P. 2871–2881. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2006.04.044>
33. *De Vos B., Lettens S., Muys B., Deckers J.A.* Walkley-Black analysis of forest soil organic carbon: Recovery, limitations and uncertainty // *Soil Use and Management.* 2007. V. 23. P. 221–229. <https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2007.00084.x>

34. *Dhillon G.S., Amichev B.Y., Freitas R., Rees K.* Accurate and Precise Measurement of Organic Carbon Content in Carbonate-Rich Soils // *Commun. Soil Sci. Plan.* 2015. V. 46(21). P. 2707–2720. <https://doi.org/10.1080/00103624.2015.1089271>
35. *Díaz-Zorita M., Grove J.H., Perfect E.* Sieving duration and sieve loading impacts on dry soil fragment size distributions // *Soil and Tillage Research.* 2007. V. 94. P. 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.still.2006.06.006>
36. FAO. A protocol for measurement, monitoring, reporting and verification of soil organic carbon in agricultural landscapes-GSOC-MRV protocol. Rome, Italy, 2020a. 113 p. <https://doi.org/10.4060/cb0509en>
37. FAO. Global Soil Laboratory Network. Standard operating procedure for soil calcium carbonate equivalent. Volumetric Calcimeter method. Rome: FAO, 2020. 17 p. <https://www.fao.org/3/ca8620en/ca8620en.pdf>
38. FAO. Global Soil Laboratory Network. Standard operating procedure for soil organic carbon Tyurin spectrophotometric method. Rome: FAO, 2021. 18 p. <https://www.fao.org/3/cb4757en/cb4757en.pdf>
39. FAO. Global Soil Laboratory Network. Standard operating procedure for soil organic carbon Walkley-Black method: Titration and colorimetric method. Rome: FAO, 2020b. 25 p. <https://www.fao.org/3/ca7471en/ca7471en.pdf>
40. FAO. Soil Organic Carbon Mapping Cookbook 2nd edition. Rome: FAO, 2018. 223 p. <https://www.fao.org/3/I8895EN/i8895en.pdf>
41. FAO. Soil spectroscopy training material: A primer on soil analysis using visible and near-infrared (vis-NIR) and mid-infrared (MIR) spectroscopy. Rome: FAO, 2022. 19 p. <https://www.fao.org/3/cb9005en/cb9005en.pdf>
42. *Fordyce F., Brereton N., Hughes J., Reay G., Thomas L., Walker A., Luo W., Lewis, J.* The Selenium Content of Scottish Soil and Food Products // Commissioned by the Food Standards Agency. Scotland. Project Code S14042, 2009. 116 p.
43. *Friesen S.D., Dunn C., Freeman C.* Decomposition as a regulator of carbon accretion in mangroves: a review // *Ecol. Eng.* 2018. V. 114. P. 173–178. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.06.069>
44. *Gao Y., Tian J., Pang Y., Liu J.* Soil inorganic carbon sequestration following afforestation is probably induced by pedogenic carbonate formation in Northwest China // *Front. Plant Sci.* 2017. V. 8. P. 1282. <https://doi.org/10.3389/fpls.2017.01282>
45. *Ge Z., An T., Bol R., Li S., Zhu P., Peng C., Xu Y., Cheng N., Li T., Wu Y., Xie N., Wang J.* Distributions of straw-derived carbon in Mollisol's aggregates under different fertilization practices // *Scientific Reports.* 2021. V. 11. P. 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-97546-3>
46. *Gogé F., Joffre R., Jolivet C., Ross I., Ranjard L.* Optimization criteria in sample selection step of local regression for quantitative analysis of large soil NIRS database // *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 2012. V. 110. P. 168–176.
47. *Goh T.B., Arnaud R.J.S., Mermut A.R.* Carbonates // *Soil Sampling and Methods of Analysis.* Boca Raton, FL: Lewis Publishers. CRC Press, 2013. P. 177–185.
48. *Gomez C., Chevallier T., Moulin P., Bouferra I., Hmaidí K., Arrouays D., Barthès B.G.* Prediction of soil organic and inorganic carbon concentrations in Tunisian samples by mid-infrared reflectance spectroscopy using a French national library // *Geoderma.* 2020. V. 375. P. 114469. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114469>
49. *Grahmann K., Terra J.A., Ellerbrock R., Rubio V., Barro R., Caamaño A., Quincke A.* Data accuracy and method validation of chemical soil properties in long-term experiments: Standard operating procedures for a non-certified soil laboratory in Latin America // *Geoderma Regional.* 2022. V. 28. P. e00487. <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2022.e00487>
50. *Grahmann K., Zwink M., Barkusky D., Verch G., Sommer M.* The dilemma of analytical method changes for soil organic carbon in long-term experiments // *Eur. J. Soil Sci.* 2023. V. 74. P. e13362. <https://doi.org/10.1111/ejss.13362>
51. *Guo Y., Wang X., Li X., Wang J., Xu M., Li D.* Dynamics of soil organic and inorganic carbon in the cropland of upper Yellow River Delta, China // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 36105.
52. *Harris D., Horváth W.R., Van Kessel C.* Acid fumigation of soils to remove carbonates prior to total organic carbon or carbon-13 isotopic analysis // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2001. V. 65(6). P. 1853–1856. <https://doi.org/10.2136/sssaj2001.1853>
53. *Hartman M., Svoboda K., Póherely M., Syc M.* Thermal Decomposition of Sodium Hydrogen Carbonate and Textural Features of Its Calcines // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. P. 10619–10626. <https://doi.org/10.1021/IE400896C>
54. *Hoogsteen M.J.J., Lantinga E.A., Bakker E.J., Tittonell P.A.* An Evaluation of the Loss-on-Ignition Method for Determining the Soil Organic Matter Content of Calcareous Soils // *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*

2018. V. 49(13). P. 1541–1552.
<https://doi.org/10.1080/00103624.2018.1474475>
55. *Jensen J.L., Christensen B.T., Schjøning P., Watts C.W., Munkholm L.J.* Converting loss-on-ignition to organic carbon content in arable topsoil: Pitfalls and proposed procedure // *Eur. J. Soil Sci.* 2018. V. 69. P. 604–612.
<https://doi.org/10.1111/ejss.12558>
56. *Kamara A., Rhodes E.R., Sawyerr P.A.* Dry combustion carbon, Walkley-Black carbon, and loss on ignition for aggregate size fractions on a toposequence // *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 2007. V. 38(15–16). P. 2005–2012.
<https://doi.org/10.1080/00103620701548639>
57. *Kristl M., Muršec M., Šuštar V., Kristl J.* Application of thermogravimetric analysis for the evaluation of organic and inorganic carbon contents in agricultural soils // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. V. 123. P. 2139–2147.
<https://doi.org/10.1007/s10973-015-4844-1>
58. *Lal R.J., Kimble M.* Pedogenic carbonates and the global C cycle // *Global Climate Change and Pedogenic Carbonates*. Boca Raton, FL: Lewis Publishers, 2000. P. 1–14.
59. *Lal R.* Sequestering carbon in soils of agro-ecosystems // *Food Policy*. 2011. V. 36. P. S33–S39.
<https://doi.org/10.1016/j.foodpol.2010.12.001>
60. *Lehmann J., Kleber M.* The contentious nature of soil organic matter // *Nature*. 2015. V. 528. P. 60–68.
<https://doi.org/10.1038/nature16069>
61. *Lettens S., Vos B., Quataert P. et al.* Variable carbon recovery of Walkley-Black analysis and implications for national soil organic carbon accounting // *Eur. J. Soil Sci.* 2007. V. 58. P. 1244–1253.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2007.00916.x>
62. *Leue M., Hoffmann C., Hierold W., Sommer M.* In-situ multi-sensor characterization of soil cores along an erosiondeposition gradient // *Catena*. 2019. V. 82. P. 104140.
<https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.104140>
63. *Li N., Sack D., Sun J., Liu S., Liu B., Wang J., Gao G., Li D., Song Z., Jie D.* Quantifying the carbon content of aeolian sediments: Which method should we use? // *Catena*. 2020. V. 185. P. 104276.
<https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.104276>
64. *Lopez-Sangil L., Rovira P.* Sequential chemical extractions of the mineral-associated soil organic matter: an integrated approach for the fractionation of organo-mineral complexes // *Soil Biol. Biochem.* 2013. V. 62. P. 57–67.
<https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2013.03.004>
65. *Lu T., Wang X., Xu M., Yu Z., Luo Y., Smith P.* Dynamics of pedogenic carbonate in the cropland of the North China Plain: Influences of intensive cropping and salinization // *Agric. Ecosyst. Environ.* 2020. V. 292. P. 106820.
66. *Maher D.T., Santos I.R., Golsby-Smith L., Gleeson J., Eyre B.D.* Groundwater derived dissolved inorganic and organic carbon exports from a mangrove tidal creek: The missing mangrove carbon sink? // *Limnology and Oceanography*. 2013. V. 58(2). P. 475–488.
<https://doi.org/10.4319/lo.2013.58.2.0475>
67. *Menditto A., Patriarca M., Magnusson B.* Understanding the meaning of accuracy, trueness and precision // *Accreditation and Quality Assurance*. 2007. V. 12. P. 45–47.
<https://doi.org/10.1007/s00769-006-0191-z>
68. *Navarro A.F., Roig A., Cegarra J., Bernal M.P.* Relationship between total organic carbon and oxidizable carbon in calcareous soils // *Commun. Soil Sci. Plan.* 1993. V. 24(17–18). P. 2203–2212.
<https://doi.org/10.1080/00103629309368949>
69. *Olson K.R., Al-Kaisi M.M., Lal R., Lowery B.* Experimental consideration, treatments, and methods in determining soil organic carbon sequestration rates // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2014. V. 78. P. 348–360.
<https://doi.org/10.2136/sssaj2013.09.0412>
70. *O'Rourke S.M., Angers D.A., Holden N.M., McBratney A.B.* Soil organic carbon across scales // *Global Change Biology*. 2015. V. 21. P. 3561–3574.
<https://doi.org/10.1111/gcb.12959>
71. *Pansu M., Gautheyrou J.* *Carbonates* // *Handbook of Soil Analysis*. Berlin, Germany: Springer-Verlag, 2006. P. 593–604.
72. *Peralta G., Di Paolo L., Luotto I., Omuto C., Mainka M., Viatkin K., Yigini Y.* Global soil organic carbon sequestration potential map (GSOCseq v1.1). Technical manual. FAO: Rome, Italy, 2022. 225 p.
<https://doi.org/10.4060/cb2642en>
73. *Pillot D., Deville E., Prinzhofer A.* Identification and Quantification of Carbonate Species Using Rock-Eval Pyrolysis // *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles*. 2014. V. 69. P. 341–349.
<https://doi.org/10.2516/ogst/2012036>
74. *Poeplau C., Bolinder M.A., Kätterer T.* Towards an unbiased method for quantifying treatment effects on soil carbon in long-term experiments considering initial within-field variation // *Geoderma*. 2016. V. 267. P. 41–47.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.12.026>
75. *Pribyl D.W.* A critical review of the conventional SOC to SOM conversion factor // *Geoderma*. 2010. V. 156. P. 75–83.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.02.003>

76. *Rayment G.E., Miller R.O., Sulaeman E.* Proficiency testing and other interactive measures to enhance analytical quality in soil and plant laboratories // *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 2000. V. 31. P. 1513–1530. <https://doi.org/10.1080/00103620009370523>
77. *Reithmaier G.M.S., Ho D.T., Johnston S.G., Maher D.T.* Mangroves as a source of greenhouse gases to the atmosphere and alkalinity and dissolved carbon to the coastal ocean: A case study from the Everglades National Park, Florida // *J. Geophys. Res. Biogeosci.* 2020. V. 125(12). P. e2020JG005812. <https://doi.org/10.1029/2020JG005812>.
78. *Rodriguez J.B., Self J.R., Arriaga F.J.* A simple, gravimetric method to quantify inorganic carbon in calcareous soils // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2016. V. 80(4). P. 1107–1113.
79. *Romanyà J., Rovira P.* An appraisal of soil organic C content in Mediterranean agricultural soils // *Soil Use Manag.* 2011. V. 27. P. 321–332. <https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2011.00346.x>
80. *Romanyà J., Rovira P.* Organic and inorganic P reserves in rain-fed and irrigated calcareous soils under longterm organic and conventional agriculture // *Geoderma.* 2009. V. 151. P. 378–386. <https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2009.05.009>
81. *Roper W.R., Robarge W.P., Osmond D.L., Heitman J.L.* Comparing four methods of measuring soil organic matter in North Carolina soils // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2019. V. 83(2). P. 466–474. <https://doi.org/10.2136/SSSAJ2018.03.0105>
82. *Rosen M.R., Chague-Goff C., Esre P., Goshell L.* Utilization of the sedimentological and hydrochemical dynamics of the Stump Bay Wetland along Lake Taupo, New Zealand, for the recognition of paleo-shoreline indicators // *Sediment. Geol.* 2002. V. 148. P. 357–371. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(01\)00226-3](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(01)00226-3)
83. *Santi C., Certini G., D'Acqui L.P.* Direct Determination of Organic Carbon by Dry Combustion in Soils with Carbonates // *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 2006. V. 37(1–2) P. 155–164. <https://doi.org/10.1080/00103620500403531>
84. *Schulten H.R.* Direct pyrolysis-mass spectrometry of soils: A novel tool in agriculture, ecology, forestry, and soil science // *Mass Spectrometry of Soils.* New York: Marcel Dekker, 1996. P. 373–436.
85. *Sebag D., Verrecchia E.P., Cecillon L., Adatte T., Albrecht R., Aubert M., Bureau F., Cailleau G., Copard Y., Decaens T., Disnar J.R., Hetenyi M., Nyilas T., Trombino L.* Dynamics of soil organic matter based on new Rock-Eval indices // *Geoderma.* 2016. V. 284. P. 185–203.
86. *Shamrikova E.V., Kondratenok B.M., Tumanova E.A., Vanchikova E.V., Lapteva E.M., Zonova T.V., Lu-Lyan-Min E.I., Davydova A.P., Libohova Z., Suvannang N.* Transferability between soil organic matter measurement methods for database harmonization // *Geoderma.* 2022a. V. 412. P. 115547. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2021.115547>
87. *Shamrikova E.V., Vanchikova E.V., Lu-Lyan-Min E.I., Kubik O.S., Zhangurov E.V.* Which method to choose for measurement of organic and inorganic carbon content in carbonate-rich soils? Advantages and disadvantages of dry and wet chemistry // *Catena.* 2023. V. 228. P. 107151. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2023.107151>
88. *Shamrikova E., Yakovleva E., Gabov D., Zhangurov E., Korolev M., Zazovskaya E.* Polyarenes distribution in the soil-plant system of reindeer pastures in the Polar Urals // *Agronomy.* 2022b. V. 12(2), 372–389. <https://doi.org/10.3390/agronomy12020372>
89. *Shi Z., Ji W., Viscarra-Rossel R.A., Chen S., Zhou Y.* Prediction of soil organic matter using a spatially constrained local partial least squares regression and the Chinese vis-NIR spectral library // *Eur. J. Soil Sci.* 2015. V. 66. P. 679–687. <https://doi.org/10.1111/ejss.12272>
90. *Singh K., Murphy B.W., Marchant B.P.* Towards cost-effective estimation of soil carbon stocks at the field scale // *Soil Research.* 2013. V. 50(8). P. 672–684. <https://doi.org/10.1071/SR12119>
91. *Skjemstad J.O., Taylor J.A.* Does the Walkley-Black method determine soil charcoal? // *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 1999. V. 30. P. 2299–2310. <https://doi.org/10.1080/00103629909370373>
92. *Sleutel S., De Neve S., Singier B., Hofman G.* Quantification of organic carbon in soils: a comparison of methodologies and Assessment of the Carbon Content of Organic Matter // *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 2007. V. 38. P. 2647–2657. <https://doi.org/10.1080/00103620701662877>
93. *Soriano-Disla J.M., Janik L.J., Viscarra Rossel R.A., MacDonald L.M., McLaughlin M.J.* The performance of visible, near-, and mid-infrared reflectance spectroscopy for prediction of soil physical, chemical, and biological properties // *Appl. Spectrosc. Rev.* 2014. V. 49(2). P. 139–186. <https://doi.org/10.1080/05704928.2013.811081>
94. *Stevens A., Nocita M., Tóth G., Montanarella L., van Wesemael B.* Prediction of soil organic carbon at the European scale by visible and near infrared reflectance spectroscopy // *PLoS ONE.* 2013. V. 8(6). P. e66409. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0066409>

95. *Verardo D.J., Froelich P.N., McIntyre A.* Determination of organic carbon and nitrogen in marine sediments using the Carlo Erba NA-1500 analyzer // *Deep Sea Research Part A. Oceanogr. Res. Pap.* 1990. V. 37(1). P. 157–165.
96. *Virto I., Antón R., Plante A.* Role of Carbonates in the Physical Stabilization of Soil Organic Matter in Agricultural Mediterranean Soils // *Geology. Chapter 9*, 2018. P. 121–136.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812128-3.00009-4>
97. *Viscarra Rossel R.A., Behrens T., Ben-Dor E., Brown D.J., Demattê J.A.M., Shepherd K.D., Shi Z., et al.* A global spectral library to characterize the world's soil // *Earth Sci. Rev.* 2016. V. 155. P. 198–230.
<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.01.012>
98. *Vitti C., Stellacci A.M., Leogrande R., Mastrangelo M., Cazzato E., Ventrella D.* Assessment of organic carbon in soils: a comparison between the Springer-Klee wet digestion and the dry combustion methods in Mediterranean soils (Southern Italy) // *Catena*. 2016. V. 137. P. 113–119.
<https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.09.001>
99. *Vuong T.X., Heitkamp F., Jungkunst H.F., Reimer A., Gerhard G.* Simultaneous measurement of soil organic and inorganic carbon: evaluation of a thermal gradient analysis // *J. Soils Sediments*. 2013. V. 13(7). P. 1133–1140.
<https://doi.org/10.1007/s11368-013-0715-1>
100. *Wang Q., Li Y., Wang Y.* Optimizing the weight loss-on-ignition methodology to quantify organic and carbonate carbon of sediments from diverse sources // *Environ. Monit. Assess.* 2011. V. 174. P. 241–257.
<https://doi.org/10.1007/s10661-010-1454-z>
101. *Wang Q., Seki K., Miyazaki T., Ishihama Y.* The causes of soil alkalization in the Songnen Plain of Northeast China // *Paddy Water Environ.* 2009. V. 7(3). P. 259–270.
<https://doi.org/10.1007/s10333-009-0166-x>
102. *Wang X., Wang J., Zhang J.* Comparisons of three methods for organic and inorganic carbon in calcareous soils of northwestern China // *PLoS ONE*. 2012. V. 7(8). P. e44334.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0044334>
103. *Włodarczyk T., Szarlip P., Kozieł W., Nosalewicz M., Brzezińska M., Pazur M., Urbanek E.* Effect of long storage and soil type on the actual denitrification and denitrification capacity to N₂O formation // *International Agrophysics*. 2014. V. 28. P. 371–381.
<https://doi.org/10.2478/intag-2014-0027>
104. *Workman J., Mark H.* Limitations in analytical accuracy, part I: Horwitz's trumpet // *Spectroscopy* 2006. V. 21(9). P. 19–24.
105. *Wright A.L., Wang Y., Reddy K.R.* Loss-on-Ignition Method to Assess Soil Organic Carbon in Calcareous Everglades Wetlands // *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 2008. V. 39(19–20). P. 3074–3083.
<https://doi.org/10.1080/00103620802432931>
106. *Xu S., Silveira M.L., Ngatia L.W., Normand A.E., Soltenberger L.E., Ramesh Reddy K.* Carbon and nitrogen pools in aggregate size fractions as affected by sieving method and land use intensification // *Geoderma*. 2017. V. 305. P. 70–79.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.05.044>
107. *Yang Y., Fang J., Ji C., Ma W., Su S., Tang Z.* Soil inorganic carbon stock in the Tibetan alpine grasslands // *Global Biogeochem. Cycles*. 2010. V. 24(4). P. GB4022.
<https://doi.org/10.1029/2010GB003804>
108. *Yang Y., Ma X., Wang L., Fu X., Zhang J.* Evaluation of three methods used in carbonate content determination for lacustrine sediments // *J. Lake Sci.* 2016. V. 28(4). P. 917–924 (in Chinese).
<https://doi.org/10.18307/2016.0426>
109. *Zamanian K., Pustovoytov K., Kuzyakov Y.* Pedogenic carbonates: forms and formation processes // *Earth Sci. Rev.* 2016. V. 157. P. 1–17.
<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.03.003>
110. *Zamanian K., Zarebanadkouki M., Kuzyakov Y.* Nitrogen fertilization raises CO₂ efflux from inorganic carbon: A global assessment // *Glob Change Biol.* 2018. V. 24(7). P. 2810–2817.
<https://doi.org/10.1111/gcb.14148>
111. *Zamanian K., Zhou J., Kuzyakov Y.* Soil carbonates: The unaccounted, irrecoverable carbon source // *Geoderma*. 2021. V. 384. P. 114817.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114817>
112. *Zhao J., Luo X., Ma Y., Shao T., Yue Y.* Soil characteristics and new formation model of loess on the Chinese Loess Plateau // *Geosci. J.* 2017. V. 21. P. 607–616.
<https://doi.org/10.1007/s12303-016-0069-y>

Methods for Measuring Organic Carbon Content in Carbonate Soils (Review)

E. V. Shamrikova^{1, *}, E. V. Vanchikova¹, E. V. Kuzuyurova¹, and E. V. Zhangurov¹

¹*Institute of Biology, Komi Scientific Center, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, 167982 Russia*

**e-mail: shamrik@ib.komisc.ru*

In world practice, the measurement of the mass fraction of carbon of organic compounds (C_{org}) in soils containing carbonates is carried out in various ways. An analysis of methods that allow solving this problem was carried out, including the latest approaches: thermogravimetry, differential scanning calorimetry, spectroscopy. It has been shown that the presence of CaCO_3 does not prevent the use of the dichromatometric method (Tyurin, Walkley-Black) for determining C_{org} . The disadvantages of the method boil down to the laboriousness of the analysis, the need for constant presence of the operator, incomplete oxidation of organic compounds and environmental pollution. The method of measuring soil mass loss-on-ignition (LOI) is economical and rapid, but it gives an overestimated C_{org} content, which is associated with the inadequacy of the conversion factor of 1.724, the presence of adsorbed and chemically bound water, as well as mineral components decomposing at $T = 105\text{--}550^\circ\text{C}$. The most relevant solution for finding C_{org} in carbonate soils is to use an analyzer and a calcimeter, although the accuracy of C_{org} measurements in the presence of carbonates is significantly reduced due to the quadratic summation of the errors of the two methods. The high cost of the device, maintenance, verification and repair limit its widespread use in soil laboratories. To measure the content of soil carbonates, it is possible to use both gravimetric (LOI) and volumetric (calcimeter) methods. The use of the latter is preferable for soils with a predominance of CaCO_3 in carbonate composition. Preliminary removal of carbonates from soil samples is labor-intensive and can lead to partial loss of C_{org} due to acid extraction. The high cost of instruments and the lack of libraries of soil spectra hinder the development of vis-NIR and MIR spectroscopy as an alternative to “wet” chemistry methods. Continuing comparative studies will improve the understanding of the spatial patterns of distribution of carbon in soil organic compounds.

Keywords: methods, carbon of organic and inorganic compounds