ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ, 2021, том 496, № 1, с. 106–110

ГЕОХИМИЯ

УДК 57.044

ВИДОСПЕЦИФИЧНОСТЬ ТРЕНДОВ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА В ГОДИЧНЫХ КОЛЬЦАХ ДЕРЕВЬЕВ

© 2021 г. В. Л. Гавриков[1,*], А. И. Фертиков[1], Р. А. Шарафутдинов[1], академик РАН Е. А. Ваганов[1,2]

Поступило 02.09.2020 г.
После доработки 16.10.2020 г.
Принято к публикации 19.10.2020 г.

В исследовании ставилась цель установить, какие химические элементы демонстрируют устойчивый характер распределения в стволах ряда хвойных пород: ель обыкновенная (*Picea abies* (*L.*) *H. Karst.*), сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris L.*), лиственница сибирская (*Larix sibirica Ledeb.*) и сосна сибирская (*Pinus sibirica Du Tour*). Данные для анализа были получены на многолетнем опыте по лесовыращиванию Института леса СО РАН в окрестностях г. Красноярска. Относительные величины содержания (отсчеты) были получены методом рентгенофлуоресценции на мультисканере Itrax Multiscanner (COX Analytical Systems). Для трех элементов (Ca, Co, P) продемонстрировано отсутствие видоспецифичности, т.е. высокие значения устойчивости параметров распределения независимо от породы дерева. Ряд других элементов (Mn, Pb, Cl, Cr, Ni, Sr, W), напротив, устойчиво группируются в зависимости от породы, т.е. демонстрируют видоспецифичное поведение. Результаты исследования позволяют сконцентрироваться на изучении элементов, демонстрирующих устойчивость распределения в стволах хвойных.

Ключевые слова: кластерный анализ, дендрохимия, сибирские хвойные, годичные кольца, древесина

DOI: 10.31857/S2686739721010084

Древесина многолетних деревьев является естественным архивом, где отражены и сохранены следы процессов, протекавших на протяжении многих лет. В то время как дендрохронология из серий годичных колец выделяет климатический сигнал, дендрохимия анализирует особенности содержания химических элементов в древесине годичных колец. При этом дендрохимическое направление исследований может преследовать ряд различных целей.

С развитием эффективных методов химического анализа в 1970-80-х годах большое внимание стало уделяться изучению аномалий содержания тех или иных химических элементов в ряду годичных колец. Эти аномалии связывались с индустриальным развитием и эмиссией различных поллютантов, изменениями химии почв вследствие их фертилизации, извержением древних вулканов, стрессовыми состояниями [1–7]. Кроме того, существенный интерес представляет связь между содержанием различных элементов в древесине и возрастом деревьев [8, 9].

Установление надежных фактов того, как те или иные элементы распределены в стволах деревьев, имеет большое значение для выводов о следах антропогенного загрязнения экологической среды. Падилла и Андерсон [10], например, установили, что в стволах *Pinus ponderosa Douglas ex C. Lawson* ряд тяжелых металлов (Sr, Ba, Zn и Cd) демонстрируют восходящий тренд в период с начала 1800-х годов. Вместе с тем для района их исследований никакие сведения об антропогенных кислотных осадках не известны, и таким образом маловероятно, чтобы тренды содержаний элементов в древесине могли быть результатом данного вида воздействий. Аналогичное наблюдение приводится в [8] для Ni, для которого был зафиксирован пик концентрации в период 1890–1909 гг., хотя никакой промышленности с использованием Ni в то время не было.

В ряде работ [8, 11–13] использовался инструментарий кластерного анализа для того, чтобы выделить группы элементов, демонстрирующих сходный характер динамики в стволах деревьев. Кластерный анализ является классическим разведочным методом статистической обработки многомерных данных.

[1] *Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*

[2] *Институт леса им. В.Н. Сукачева Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск, Россия*

**E-mail: vgavrikov@sfu-kras.ru*

Как следует из литературных данных и практического опыта, содержание химических элементов в сериях годичных колец, т.е. во времени, демонстрирует те или иные тренды. Целью данной работы было установить, насколько видоспецифичными являются тренды распространенных химических элементов в годичных кольцах основных лесообразующих пород Сибири.

Для ответа на указанный вопрос были использованы данные многолетнего опыта по лесовыращиванию на базе Института леса СО РАН им. В.Н. Сукачева. В 1971–1972 гг. группа лесных почвоведов института [14, 15] заложила многолетний эксперимент, состоящий из участков посадки нескольких широко распространенных древесных пород.

В исследование были включены данные по четырем древесным видам: ель обыкновенная (*Picea abies* (*L.*) *H. Karst.*), сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris L.*), лиственница сибирская (*Larix sibirica Ledeb.*) и сосна сибирская (*Pinus sibirica Du Tour*). В 2017 г. после окончания сезонного роста по три внешне здоровых дерева указанных видов были отобраны для взятия образцов. Образцы представляли собой керны диаметром 12 мм.

Сканирование фрагментов кернов проводилось на рентгенфлюориметре Itrax Multiscanner (COX Analytical Systems). Отсчеты производились с шагом 100 мкм. Список элементов включал P, S, Cl, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, W, Pb.

Содержание элементов в кернах, определяемое с помощью мультисканера, выражается в относительных единицах, так называемых отсчетах (в англоязычной литературе – counts). Каждому годичному кольцу сопоставлялась сумма отсчетов каждого элемента. Далее, на основе полученных сумм вычислялись две переменные – концентрация элемента в полосе сканирования и количество элемента в кольце.

Полоса сканирования между двумя последовательными годичными слоями приблизительно представляет собой прямоугольник с вычисляемой площадью. Концентрация элемента – это количество отсчетов, приходящееся на 1 мм^2 этого прямоугольника или, иными словами, данный показатель представляет собой плотность отсчетов на 1 мм^2. Количество элемента в кольце – это оценка общего количества отсчетов в годичном кольце, как если бы кольца были ограничены правильными кругами с центром в сердцевине ствола.

Для временных рядов концентраций и количеств отсчетов для всех элементов вычислялись показатели линейного наклона (как характеристики временного тренда) и среднеквадратического отклонения (как характеристики вариабельности). Таким образом, каждый элемент в каждом керне описывался четырьмя параметрами, которые формировали четырехмерное пространство для проведения кластерного анализа: 1) среднеквадратическое отклонение количества отсчетов; 2) линейный наклон графика количества отсчетов; 3) среднеквадратическое отклонение концентрации отсчетов; 4) линейный наклон графика концентрации отсчетов.

Поскольку абсолютные величины отсчетов для разных элементов сильно отличаются между собой, вычисление этих параметров осуществлялось на нормированных данных, результаты вычислений подвергались процедуре статистической стандартизации. Всего в анализе использовалось 192 наблюдения (16 элементов в 12 деревьях), т.е. каждый элемент в каждом дереве рассматривался как единичное наблюдение. При анализе использовался метод Уорда с оценкой расстояния между кластерами как 1–r, где r – коэффициент корреляции Пирсона [13].

В табл. 1 показаны результаты кластерного анализа по описанному методу. Все наблюдения кодируются таким образом, чтобы показать элемент, вид дерева и индивидуальный номер дерева. Например, Ca-sp3 означает элемент кальций в ели (sp) номер 3.

Как видно из представленных данных, несколько элементов демонстрируют сильное межвидовое группирование. Так, 10 из 12 наблюдений по Ca отнесены анализом к одному и тому же кластеру (№ 1). К этому же кластеру относятся 11 из 12 наблюдений по Co. К кластеру № 3 отнесены 11 из 12 наблюдений по P. Это означает, что независимо от вида и индивидуального дерева Ca, Co и P распределены в стволе некоторым сходным образом. А именно, кластер № 1 характеризуется тем, что и количество, и концентрация отсчетов уменьшаются в направлении от сердцевины к периферии ствола. В то же время в кластере № 3 группируются элементы, у которых и количество, и концентрация отсчетов возрастают в направлении от сердцевины к периферии ствола. Для почти всех наблюдений по фосфору количество и концентрация этого элемента возрастают в периферической части ствола с увеличением возраста деревьев.

С другой стороны, ряд элементов устойчиво группируются в пределах видов. Это означает, что все наблюдения какого-либо элемента во всех использованных в анализе деревьях принадлежат к одному и тому же кластеру. Такими свойствами обладают Mn, Pb и Cl в сосне обыкновенной, Pb, Cr, Mn, Ni, Sr, V, W и Cl в ели сибирской, Pb в лиственнице сибирской, Pb в сосне сибирской.

Как свидетельствует ряд публикаций [7, 10–13], существенный интерес к вопросам распределения химических элементов в стволах деревьев сохраняется на протяжении последних десятилетий. Однако ключевой вопрос – о механизмах,

Таблица 1. Распределение элементов по четырем кластерам

Номер кластера	Элементы, отнесенные к кластерам*
№ 1	**Ca-sc1 Ca-sc3 Ca-sp1 Ca-sp2 Ca-sp3 Ca-l1 Ca-l2 Ca-l3 Ca-ps1 Ca-ps2**
	Co-sc1 Co-sc2 Co-sc3 Co-sp1 Co-sp2 Co-sp3 Co-l1 Co-l2 Co-l3 Co-ps1 Co-ps2
	Cl-l3 Cl-ps1; K-l1 K-l3
	Mn-sc1 Mn-sc2 Mn-sc3 Mn-l1 Mn-l2
	Pb-sc1 Pb-sc2 Pb-sc3 Pb-sp1 Pb-sp2 Pb-sp3
	Zn-sp3 Zn-ps2
№ 2	Cl-l1 Cl-ps2
	Cr-sc1 ***Cr-sp1 Cr-sp2 Cr-sp3*** Cr-l1 Cr-ps2
	Cu-sc1 Cu-sp1 Cu-sp3 Cu-l1 Cu-ps1 Cu-ps2
	Fe-sc1 Fe-sp3 Fe-l1 Fe-ps2; K-sc1 K-sp2 K-sp3 K-ps2
	Mn-sp1 Mn-sp2 Mn-sp3 Mn-ps2
	Ni-sc1 ***Ni-sp1 Ni-sp2 Ni-sp3*** Ni-l1 Ni-ps2
	S-sc1 S-sp1 S-sp3 S-l1 S-ps2
	Sr-sc1 ***Sr-sp1 Sr-sp2 Sr-sp3*** Sr-l1 Sr-ps2
	V-sc1 ***V-sp1 V-sp2 V-sp3*** V-l1 V-ps2
	W-sc1 ***W-sp1 W-sp2 W-sp3*** W-l1 W-ps2
	Zn-sc1 Zn-sp1 Zn-sp2 Zn-l1
№ 3	***Cl-sc1 Cl-sc2 Cl-sc3*** ***Cl-sp1 Cl-sp2 Cl-sp3*** Cl-ps3
	Co-ps3; Cr-l2; Fe-sc3 Fe-sp2 Fe-l2 Fe-ps3
	K-l2 K-ps1 K-ps3
	Pb-l1 Pb-l2 Pb-l3 Pb-ps1 Pb-ps2 Pb-ps3
	P-sc1 P-sc2 P-sc3 P-sp1 P-sp2 P-sp3 P-l1 P-l2 P-l3 P-ps2 P-ps3
	S-ps3; Sr-sc2 Sr-l2 Sr-ps3; Zn-ps3
№ 4	Ca-sc2 Ca-ps3; Cl-l2
	Cr-sc2 Cr-sc3 Cr-l3 Cr-ps1 Cr-ps3
	Cu-sc2 Cu-sc3 Cu-sp2 Cu-l2 Cu-l3 Cu-ps3
	Fe-sc2 Fe-sp1 Fe-l3 Fe-ps1; K-sc2 K-sc3 K-sp1
	Mn-l3 Mn-ps1 Mn-ps3
	Ni-sc2 Ni-sc3 Ni-l2 Ni-l3 Ni-ps1 Ni-ps3; P-ps1
	S-sc2 S-sc3 S-sp2 S-l2 S-l3 S-ps1
	Sr-sc3 Sr-l3 Sr-ps1
	V-sc2 V-sc3 V-l2 V-l3 V-ps1 V-ps3
	W-sc2 W-sc3 W-l2 W-l3 W-ps1 W-ps3
	Zn-sc2 Zn-sc3 Zn-l2 Zn-l3 Zn-ps1

Примечание. Элементы, демонстрирующие высокую кросс-видовую кластеризацию, выделены жирным шрифтом. Элементы с устойчивой внутривидовой кластеризацией выделены жирным курсивом и подчеркиванием. * условные обозначения: sc = сосна обыкновенная (*P. sylvestris*), sp = ель сибирская (*Picea abies*), l = лиственница сибирская (*L. sibirica*), ps = сосна сибирская (*P. sibirica*).

определяющих это распределение, – остается пока не выясненным. Для поиска ответов на этот вопрос полезным является установление более или менее устойчивых фактов относительно распределения элементов, что позволит также сузить область анализа.

Так, обращает на себя внимание особая роль свинца, который для всех видов группируется всегда в одном и том же (не обязательно единственном для всех) кластере. Случай свинца показывает, что проведенный анализ может позволить избежать неверных интерпретаций. Из дан-

ных табл. 1 следует, что в стволах лиственницы сибирской и сосны сибирской количество и концентрация отсчетов свинца растут (табл. 1, кластер № 1). Однако это не может быть объяснено влиянием роста уровня эмиссии, так как эти показатели в стволах сосны обыкновенной и ели сибирской падают (табл. 1, кластер № 3), при этом древостои находятся в тесном соседстве друг с другом.

На основании анализа, проведенного над четырьмя распространенными хвойными, можно заключить, что распределение Ca, Co и P, по-видимому, не является видоспецифичным. В то же время ряд элементов демонстрируют разброс по кластерам, но всегда группируются относительно вида деревьев. Иными словами, их распределение, вероятно, видоспецифично, хотя причины такого поведения пока не известны. К таким элементам относятся Mn, Pb и Cl в сосне обыкновенной, Pb, Cr, Mn, Ni, Sr, W и Cl в ели сибирской, Cl и Pb в сосне сибирской, а также Pb в лиственнице сибирской.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование было поддержано РФФИ, Правительством Красноярского края, Красноярским краевым фондом науки по проекту “Прогноз региональноспецифичных откликов бореальных лесов горных районов Сибири на глобальные изменения природной среды и траекторий эволюции ландшафтов для снижения экологических рисков и эффективного долгосрочного планирования деятельности различных отраслей экономики”, номер гранта 18-45-240001, и РФФИ по проекту: “Позднеголоценовая динамика бореальных лесов Азии на фоне меняющихся геохимических и климатических условий”, номер гранта 19-05-00091.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baes C.F., McLaughlin S.B.* Trace Elements in Tree Rings: Evidence of Recent and Historical Air Pollution // Science. 1984. V. 224. P. 494–497.

2. *Четвериков А.Ф.* Химический состав годичных слоев прироста деревьев и условия природной среды / Дендрохронология и дендроклиматология. Новосибирск: Наука, 1986. С. 126–130.

3. *Bondietti E.A., Baes III C.F., McLaughlin S.B.* Radial Trends in Cation Ratios in Tree Rings as Indicators of the Impact of Atmospheric Deposition on Forests // Can. J. Forest. Res. 1989. V. 19. P. 586–594.

4. *Хантемиров Р.М.* Биоиндикация загрязнения среды в прошлом на основе анализа содержания химических элементов в годичных слоях древесины / Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. 1996. Т. 16. С. 153–164.

5. *Prohaska T., Stadlbauer C., Wimmer R., Stingeder G., Latkoczy C., Hoffmann E., Stephanowitz H.* Investigation of Element Variability in Tree Rings of Young Norway Spruce by Laser-ablation-ICPMS // Sci. Total Environ. 1998. V. 219. P. 29–39.

6. *Liu Y., Ta W., Bao T., Yang Z., Song H., Liu N., Wang W., Zhang H., Zhang W., An Z.* Trace Elements in Tree Rings and Their Environmental Effects: A Case Study in Xi’an City // Sci. China Ser. D. 2009. V. 52. P. 504–510.

7. *Selin E., Standzenieks P., Boman J., Teeyasoontranont V.* Multi-element Analysis of Tree Rings by EDXRF Spectrometry // X-Ray Spectrom. 1993. V. 22. P. 281–285.

8. *Демаков Ю.П., Швецов С.М., Таланцев В.И., Калинин К.К.* Динамика содержания зольных элементов в годичных слоях старовозрастных сосен, произрастающих в пойменных биотопах // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Лес. Экология. Природопользование. 2011. № 3. С. 25–35.

9. *Медведев И.Ф., Деревягин С.С., Козаченко М.А., Гусакова Н.Н.* Оценка содержания химических элементов в древесине различных пород деревьев // Аграрный научный журнал. 2015. № 3. С. 12–14.

10. *Padilla K.L., Anderson K.A.* Trace Element Concentration in Tree-rings Biomonitoring Centuries of Environmental Change // Chemosphere. 2002. V. 49. P. 575–585.

11. *Goldberg E.L., Zolotarev K.B., Maksimovskaya V.V., Kondratyev V.I., Ovchinnikov D.V., Naurzbaev M.M.* Correlations and Fixation of Some Elements in Tree Rings // Nucl. Instrum. Meth. A. 2007. V. 575. P. 196–198.

12. *Vaganov E.A., Grachev A.M., Shishov V.V., Panyushkina I.P., Leavitt S.W., Knorre A.A., Chebykin E.P., Menyailo O.V.* Elemental Composition of Tree Rings: A New Perspective in Biogeochemistry // Doklady Biological Sciences. 2013. V. 453. P. 375–379.

13. *Panyushkina I.P., Shishov V.V., Grachev A.M., Knorre A.A., Kirdyanov A.V., Leavitt S.W., Vaganov E.A., Chebykin E.P., Zhuchenko E.A., Hughe M.K.* Trends in Elemental Concentrations of Tree Rings from the Siberian Arctic // Tree-Ring Res. 2016. V. 72. P. 67–77.

14. *Menyailo O.V., Hungate B.A., Zech W.* Tree Species Mediated Soil Chemical Changes in a Siberian Artificial Afforestation Experiment // Plant Soil. 2002. V. 242. P. 171–182.

15. *Schugalei L.S.* The Siberian Afforestation Experiment: History, Methodology, and Problems / In: *Binkley D, Menyailo O* (eds). Tree Species Effects on Soils: Implications for Global Change. 2005. Springer, Dordrecht. P. 257–268.

SPECIES-SPECIFIC AND NON-SPECIES-SPECIFIC ELEMENTAL TRENDS IN TREE RINGS

V. L. Gavrikov[a,#], A. I. Fertikov[a], R. A. Sharafutdinov[a], and Academician of the RAS E. A. Vaganov[a,b]

[a] *Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russian Federation*

[b] *V.N. Sukachev Institute of Forest, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russian Federation*

[#] *E-mail: vgavrikov@sfu-kras.ru*

The goal was to find out how consistent the elemental distributions in tree rings are. The dataset was received for a long-term afforestation experiment that included even soil conditions and a variety of conifers (Scots pine, Norway spruce, Siberian pine, and Siberian larch) growing in pure stands. Relative contents of elements (counts) were received through the scanning facility of Itrax Multiscanner (COX Analytical Systems). Every element was attributed with two variables: concentration of counts and quantity of counts. A cluster analysis was performed in a four-dimensional space of standard deviations and linear slopes of the variables. The elements studied non-randomly distribute over the clusters. Three elements (Ca, Co, and P) display a high consistency of distribution parameters in tree rings as they cluster largely irrespective of species. A few elements (Mn, Pb, Cl, Cr, Ni, Sr, and W) cluster consistently within species. The results may help to concentrate research on such elements.

Keywords: cluster analysis, dendrochemistry, Siberian conifers, tree rings, wood