

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт фундаментальной биологии и биотехнологии
Кафедра биофизики

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____ В.А. Кратасюк
подпись

« ____ » _____ 2019г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

03.03.02 - Физика

Выявление трендов распределения химических элементов в годичных
кольцах с помощью рентгенофлуоресцентного анализа

Руководитель _____
подпись, дата

Канд.биол.наук

И.В.Свидерская

Выпускник _____
подпись, дата

Д.В.Доржиев

Красноярск, 2019

РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа по теме "Выявление трендов распределения химических элементов в годичных кольцах с помощью рентгенофлуоресцентного анализа" содержит 27 страниц текстового документа, 16 использованных источника, 9 рисунков, 1 таблицу, 2 формулы.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ, ITRAX MULTISCANNER, ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГОДИЧНЫХ КОЛЕЦ, РАДИАЛЬНАЯ И ПОГОДИЧНАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ СОДЕРЖАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ.

Объектом исследования является керн лиственницы сибирской, добытый приростным буравом.

Для изучения распределений содержания химических элементов в годичных кольцах использовался рентгенофлуоресцентный анализ.

Цель: установить закономерности временной (погодичной) и радиальной изменчивости содержания Ca, K, Cl, Fe, P, Mg, Zn, Cu, Ni, W, Mn, Al, Ba, V, Sr, Si, Hg, Ar, Rb, Pb, Cs в годичных кольцах лиственницы сибирской.

Задачи: 1) Измерить содержание Ca, K, Cl, Fe, P, Mg, Zn, Cu, Ni, W, Mn, Al, Ba, V, Sr, Si, Hg, Ar, Rb, Pb, Cs рентгенофлуоресцентным методом с помощью ITRAX сканера.

2) Разработать способы обработки и представления данных о содержании химических элементов, полученных с помощью рентгенофлуоресцентного сканера.

3) Описать различия и сходства в радиальной изменчивости содержания ряда химических элементов в радиальном направлении в стволе и внутри отдельных годичных колец лиственницы сибирской.

СОДЕРЖАНИЕ

РЕФЕРАТ.....	2
СОДЕРЖАНИЕ.....	3
ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 Обзор литературы	6
1.1 Содержание химических элементов в годовых кольцах как способ крепления информации о климатических условиях.....	6
1.2 Первая представленная временная динамика содержания важнейших химических элементов в годовых кольцах лиственницы.....	7
2 Материалы и методы исследования.....	13
3 Результаты и обсуждение.....	19
3.1 Обработка данных ITRAX сканера.....	19
3.2 Получение распределений содержания химических элементов вдоль радиуса годового кольца.....	20
3.3 Установление временной динамики распределения химических элементов вдоль всего образца.....	22
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	25
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	26

ВВЕДЕНИЕ

Изменчивость структуры ксилемы деревьев уже в течение продолжительного времени интересует ученых, поскольку ксилема является водопроводящей тканью, эффективность функционирования которой во многом определяет рост, продуктивность и выживаемость деревьев, которые составляют основную часть наземных экосистем планеты и в которых сосредоточена их основная биомасса. Кроме того, деревья – это основное звено в связывании углерода атмосферы на характерных временах от десятков до нескольких сотен и даже миллионов лет в геохронологическом аспекте. Для радиальной (т.е. вдоль радиуса ствола) структуры древесины умеренного и бореального климатов характерно наличие годичных слоев прироста, формирование которых вызвано чередованием сезонов роста и покоя. Закономерности радиальной изменчивости размеров клеток внутри годичных колец, т.е. от внутренней границы кольца к внешней обусловлены особенностями процессов роста и дифференциации камбиальных производных в течение сезона. Предполагается, что элементный состав древесной массы, а вся масса древесины сосредоточена в целлюлозе клеточных стенок, может дать дополнительную информацию об изменчивости климата в прошлом, а также истории поступления техногенных загрязнений из атмосферы. Однако изучение вариабельности элементного состава целлюлозы клеточных стенок внутри годичных колец только начинается, благодаря появлению метода, позволяющего не только с высокой точностью определять содержание целого ряда элементов, но и делать это с шагом в 50 – 60 микрометров. Таким образом **целью данного исследования** являлось установить закономерности временной (погодичной) и радиальной изменчивости содержания Ca, K, Cl, Fe, P, Mg, Zn, Cu, Ni, W, Mn, Al, Ba, V, Sr, Si, Hg, Ar, Rb, Pb, Cs в годичных кольцах лиственницы сибирской.

Передо мной были поставлены следующие задачи:

– Измерить содержание Ca, K, Cl, Fe, P, Mg, Zn, Cu, Ni, W, Mn, Al, Ba, V, Sr, Si, Hg, Ar, Rb, Pb, Cs рентгенофлуоресцентным методом с помощью ITRAX сканера.

– Разработать способы обработки и представления данных о содержании химических элементов, полученных с помощью рентгенофлуоресцентного сканера.

– Описать различия и сходства в радиальной изменчивости содержания ряда химических элементов в радиальном направлении в стволе и внутри отдельных годовичных колец лиственницы сибирской.

1. Обзор литературы

1.1 Содержание химических элементов в годичных кольцах как способ крепления информации о климатических условиях

В течение жизни древесного растения реализуются различные сочетания физических факторов окружающей среды, которые находят свой отпечаток в строении годичных колец. Годичные кольца сохраняют свою структуру и химический состав на протяжении всей жизни дерева, а также в течение долгого времени после его гибели. Всё это делает древесные растения уникальным объектом исследования процессов взаимодействия в системе «живой организм – окружающая среда», предоставляя исследователю богатый статистический материал проведённых самой природой тысячелетних экспериментов в масштабах всей планеты[6].

Химические элементы, которые связаны с ионным составом цитоплазмы клеток, являются важнейшими компонентами высших растений. Они обеспечивают различные процессы жизнедеятельности растений: функционирование огромного числа ферментов, поддержание клеточной структуры и др.[3]. Химические элементы при поступлении из почвы выполняют свои функции и со смертью растения замыкаются важнейшие биогеохимические циклы[4]. Долгоживущие деревья – элементы биогеохимических циклов с разными характеристическими временами: от одного года до веков. Формируя годичное кольцо каждый год, деревья, с одной стороны, закрепляют текущие климатические условия роста и развития, с другой – накапливают информацию об изменениях в окружающей эти деревья среде[5]. Клетки древесины после отмирания представляют собой систему водопроводящих сосудов, которые состоят из одревесневших стенок. Химические элементы, в свою очередь, жёстко связаны с веществом клеточных стенок и сохраняют эту связь на протяжении

столетий. Таким образом, эти химические элементы являются источником информации о факторах и процессах, которые существовали в период созревания клеток древесины.

1.2 Первая представленная временная динамика содержания важнейших химических элементов в годичных кольцах лиственницы

В статье 2013 года Е. А. Ваганова "Дендрохронология элементного состава как перспективное направление биогеохимии" были впервые представлены изменения содержания таких элементов как: Ca, Mg, Sr, Ba, Cl, Si с 1300 по 2000 г. н.э. в годичных кольцах лиственницы Гмелина полуострова Таймыр. Максимальное содержание в древесине имеют элементы ионного состава цитоплазмы - кальций и калий. Минимальное содержание установлено у химических аналогов кальция и магния - бария и стронция. Исследованные элементы разделились на три группы. В первой группе находятся фосфор и калий, их временная динамика представляет собой устойчивый уровень концентрации на протяжении 650 – ти лет а затем резкое увеличение концентрации в годичных кольцах после 1950 – го года (рис. 1). Во второй группе находятся щелочно – земельные элементы: кальций, стронций, барий, магний. Их временная динамика представляет собой постепенное уменьшение концентрации от прошлого к современности (рис. 2). Третья группа состоит из хлора и кремния, их временная динамика тесно коррелирует, хотя характеризуются они абсолютно разными свойствами (рис. 3). Причина тесной корреляции пока не ясна.

Фосфор и калий в древесных кольцах возрастают не просто так с 1950 года. Азот, калий и фосфор – главные элементы, которые ограничивают рост растений, причём взаимосвязано[8]. В почвах в зоне вечной мерзлоты азот является главным элементом ограничивающим рост растений[9], наличие калия и фосфора способно изменяться при изменении кислотности почв[10],

но не в 10 раз, как оказалось в этой работе. Резкое увеличение содержания фосфора и калия в древесине - потенциальное потребление этих элементов в ответ на увеличение азотосодержащих соединений и увеличение содержания азота в почве. Увеличение азота в почве - повсеместное явление в связи с ростом промышленных отходов. Отношение фосфора к калию (P:K) составляло 1:10 за период с 1300 – 1950 год и при повышении концентраций элементов в период 1950 - 2000 год отношение увеличилось до 1:5. Этот факт говорит о накоплении фосфора по сравнению с калием при уменьшении азотного лимитирования в почве, а это в свою очередь указывает на действие определенных механизмов, которые выполняют баланс между макроэлементами при поглощении их из почвы и при задержке в структуре клеток ксилемы.[11].

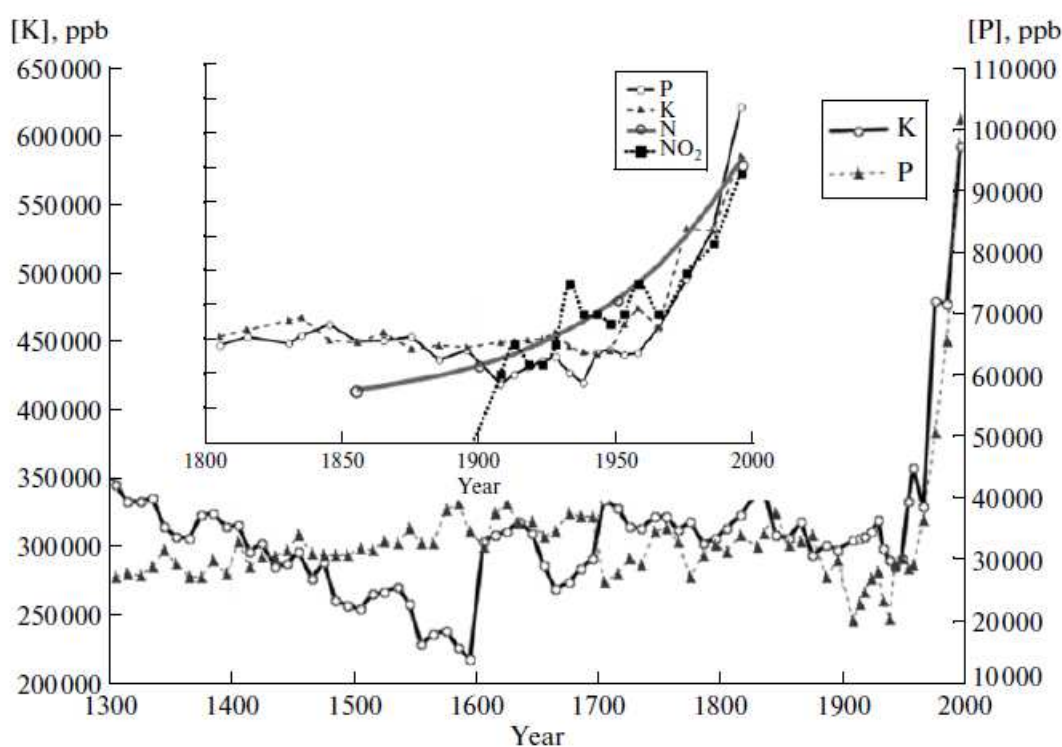


Рисунок 1 - Временная изменчивость концентрации К и Р в годичных кольцах (в ед. ppb). На врезке сопоставление динамики К и Р с содержанием активного азота N в биосфере и атмосферного NO₂ за последние 150 лет и 100 лет соответственно по данным[14].

Содержание Ca, Sr, Mg и Ba в последние 700 лет уменьшилось в древесине лиственниц почти в 3 раза (рис. 2). Кальций и магний – это основные зольные элементы стволовой древесины, которые выполняют функцию цементирования клеток и участвуют в ионном обмене клеток. В почве катионы кальция, стронция и магния являются основными обменными ионами почвенного поглощающего комплекса (ППК). В последние сто лет отмечается снижение количества этих катионов в почве [12,13]. Основной причиной обеднения ППК является снижение pH почв из-за кислотных осадков и замещения Ca^{2+} и Mg^{2+} в ППК на катионы Al^{3+} [14].

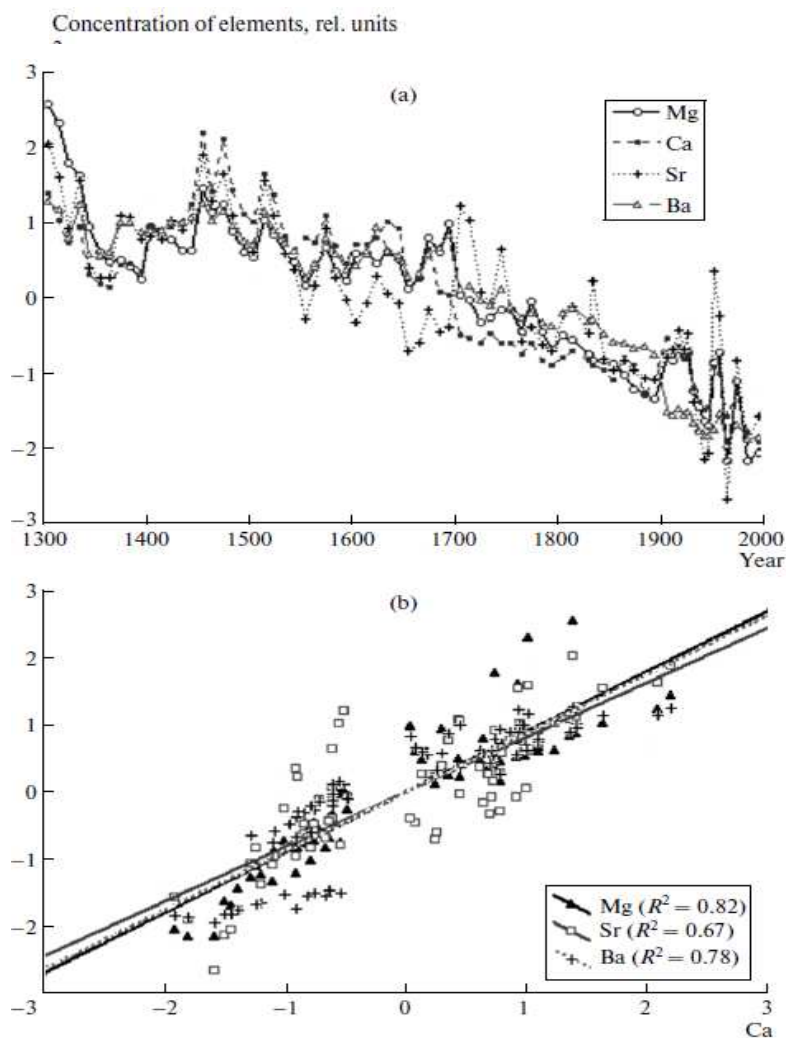


Рисунок 2 – Временная изменчивость Ca, Ba, Mg и Sr в годичных кольцах (a) и корреляционные диаграммы концентраций этих элементов по отношению к Ca (b). Для удобства сравнения концентрации приведены к относительным

величинам, т.е. :
$$Z_{scores} = \frac{[C_{current}] - [C_{average}]}{\sigma[C]}$$

Но найденная тенденция постепенного снижения содержания кальция, бария, стронция и магния за последние 700 лет свидетельствует, что увеличение кислотности почв и обеднение ППК криогенных почв Таймыра этими элементами не связано с кислотными осадками, т.к. те наблюдаются лишь последние 50 – 70 лет. Возможной причиной является конкуренция между надпочвенным и древесным покровом за макроэлементы. В условиях лесотундры прирост почвенного покрова намного превышает прирост древесного полога [15], и конкуренция за макроэлементы между ними может значительно возрасть, особенно если поступление их из слоя сезонного оттаивания ограничено.

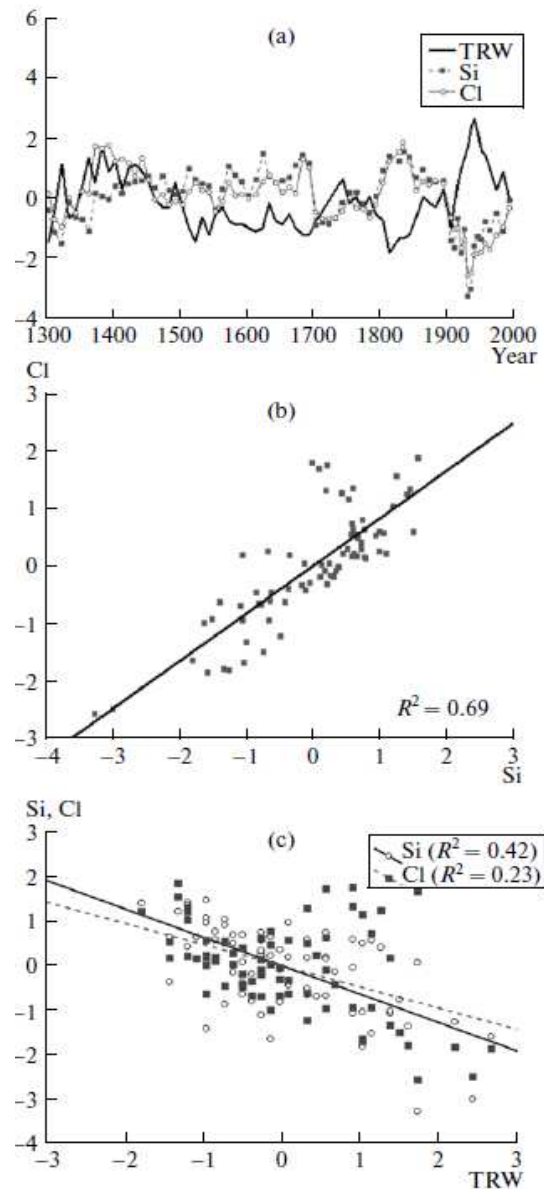


Рисунок 3 – Временная изменчивость концентрации Si и Cl в годичных кольцах в сопоставлении с пятилетней сглаженной древесно-кольцевой хронологией (a), корреляционные диаграммы между Si и Cl (b), а так же между Si, Cl и радиальным приростом деревьев (c) за весь период измерений. TRW – стандартная древесно-кольцевая хронология, нормированная к среднему значению и среднеквадратичному отклонению.

Учёными была выявлена отрицательная корреляция между концентрацией кремния и хлора и относительным радиальным приростом древесных растений в условиях лесотундры (рис. 3). Раньше показывали, что

относительный прирост деревьев в зоне вечной мерзлоты определяется изменениями летней температуры [7]. Кремний участвует в формировании клеточных стенок годичных колец, а значит, его концентрация должна меняться в зависимости от внешних условий, влияющих на процессы созревания трахеид и продукции. При повышении температуры ускоряется процесс продукции клеток древесины, но при ограниченном потоке кремния из почвы концентрация в формирующихся клетках так же уменьшается. Функции хлора остаются неясными. Но хлор является индикатором внешнего влияния климатических условий на формирование древесных колец [16].

2. Материалы и методы

Определение элементного состава древесины годичных колец на севере Средней Сибири рентгенофлуоресцентным методом

План работ по проекту предусматривал измерения содержания ряда химических элементов в структуре годичных колец древесины лиственницы, растущих на криогенных почвах в районе поселка Тура, Эвенкия, Красноярский край. На сегодняшний день существует немало методов определения элементного состава образцов различной природы, но рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) единственный метод, при котором образец не подвергается разрушению и даже остается пригодным для измерений и изучения параметров клеточной структуры. Несомненные преимущества метода заключаются в том, что можно работать с исходным агрегатным состоянием образца, и при этом достигаются низкие пределы обнаружения. Использование РФА для получения данных по элементному составу годичных колец деревьев представляется весьма перспективным направлением, позволяющим связать особенности клеточной структуры годичных колец с интенсивностью физиологических и биохимических процессов, лежащих в основе роста годичных колец. Именно для определения элементного состава образцов древесины был разработан Itrax Multiscanner (разработчик и производитель COXAnalytical, Швеция) – сканирующий рентгенофлуоресцентный сканер со специализированным программным обеспечением Multi Scanner Navigator (MSN), позволяющим рассчитывать не только относительное содержание элементов в частях образца, но и их абсолютное содержание.

В анализаторе используется рентгеновская трубка с хромовым анодом мощностью 1900 Вт, что обеспечивает оптимальное возбуждение элементов за счет мягкого рентгеновского излучения высокой интенсивности. Кремний

дрейфовый детектор обеспечивает разрешение получаемого сигнала величиной 140eV (ширина на полувысоте) при энергии 5.9 keV и скоростью счета более 200 000 измерений в секунду. Особенность данного прибора состоит в использовании коллимирующей поликапиллярной оптики, которая позволяет генерировать пучок прямоугольного сечения с шириной 15 – 22 мм и высотой 50 – 100 микрометров, при этом ход шагового двигателя обеспечивающего передвижение образца относительно детектора и рентгеновской трубки составляет 10 микрометров. Данные параметры позволяют проводить измерения с минимальным пространственным разрешением 10 – 20 точек на миллиметр и по интенсивности излучения соответственно рассчитывать содержание элементов в 10 – 20 независимых точках на 1 мм образца.

Этот прибор очень дорог, используется только исследовательскими лабораториями, не производится серийно, а только по заказу. В настоящее время изготовлено всего лишь несколько экземпляров, которые, однако, не используются для определения элементного состава, а только для измерения рентгеновской плотности годовичных колец деревьев, что методически значительно проще. СФУ единственный владелец этого прибора на территории России. Поскольку нам предстояло впервые определять содержание элементов в годовичных кольцах деревьев, то прежде всего была поставлена цель методики пробоподготовки. В результате сравнения различных способов пробоподготовки (лазерная резка, гидроабразивная резка, шлифование абразивными материалами) мы остановились на следующем: резка больших образцов осуществляется циркулярной пилой для получения необходимых размеров. Подготовка гладкой поверхности проводится на санном микротоме. При подготовке поверхности образца на микротоме сухие образцы смачиваются небольшим количеством обязательно деионизированной воды.

В анализаторе ITRAXMultiscanner, вакуумизирован только детектор излучения, образец находится в воздушном пространстве. Диапазон

определяемых элементов начинается от Mg. При использовании рентгеновской трубки с Cr анодом в оптимальном режиме (LE – lightelement), с максимально возможным пределом обнаружения для данного анализатора, диапазон определяемых элементов заканчивается на Ca. Для расширения диапазона используется режим (HE – heavyelement). В данном режиме за счет изменения параметров работы рентгеновской трубки уменьшаются пределы обнаружения легких элементов, но появляется возможность анализировать содержание металлов и элементов до $Z=72$. При этом пределы обнаружения тяжелых элементов также высоки, т.е. для количественного определения необходимы высокие концентрации, что не свойственно для образцов древесины. Данный режим является оценочным.

Для количественного определения всего спектра элементов необходимо при анализе легких элементов использовать рентгеновскую трубку с хромовым анодом, а для тяжелых элементов трубку с молибденовым анодом.

Сбор образцов осуществлялся по стандартной дендрохронологической методике. Образцы представляют собой керны диаметром 10 мм, взятые из стволов деревьев на высоте 1.3 м. Если необходимо получить данные не только по элементному составу, но и по клеточной структуре, то надо взять два керна, отстоящие друг от друга в вертикальном направлении не более 10 см. Возможно, также в качестве образцов использовать поперечные спилы стволов деревьев, так называемые диски. Для всех отобранных образцов проводится визуальный контроль на отсутствие гнили, трещин, сучков и других деформаций.

Вне зависимости от исходного материала, для проведения измерений необходимо получить образец шириной 5 – 10 мм, толщиной 1 – 3 мм с гладкой поверхностью, перпендикулярной направлению волокон древесины. Далее подготовленные и промаркированные образцы устанавливаются и закрепляются в рамке автосэмплера. Рамка с образцами сканируется для получения оптического изображения и устанавливается в сканер. Оптическое

изображение используется, как карта, для навигации зоны сканирования по поверхности образцов (рис. 4).



Рисунок 4 – Образцы древесины, установленные в автосэмплер ITRAX сканера.

РФА анализ является относительным методом и для перевода интенсивности рентгеновской линии в содержание в пробе элемента которому эта линия принадлежит, необходимо использовать стандартные образцы (СО). Градуировочная зависимость строится по набору проб аналогичных по составу, что позволяет не учитывать значительную часть факторов влияющих на пропорциональную зависимость измеряемой интенсивности флуоресценции и пересчитанной концентрации исследуемого элемента. В настоящий момент используются стандартные образцы «Травосмесь ТР – 1» и «Лист березы ЛБ – 1», полученные в Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН. Для получения стандартных образцов с матрицей, полностью идентичной исследуемым образцам, проводится работа по подготовке стандартных проб древесного материала, который будет использоваться как калибровочный, после того, как его

элементный состав будет установлен с помощью наиболее точного, но разрушающего метода – масс – спектрометрии.

Перед началом измерений необходимо установить предел обнаружения. Предел обнаружения (или предел детектирования) является важной полуколичественной характеристикой любого аналитического прибора, которая позволяет оценить чувствительность прибора при анализе того или иного элемента. В анализаторе Itrax Multiscanner предел обнаружения рассчитывается автоматически, по результатам измерений стандартного образца. Формула для расчета предела обнаружения:

$$D.L = \frac{3 \cdot \sqrt{\text{Background}}}{\text{peakarea}} \cdot \text{certified concentration}$$

После преобразования

$$DL \approx \frac{3 \cdot \sqrt{B \cdot FWHM}}{0.74 \cdot h \cdot FWHM \cdot 1.064} \cdot \text{conc} = \frac{\sqrt{B}}{h} \cdot \frac{3.809}{\sqrt{FWHM}} \cdot \text{conc}$$

Где новые параметры отражены на рисунке 5.

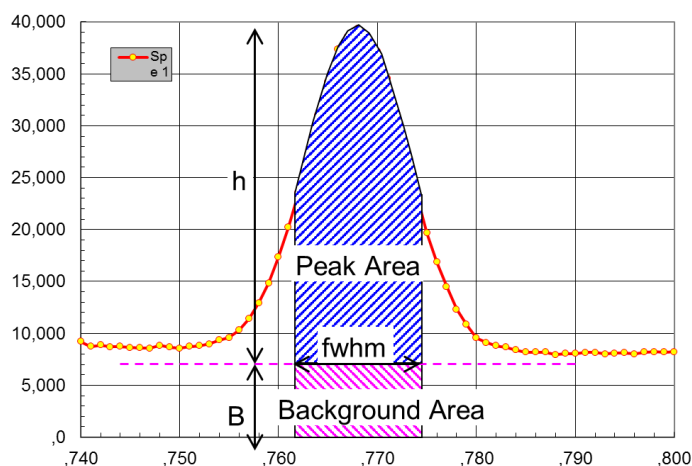


Рисунок 5 – Параметры измерений стандартного образца, используемые при расчете предела обнаружения

Время экспозиции, сила тока и напряжение подаваемые на рентгеновскую трубку перечень элементов устанавливаются в подпрограммном продукте QSpec (Рис. 6).

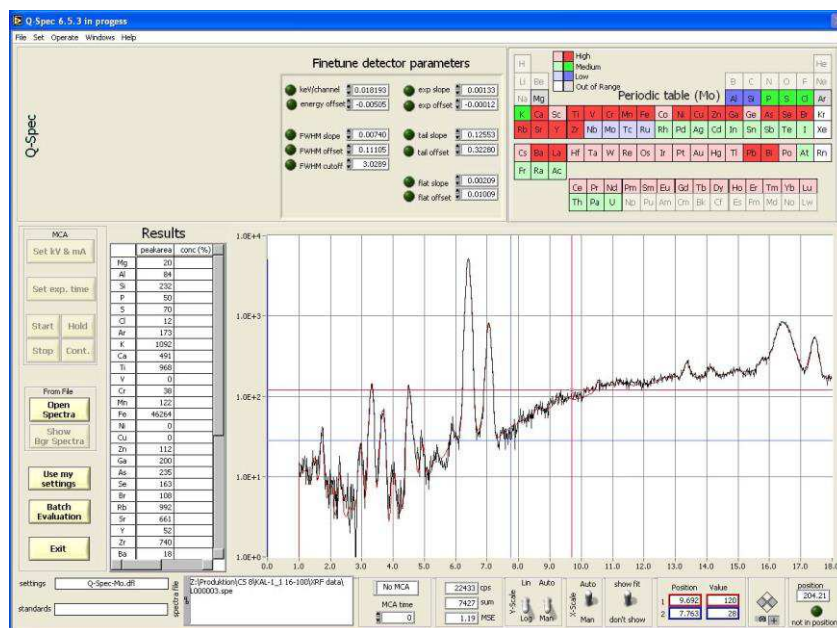


Рисунок 6 – Интерфейс программы QSpec, для настройки параметров анализа.

При анализе использовался следующий режим сканирования образцов: шаг сканирования 50 микрон, сила тока 50 мА и напряжение 30 кВ, время сканирования на каждом шаге 10 с. Данный режим сканирования выбран по рекомендации производителя и в результате серии собственных экспериментов. Шаг 50 микрон позволяет анализировать пробы с минимальным разрешением, поскольку перекрытие анализируемых участков в двух последующих измерениях отсутствует при шаге начиная с 80 микрон. Длительность сканирования одного образца зависит от его длины. Для образца длиной 10 – 15 см она составляет 5 – 7 дней.

3. Результаты и обсуждения

3.1. Обработка данных ITRAX сканера

Для начала было необходимо произвести датировку образца (сопоставить год и каждое годичное кольцо на образце), а так же отметить все года на статистических данных для удобства в дальнейшей работе. Сначала датировка проводилась на фотографии образца с помощью приложения AxioVision, но для того чтобы поместить измеренную ширину, а соответственно и год, на огромные статистические данные выдаваемые сканером требовалось много времени, и данный метод оказался выполнимым, но трудоёмким. После сопоставления нескольких колец со статистическими данными были построены несколько графиков изменчивости содержания кальция внутри одного годичного кольца (рис.7)

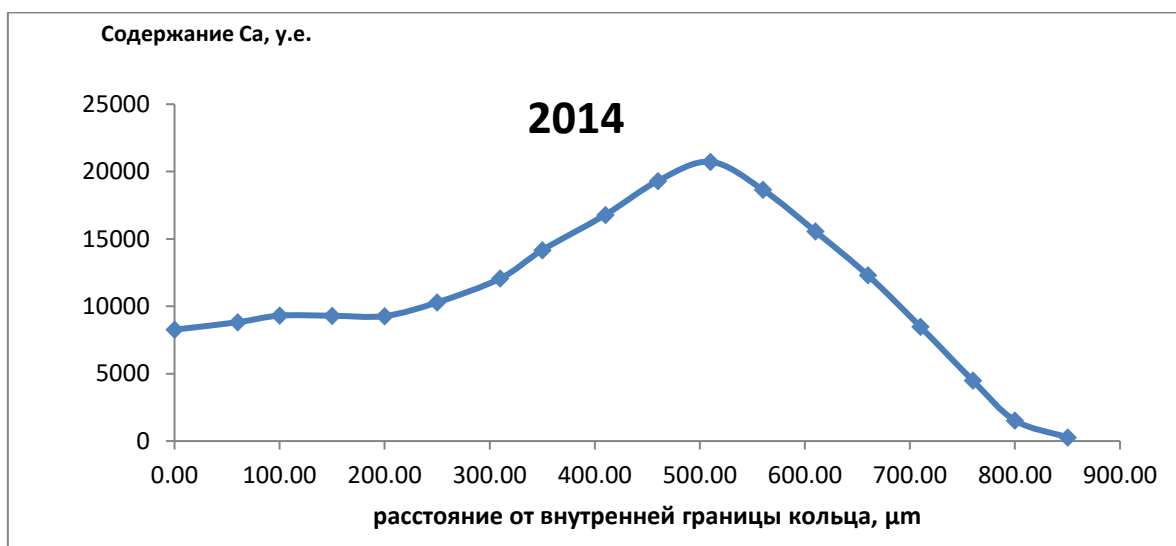


Рисунок 7 – Тенденция изменчивости содержания Са вдоль радиуса годичного кольца

Из рисунка видно, что кальций имеет выраженный тренд изменчивости содержания вдоль радиуса кольца. Тренд заключается в том, что с внутренней границы кольца начинается рост содержания кальция достигающий пика, который легко отследить на статистических данных, а затем начинается спад до какого – то минимального значения. Рост содержания кальция после этого минимального значения указывает на начало следующего годичного кольца. Этот факт позволил относительно просто провести датировку и отметить все года на статистических данных.

3.2. Получение распределений содержания химических элементов вдоль радиуса годичного кольца

После датировки было решено разделить химические элементы, обнаруженные ITRAX сканером, на две группы:

1) Химические элементы с выраженным трендом изменчивости содержания вдоль радиуса годичного кольца(рис.8)

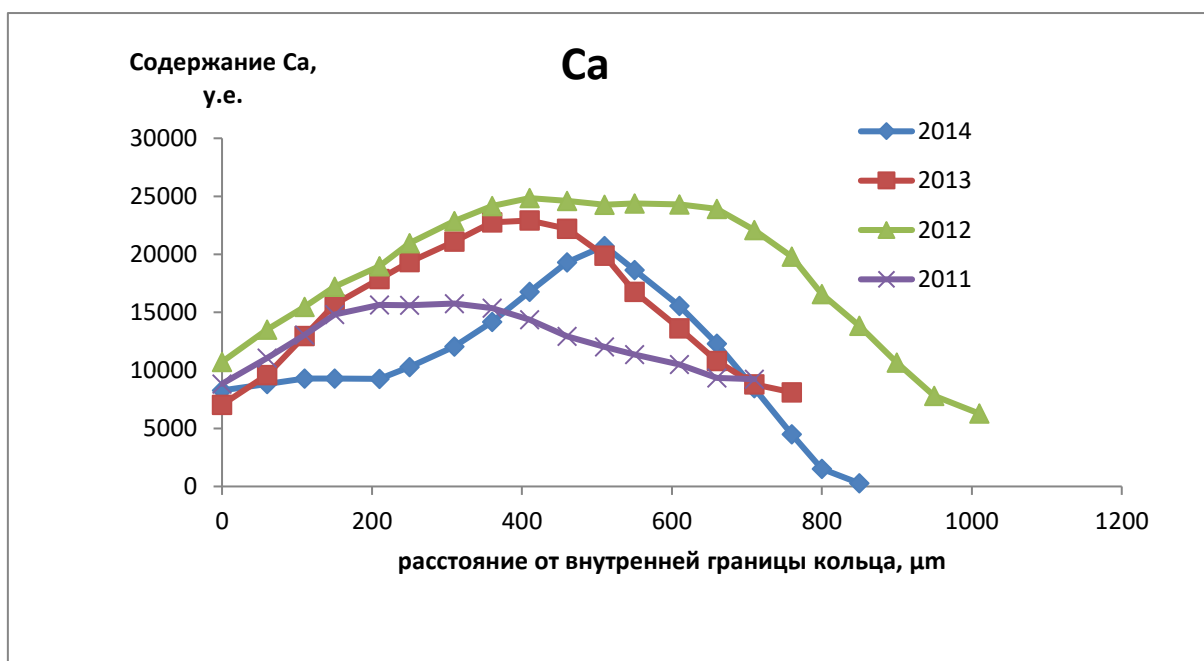


Рисунок 8 – Распределение содержания кальция для четырёх лет

2) Химические элементы, в которых график распределения концентрации в годичном кольце не образовывал функцию, а представлял из себя набор из дискретных данных (рис.9)

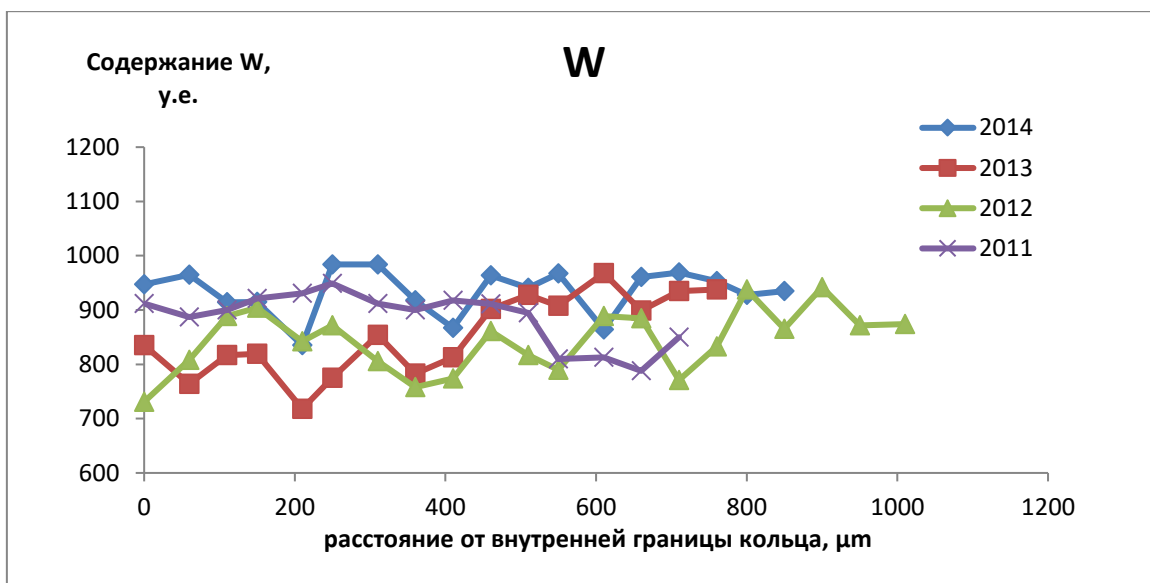


Рисунок 9 – Распределение содержания вольфрама для четырёх лет

Для выполнения этой задачи были построены распределения содержания для следующих элементов: Ca, K, Cl, Fe, P, Mg, Zn, Cu, Ni, W, Mn, Al.

Таблица 1 - Оценка данных

Элементы с выраженным трендом изменчивости содержания вдоль радиуса годичного кольца	Элементы, в которых график распределения концентрации в годичном кольце не образовывал функцию, а представлял из себя набор дискретных данных
Ca, K, Cl, S, Fe	P, Mg, Zn, Cu, Ni, W, Mn, Al

3.3 Установление временной динамики распределения химических элементов вдоль всего образца.

Для дальнейших расчётов потребовалось рассчитать суммарные значения содержания химических элементов и сопоставить с соответствующим годом. После выполнения вышестоящей задачи необходимо было исключить очевидный фактор, влияющий на суммарное содержание химического элемента в годичном кольце, – его ширина. (рис.10). В таком случае дальнейшая работа должна проводиться не с суммарным содержанием, а с плотностью содержания (суммарное содержание поделённое на ширину соответствующего годичного кольца).

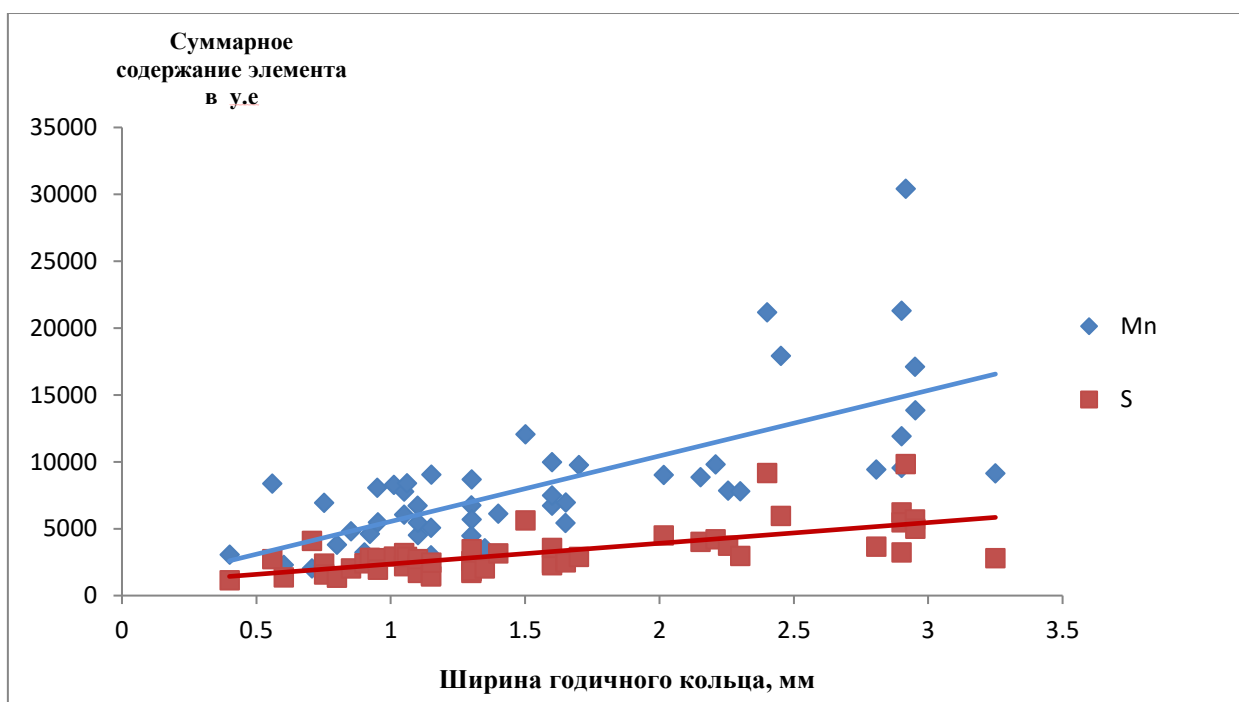


Рисунок 10 – Зависимость содержания химического элемента в годичном кольце от его ширины

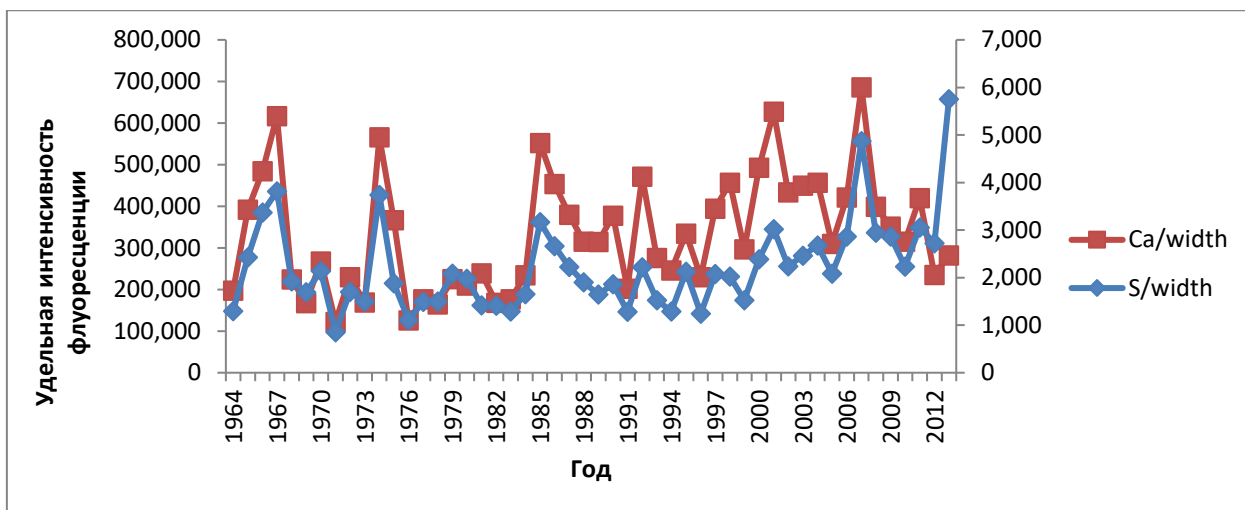


Рисунок 11 – Временная динамика изменчивости плотности содержания кальция и серы

При построении графиков, подобных графику 11, для всех элементов выяснилось, что большинство плотностей содержания элемента изменяются во времени синхронно. Это же подтверждает кросскорреляционный анализ представленный на рисунке 12.

	Ca	Mn	K	Cl	S	Si	Al	Ni	Cu	Pb	W	Hg	Sr	Rb	Zn	Cs	Ba	Fe	V	P	Ar
Ca	1,00	0,60	0,62	0,68	0,69	0,88	0,86	0,73	0,60	0,20	0,60	0,10	0,50	0,43	-0,04	0,21	0,86	0,89	0,61	0,44	0,71
Mn	0,60	1,00	0,52	0,45	0,60	0,53	0,83	0,77	0,78	0,11	0,74	0,21	0,57	0,35	-0,08	0,10	0,59	0,34	0,74	0,45	0,70
K	0,62	0,52	1,00	0,86	0,97	0,49	0,72	0,63	0,52	0,59	0,75	0,58	0,48	0,82	0,66	0,74	0,77	0,36	0,57	0,94	0,88
Cl	0,68	0,45	0,86	1,00	0,86	0,74	0,62	0,41	0,23	0,44	0,49	0,23	0,16	0,64	0,40	0,51	0,64	0,52	0,26	0,75	0,75
S	0,69	0,60	0,97	0,86	1,00	0,57	0,80	0,70	0,58	0,55	0,78	0,52	0,52	0,81	0,58	0,70	0,82	0,45	0,63	0,92	0,91
Si	0,88	0,53	0,49	0,74	0,57	1,00	0,70	0,51	0,33	0,09	0,39	-0,07	0,15	0,27	-0,16	0,09	0,66	0,88	0,30	0,33	0,56
Al	0,86	0,83	0,72	0,62	0,80	0,70	1,00	0,93	0,85	0,28	0,84	0,36	0,70	0,56	0,09	0,31	0,85	0,64	0,85	0,63	0,86
Ni	0,73	0,77	0,63	0,41	0,70	0,51	0,93	1,00	0,96	0,36	0,92	0,47	0,84	0,61	0,11	0,28	0,82	0,49	0,94	0,55	0,84
Cu	0,60	0,78	0,52	0,23	0,58	0,33	0,85	0,96	1,00	0,24	0,87	0,45	0,89	0,48	0,04	0,18	0,71	0,33	0,98	0,44	0,73
Pb	0,20	0,11	0,59	0,44	0,55	0,09	0,28	0,36	0,24	1,00	0,56	0,69	0,26	0,74	0,56	0,60	0,46	0,08	0,24	0,62	0,61
W	0,60	0,74	0,75	0,49	0,78	0,39	0,84	0,92	0,87	0,56	1,00	0,68	0,75	0,75	0,29	0,47	0,78	0,32	0,86	0,72	0,93
Hg	0,10	0,21	0,58	0,23	0,52	-0,07	0,36	0,47	0,45	0,69	0,68	1,00	0,37	0,62	0,62	0,61	0,42	-0,05	0,46	0,67	0,58
Sr	0,50	0,57	0,48	0,16	0,52	0,15	0,70	0,84	0,89	0,26	0,75	0,37	1,00	0,53	0,13	0,22	0,65	0,18	0,92	0,39	0,63
Rb	0,43	0,35	0,82	0,64	0,81	0,27	0,56	0,61	0,48	0,74	0,75	0,62	0,53	1,00	0,63	0,68	0,66	0,23	0,52	0,81	0,83
Zn	-0,04	-0,08	0,66	0,40	0,58	-0,16	0,09	0,11	0,04	0,56	0,29	0,62	0,13	0,63	1,00	0,87	0,30	-0,16	0,14	0,76	0,42
Cs	0,21	0,10	0,74	0,51	0,70	0,09	0,31	0,28	0,18	0,60	0,47	0,61	0,22	0,68	0,87	1,00	0,55	0,11	0,26	0,85	0,59
Ba	0,86	0,59	0,77	0,64	0,82	0,66	0,85	0,82	0,71	0,46	0,78	0,42	0,65	0,66	0,30	0,55	1,00	0,69	0,73	0,66	0,86
Fe	0,89	0,34	0,36	0,52	0,45	0,88	0,64	0,49	0,33	0,08	0,32	-0,05	0,18	0,23	-0,16	0,11	0,69	1,00	0,31	0,22	0,46
V	0,61	0,74	0,57	0,26	0,63	0,30	0,85	0,94	0,98	0,24	0,86	0,46	0,92	0,52	0,14	0,26	0,73	0,31	1,00	0,50	0,74
Pb	0,44	0,45	0,94	0,75	0,92	0,33	0,63	0,55	0,44	0,62	0,72	0,67	0,39	0,81	0,76	0,85	0,66	0,22	0,50	1,00	0,84
Ar	0,71	0,70	0,88	0,75	0,91	0,56	0,86	0,84	0,73	0,61	0,93	0,58	0,63	0,83	0,42	0,59	0,86	0,46	0,74	0,84	1,00

Рисунок 12 - Таблица корреляций плотностей содержания элементов. Зелёным отмечены коэффициенты корреляции больше 0,5

Для наглядности был построен график представленный на рисунке 13. Для построения было произведено сглаживание по трём точкам, так как условные единицы интенсивности флуоресценции у элементов могут отличаться на порядок и больше.

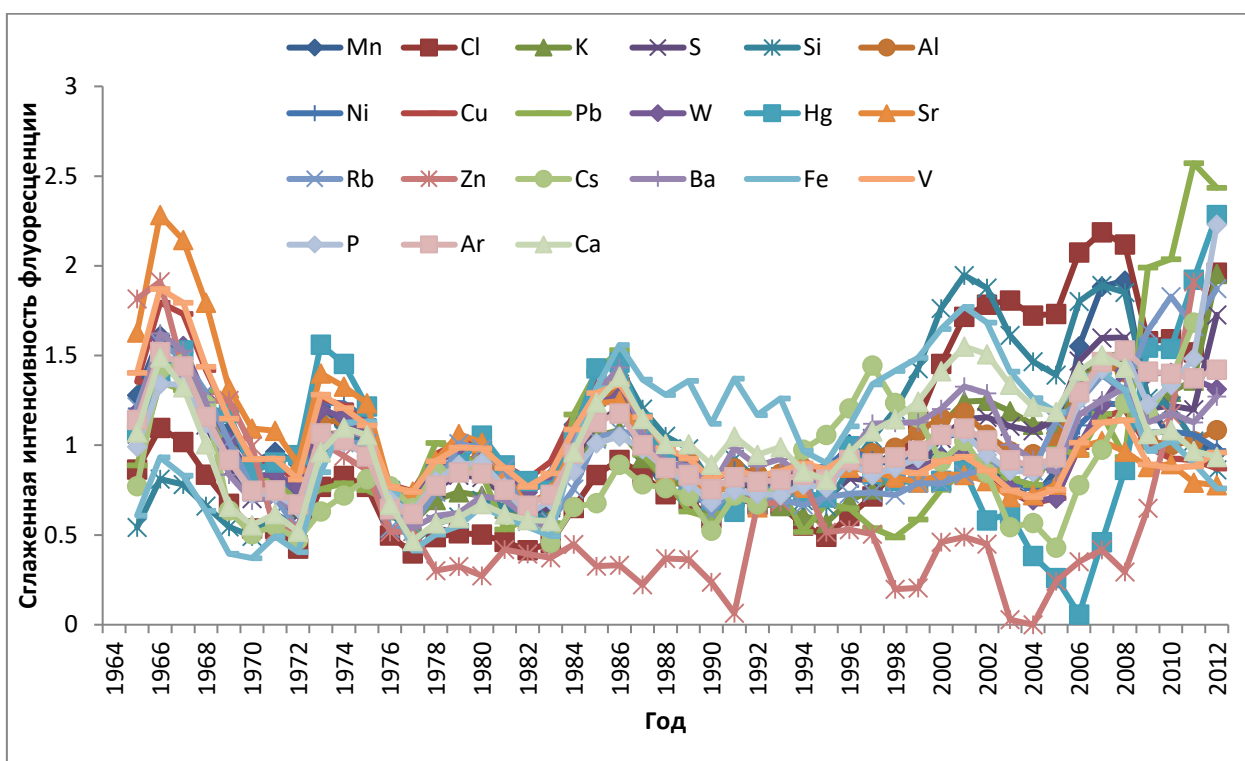


Рисунок 13 – Диаграмма сглаженных индексов концентрации для всех 21 элемента

Легко видеть, что динамика синхронна у всех изученных элементов в первые тридцать лет роста дерева, а затем начинается рассинхронизация, что особенно заметно для динамики содержания таких элементов как: Цинк, Ртуть, Цезий, Свинец, Аргон, Хлор, Кремний. В дальнейшем планируется выяснить причину этой рассинхронизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Содержание химических элементов в древесине существенно варьирует вдоль радиуса ствола и цикличность в радиальной изменчивости соответствует чередованию годичных колец.

Радиальная изменчивость содержания Ca, K, Cl, S, Fe вдоль радиуса от внутренней границы кольца к внешней характеризуется наличием сезонного тренда, в то время как радиальная изменчивость содержания P, Mg, Zn, Cu, Ni, W, Mn, Al не имеет сезонного тренда, а представляет собой отклонения от среднего значения.

Погодичная изменчивость суммарного содержания изученных элементов синхронна, что указывает на ее обусловленность процессами сезонного формирования годичных колец и погодными условиями.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Методы дендрохронологии Шиятов С.Г., Ваганов Е.А., Кирдянов А.В., Круглов В.Б., Мазепа В.С., Наурзбаев М.М., Хантемиров Р.М. Учебно-методическое пособие. Красноярск: КрасГУ, 2000. 80 с.
2. Ваганов Е. А. Дендрохронология элементного состава как перспективное направление биогеохимии, Е. А. Ваганов А. М. Грачев, В. В. Шишов, И. П. Панюшкина, С. У. Левитт, А. А. Кнорре, Е. П. Чебыкин, О. В. Меняйло // Доклады академии наук, 2013, том 453, № 6, с. 702 – 706.
3. Taiz L., Zeiger E. Plant Physiology. V Ed. Sunderland: Sinauer Assoc., 2010. 782 p.
4. Ковда В.Ф. Биогеохимия почвенного покрова. М.: Наука, 1985. 264 с.
5. Vaganov E.A., Hughes M.K., Shashkin A.V. Growth Dynamics of Conifer Tree Rings. В.: 2006. 356 p.
6. Силкин П.П. Методы многопараметрического анализа структуры годовичных колец хвойных : монография / П.П. Силкин. – Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2010. – 335 с.
7. Naurzbaev M.M., Vaganov E.A. // J. Geophys. Res. 2000. V. 105. №6. P. 7317 – 7327.
8. Agren G.I., Weitterstedt J.A.M., Billberger M.F.K. // New Phytol. 2012. V. 194. № 4. P. 953 – 960.
9. Keuper F., Van Bogedom P.M., Dorrepaal E., et al. // Glob. Change Biol. 2012. V. 18. № 6. P. 1998 – 2007.
10. Park B.B., Yanai R.D. // Forest Ecol. and Management. 2009. V. 258. № 7. P. 1153 – 1160.
11. Fromm J. // Tree Physiol. 2010. V. 30. P. 1140 – 1147.
12. Falkengren – Grerup U., Linnermark N., Tyler G. // Chemosphere. 1985. V. 16. P. 2239 – 2248.
13. Drouet T. H., Herbauts J., Demaiffe D. // Glob. Change Biol. 2005. V. 11. P. 1926 – 1940.

14. Thimonier A., Dupouey J.L. Le Tacon F. // *Ambio*. 2000. V. 29. P. 314 – 321.
15. Knorre A.A., Kirilyanov A.V., Vaganov E.A. // *Oecologia*. 2006. V. 147. № 2. P. 86 – 95.
16. Goldberg E.L., Zolotarev K.B., Maksimovskaya V.V., Kondratyev V.I., Ovchinnikov D.V., Naurzbaev M.M. // *Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res.* 2007. V. 575. № 1/2. P. 196 – 198.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт фундаментальной биологии и биотехнологии
Кафедра биофизики

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
 В.А. Кратасюк
подпись

« 24 » июня 2019г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

03.03.02 - Физика

Выявление трендов распределения химических элементов в годичных
кольцах с помощью рентгенофлуоресцентного анализа

Руководитель

 24.06.2019 Канд.биол.наук
подпись, дата

И.В.Свидерская

Выпускник

 24.06.2019
подпись, дата

Д.В.Доржиев

Красноярск, 2019