

АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Вариации содержания воды, CO₂ и изотопного состава углерода CO₂ в годичных кольцах кедров сибирского

Б.Г. Агеев¹, А.П. Зотикова², Н.Л. Падалко³, Ю.Н. Пономарев¹,
Д.А. Савчук², В.А. Сапожникова¹, Е.В. Черников^{3*}

¹Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

²Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН
634021, г. Томск, пр. Академический, 10/3

³Томский филиал ФГУП Сибирского НИИ геологии, геофизики и минерального сырья
624021, г. Томск, пр. Фрунзе, 232

Поступила в редакцию 15.09.2010 г.

Приводятся результаты измерения содержания H₂O, CO₂ и изотопного состава углерода CO₂, десорбированных из колец спила кедров сибирского. Показано, что 1) в погодичных распределениях CO₂ и H₂O наблюдается цикличность, 2) амплитуда циклов CO₂ увеличивается после 1960 года, 3) тренд погодичного содержания CO₂ в кольцах коррелирует с ростом концентрации атмосферного CO₂, 4) изотопный состав углерода варьируется с изменением концентрации CO₂ в пробе.

Ключевые слова: CO₂, H₂O, изотопный состав углерода CO₂, лазерный фотоакустический газоанализ, годичные кольца; CO₂, H₂O, the stable carbon isotope ratios of CO₂, laser photoacoustic gas analysis, tree-rings.

Введение

Огромное количество работ посвящено реконструкции окружающей среды прошлого по исследованию отношения стабильных изотопов древесины или целлюлозы.

Длинные ряды погодичных вариаций отношений изотопов углерода древесины спилов или кернов обычно используют как косвенные индикаторы изменений окружающей среды: температуры, влажности, локальных антропогенных факторов и др., которые влияли на баланс устойчивой проводимости и скорости фотосинтеза в прошлом [1]. Отношения стабильных изотопов кислорода и водорода древесины или целлюлозы характеризуют источники воды, содержат температурный сигнал и отражают транспирацию листового аппарата, которая зависит от влажности атмосферы [2]. Однако существуют большие отклонения в изотопных отношениях не только между деревьями, но даже для одного дерева, причина которых не установлена [2]. Мы полагаем, что исследования десорбированных газовых компонентов спилов на лазерном фотоакустическом спектрометре отчасти объясняют этот эффект [3–6]. В этих работах измерения содержания CO₂ и изотопного состава углерода CO₂ спилов различных

хвойных показали, что древесина спилов содержит газовую компоненту, в которой содержание CO₂ и изотопный состав углерода CO₂ погодично варьируются. Для реального представления баланса углерода в древесине и его изотопных отношений необходимо учитывать эту газовую составляющую древесины, которая содержит погодично изменяющуюся концентрацию CO₂.

Исследование содержания воды в спилах живых деревьев проводится различными методами, например с помощью метода компьютерной рентгеновской томографии [7]. Однако работ, связанных с определением погодичного содержания воды в спилах, нами не обнаружено.

Цель настоящей работы: определение погодичного содержания воды, CO₂, изотопного состава углерода CO₂, десорбированных из годичных колец спила кедров сибирского (*Pinus sibirica* Du Tour) и поиск климатического отклика в результатах.

1. Материалы и методы

Все предыдущие измерения содержания CO₂ в кольцах производились нами на спилах деревьев с числом колец не более 80, а исследуемый ряд не превышал 60 колец. В настоящей работе для исследований был взят спил кедров (диаметр 66 см) на высоте 1,5 м, содержащий 131 кольцо, исследуемый ряд составлял 100 лет. Дерево произрастало в припоселковом кедровнике д. Трубочево Томского района (56°25' с.ш., 85°06' в.д.). Спил хранился 6 мес

* Борис Григорьевич Агеев; Альбина Петровна Зотикова; Наталья Львовна Падалко; Юрий Николаевич Пономарев; Дмитрий Анагольевич Савчук (savchuk@imces.ru); Валерия Александровна Сапожникова (sapo@asd.iao.ru); Евгений Викторович Черников (limi@tomsknet.mail.ru).

в лабораторных условиях, поэтому древесину спила можно характеризовать как комнатно-сухую.

Ширина годичных колец измерялась на зашлифованной поверхности спила по двум радиусам на полуавтоматической установке LINTAB с точностью 0,01 мм.

Содержание CO_2 в пробах газа, извлеченных вакуумным методом из колец, измерялось с помощью лазерного фотоакустического спектрометра с компьютеризированной моделью перестраиваемого по частоте волноводного CO_2 -лазера [8]. Предельная чувствительность используемого спектрометра по коэффициенту поглощения при лазерной мощности 70 мВт равнялась $2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$, ошибка измерений не превышала $\pm 5\%$. Дополнительное увеличение чувствительности достигается при общем давлении газа в ячейке оптико-акустического детектора 100 торр, поэтому все эксперименты проводились при давлении порядка 100 торр.

Перед измерениями с помощью поверочной смеси $\text{CO}_2\text{--N}_2$, содержащей известное количество CO_2 , проводилась калибровка фотоакустического детектора. Древесина колец состругивалась специальными стамесками, взвешивалась и помещалась в четыре герметичные экспозиционные камеры, которые подвергались кратковременной откачке для стимуляции выхода газа [4], и через 20 мин проводились измерения. Во всех измерениях проба газа из каждой экспозиционной камеры (при давлении ~6 торр) помещалась в вакуумизированную фотоакустическую ячейку и добавлялся воздух до общего давления ~100 торр. В автоматическом режиме регистрировалась амплитуда сигнала от анализируемой смеси U (air + gas), воздуха U_{air} и определялась величина сигнала $\Delta U = U - U_{\text{air}}$, затем с помощью калибровочного графика определялось содержание CO_2 в пробах газа. Сигналы регистрировались на четырех линиях генерации перестраиваемого CO_2 -лазера: 10P(20, 16, 14), совпадающих с линиями поглощения CO_2 и 10R(20), совпадающей с линией поглощения паров H_2O . Коэффициенты поглощения H_2O в области линий генерации 10P(20, 16, 14) во много раз меньше, чем коэффициенты поглощения CO_2 на этих линиях [9], поэтому мы считаем, что вклад H_2O в поглощение CO_2 на линиях 10P(20, 16, 14) для наших условий эксперимента незначителен.

Полное содержание воды в кольцах определялось классическим методом высушивания до абсолютно сухого состояния [10]. Измельченная древесина колец помещалась в бюксы, которые ставились в термостат ($T \sim 105\text{--}110^\circ\text{C}$) на 48 ч. Содержание воды определялось по разнице масс: $X = 100\% (b - b_1)/b$, где b — масса навески до высушивания, b_1 — после высушивания.

Для проведения изотопных исследований CO_2 и H_2O десорбировались из кольца древесины в токе азота при $T = 80^\circ\text{C}$. Выделяющиеся компоненты собирались в две ловушки: H_2O — в охлаждающейся ловушке ($T = 4^\circ\text{C}$), CO_2 — в ловушке с раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$, в которой он осаждался в виде осад-

ка BaCO_3 . Изотопный состав углерода древесины, водорода и кислорода воды измерялся в аккредитованной лаборатории изотопных методов ТФ ФГУП СНИИГГИМС (аттестат № РОСС RU 001.517930) на масс-спектрометре DELTA V Advantage с погрешностью не выше $\pm 0,5$, при доверительной вероятности 0,95.

2. Результаты эксперимента

2.1. Изменение сигнала со временем

Предварительно был проведен анализ скорости десорбции газа из пробы и его возможного обратного сорбирования древесиной в экспозиционных камерах. Для этого четыре экспозиционные камеры, заполненные приблизительно однородным и одинаковым по массе древесным материалом, одновременно подвергались кратковременной откачке, а затем находились под образовавшимся вакуумом еще несколько часов. На рис. 1 представлены нормированные результаты изменения сигнала со временем на различных линиях генерации CO_2 -лазера для четырех экспозиционных камер.

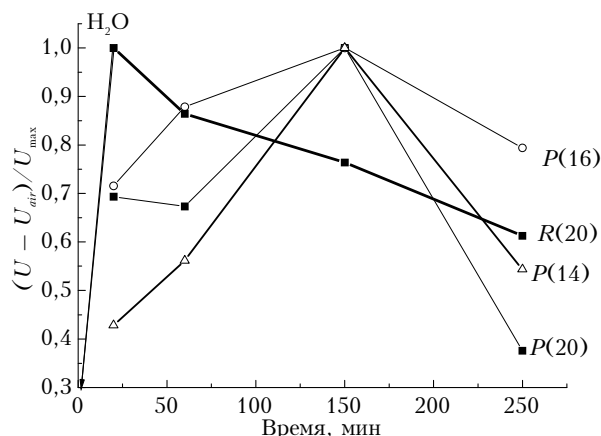


Рис. 1. Изменение сигналов от десорбированных из спила компонентов со временем на четырех линиях генерации CO_2 -лазера

Видно, что при созданном кратковременном вакууме сигнал от H_2O становится максимальным приблизительно через 25 мин, а затем происходит ресорбция. На остальных трех линиях, где регистрировался CO_2 , сигнал достигает максимальной величины только приблизительно через 2,5 ч, после чего снова начинается ресорбция. Коэффициенты поглощения CO_2 на избранных линиях генерации лазера очень близки, поэтому разброс значений сигналов в поведении CO_2 свидетельствует о некоторой неоднородности древесного органического материала в разных экспозиционных камерах.

2.2. Погодичное изменение содержания воды в спиле

Задача погодичного измерения содержания воды в кольцах кедра была поставлена в связи с тем, что, как ранее нами было замечено, с изменением

содержания воды изменяется и содержание CO_2 в спилах. Первая пробная работа по определению содержания воды методом полного высушивания была проведена для спиля ели [6]. Результаты погодичного содержания воды в кольцах кедр, полученные классическим методом высушивания пробы до абсолютно сухого состояния, приведены на рис. 2. Данные за 1954 г. исключены из-за большого содержания воды, связанного с повышенной осолоненностью. Кольца последних лет также содержат много смолы.

Тренды усредненных с шагом 4 года температур Томска за вегетационный период и содержания воды в кедре с 1890 г. оказались однонаправленными (рис. 3, а). Было показано, что существует слабая корреляция содержания воды в спиля кедр с летними осадками в период 1896–1960 гг. ($R = 0,20$, $P = 0,10926$). Можно отметить высокую степень корреляции ($R = -0,88$, $P = 8,69396 \cdot 10^{-4}$) между содержанием воды в кольцах спиля и шириной годичного кольца в начале роста дерева (1883–1896) (рис. 3, б) и слабую для остальных лет ($R = -0,41$, $P < 0,0001$, $N = 103$).

2.3. Измерение содержания CO_2 и H_2O в спиля на лазерном фотоакустическом спектрометре

Вариации сигналов, характеризующих поглощение излучения CO_2 -лазера десорбированными из колец спиля кедр CO_2 и H_2O , представлены на рис. 4. Амплитуды сигналов на линии генерации $10R(20)$ в большинстве случаев оказались выше, чем на остальных частотах из-за высокой скорости диффузии воды в экспозиционную камеру. Разброс сигналов на трех линиях генерации, фиксирующих CO_2 , происходил в данном случае из-за того, что экспозиционные камеры подключались к измерительной системе последовательно и за это время выделялось дополнительное количество газа (см. рис. 1).

В отличие от эксперимента, где количество воды в кольцах определялось методом полного высушивания в течение 48 ч до абсолютно сухого состояния, в данном случае мы фиксировали воду, выделившуюся за 20 мин, т.е. ту воду, которая легко диффундировала в экспозиционную камеру из-за уменьшения давления (свободная вода).

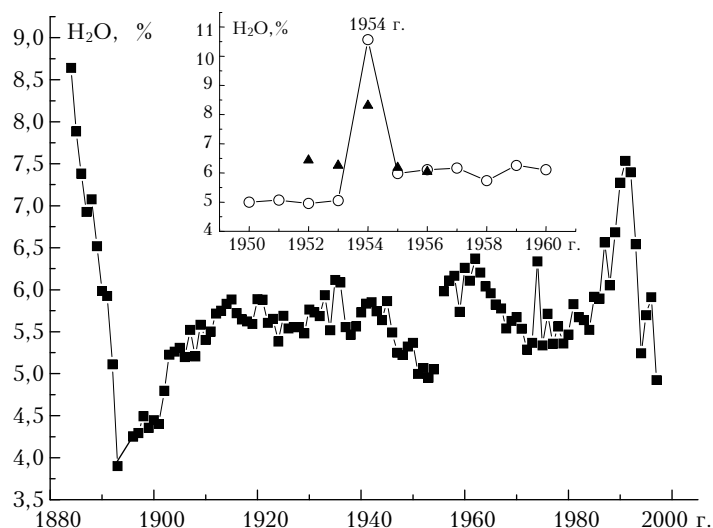


Рис. 2. Изменение содержания воды в кольцах кедр

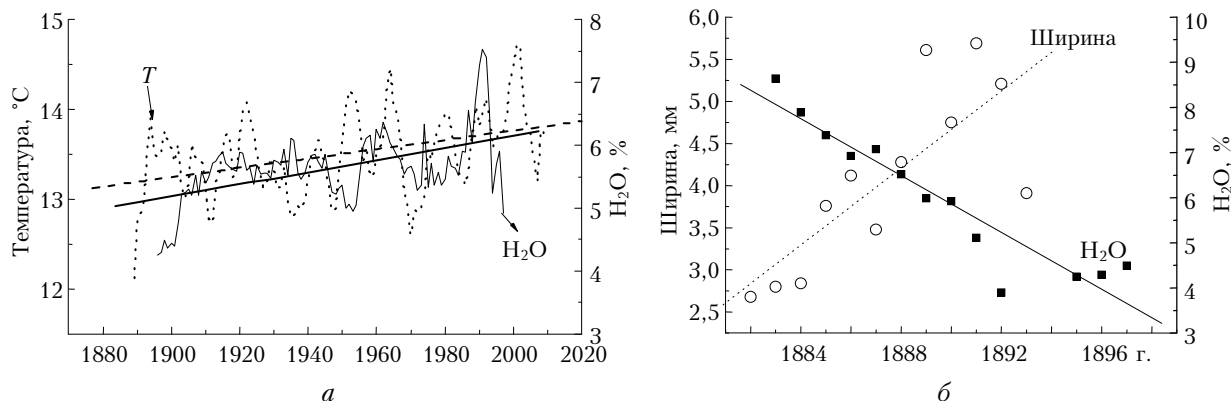


Рис. 3. Погодичные тренды летних температур Томска, усредненные по 4-летнему периоду, и содержания H_2O в спиля кедр (а); изменение содержания воды в кольцах спиля и ширины колец до 1900 г. (б)

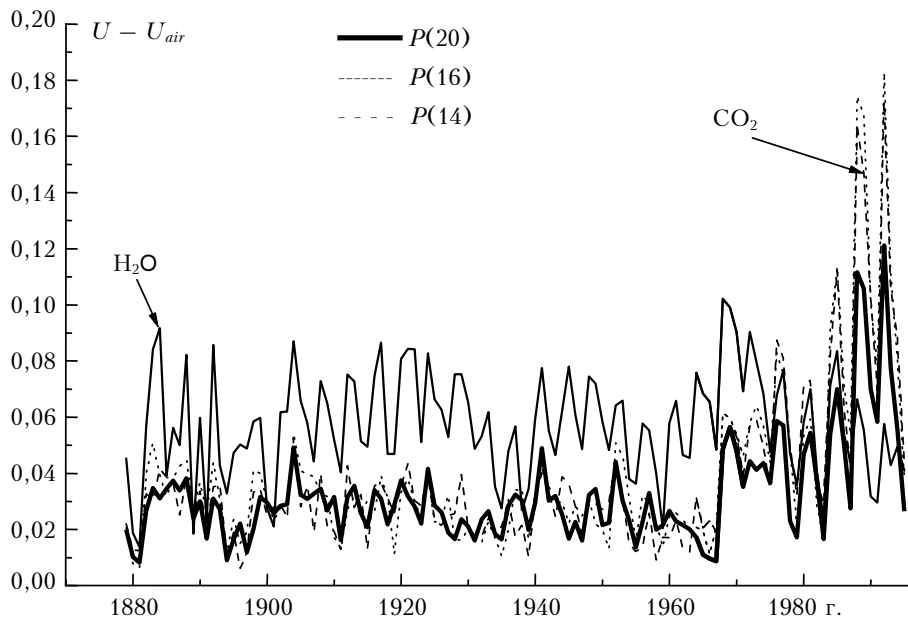


Рис. 4. Изменения сигналов фотоакустической ячейки для различных линий генерации CO_2 -лазера

Из рис. 4 видно, что сигналы от H_2O и CO_2 имеют четко видимую цикличность (Фурье-анализ временных рядов показал присутствие гармонических колебаний с периодами 2; 4; 16,5; 23,5 и 29 лет). Погодичная динамика содержания H_2O , полученная методом полного высушивания, и поведение сигнала от H_2O на линии генерации лазера $R(20)$ оказались различными (см. рис. 2 и 4). Очевидно, что при длительном высушивании мы определяем общее количество воды — свободной и связанной. В эксперименте, когда применялся кратковременный вакуум, в фотоакустическую ячейку попадала, видимо, только свободная вода.

Сравнение данных по ширине годичного кольца кедр и концентрации выделенного из кольца CO_2 (для линии $P(20)$) показало, что рост содержания CO_2 приходится на область, где ширина кольца минимальна (рис. 5).

В этой области (после 1960 г.) отмечается слабая корреляция между шириной кольца и содержанием в нем CO_2 ($R = 0,39$, $P = 0,02009$, $N = 35$), до 1960 г. значимой корреляции не наблюдается. Можно заметить также отдельные временные участки (рис. 5), когда ширина кольца уменьшалась с ростом CO_2 (1895–1905) или увеличивалась с его уменьшением (1940–1950).

Известно, что характеристики атмосферы изменились за последнее время: увеличилось содержание CO_2 в атмосфере и изменился ее изотопный состав. Воспользовавшись приведенной в работе [2] таблицей по изменению состояния компонент атмосферы (CO_2 и отношения изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}$), мы сравнили наши данные с этими величинами (рис. 6, б), проведя линейную аппроксимацию полученных данных по содержанию CO_2 в спиле кедр (рис. 6).

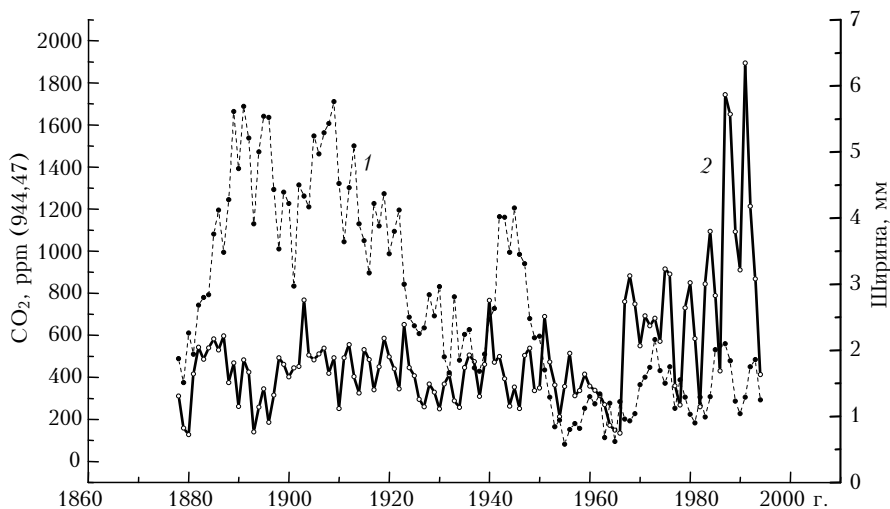


Рис. 5. Погодичное изменение ширины кольца (1) и содержания CO_2 (2) (измерения на линии $P(20)$)

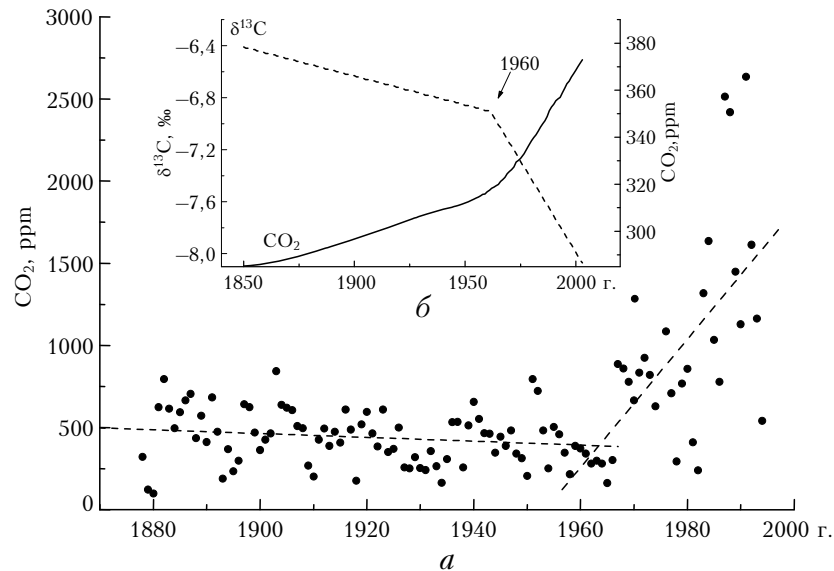


Рис. 6. Погодичное изменение содержания CO_2 в спиле кедр (*a*) и характеристики атмосферы (*б*)

Резкое увеличение содержания CO_2 в кольцах спила и изменение направления погодичного тренда $\delta^{13}\text{C}$ совпадают по времени, а между данными по CO_2 и изменением изотопного отношения в атмосфере имеется значимая отрицательная корреляция ($R = -0,62$, $P < 0,0001$, $N = 117$). Картина погодичного роста содержания CO_2 после 1960 г. с максимумом, приходящимся на 90-е гг., была нами зафиксирована ранее для трех спилов одного дерева кедр из Горного Алтая [4]. Возможно, что увеличение содержания CO_2 в кольцах спилов является свидетельством старения организма, ускоренного увеличением содержания CO_2 в атмосфере и вариациями $\delta^{13}\text{C}$.

В предыдущей работе [6] мы нашли корреляцию между ростом атмосферного CO_2 и погодичным накоплением CO_2 в кольцах спилов ели. Сравнение данных погодичного изменения CO_2 в кольцах спила кедр с данными лаборатории Мауна-Лоа (2008, <http://cdiac.ornl.gov/ftp/trends/co2/maunaloa.co2>) также дает значимую величину коэффициента корреляции $R = +0,63$ ($P < 0,0001$, $N = 51$) (на линии $P(20)$). Таким образом, можно считать, что изменение свойств атмосферы нашло отражение в характеристиках газового состава спила кедр.

Ранее мы сделали предположение, что исследуемый CO_2 сорбирован не только древесиной, но и водой [6]. Найденная корреляция между ростом CO_2 в кольцах кедр и содержанием H_2O , определенной методом полного высушивания, подтверждает это предположение ($R = 0,55$, $P = 0,0693$, $N = 23$).

2.4. Вариации изотопного состава углерода CO_2 ($\delta^{13}\text{C}$)

Измерения изотопного состава углерода CO_2 , десорбированного вакуумным методом, показали, что с увеличением содержания CO_2 в пробе практически сразу меняется его изотопный состав (рис. 7, *a*): чем больше CO_2 в пробе, тем легче его изотопный состав, и наоборот.

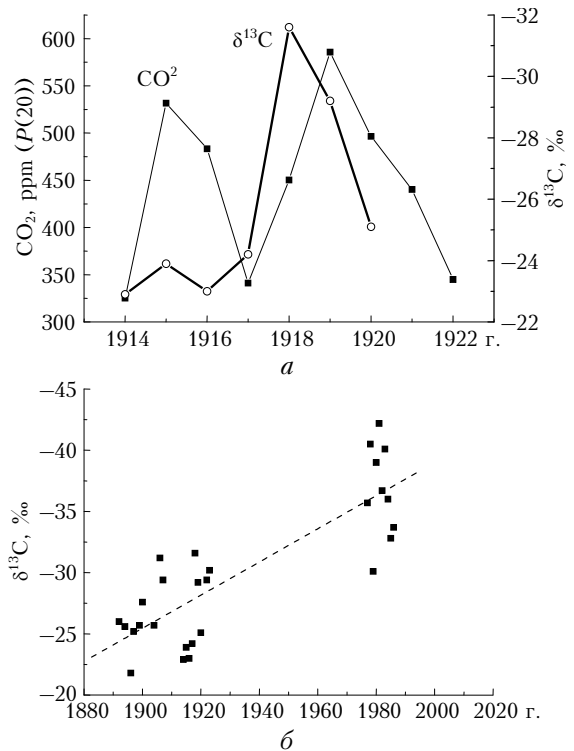


Рис. 7. Изменение изотопного состава углерода CO_2 и содержания CO_2 (ppm) в кольцах спила кедр (*a*); изменение изотопного состава углерода CO_2 в газовых пробах 1920-х и 1990-х гг. в кольцах спила кедр (*б*)

Изотопный состав углерода CO_2 , десорбированного из колец спила кедр 90-х гг., оказался значительно легче изотопного состава углерода CO_2 20-х гг. (рис. 7, *б*). Частично это можно объяснить тем, что изотопный состав углерода атмосферы к настоящему времени за счет антропогенного воздействия также стал легче по сравнению с изотопным составом пре-индустриальной атмосферы: $\delta^{13}\text{C}$ (1850 г.) = $-6,41\%$, $\delta^{13}\text{C}$ (2003 г.) = $-8,07\%$ [2]. Однако основными причинами, по-видимому,

являются возрастные изменения биохимических реакций и связанные с ними процессы фракционирования изотопов углерода [11–15].

Были проведены измерения изотопного состава водорода и кислорода воды, десорбированной из 18 колец кедр. Вариации изотопного состава составили: по водороду δD от $-27,3$ до $-105,2\%$; по кислороду ^{18}O ($\delta^{18}O$) от $+1,2$ до -22% , что соответствует атмосферной (метеорной) природе воды [16].

Заклучение

Результаты экспериментов позволили получить многолетние ряды содержания CO_2 и H_2O в кольцах спиля кедр сибирского. Было обнаружено следующее:

- 1) в спиле кедр существуют погодичные распределения содержания CO_2 и H_2O , в которых наблюдается цикличность;
- 2) накопление CO_2 в кольцах после 1960 г. сопровождается ростом амплитуды цикла;
- 3) наблюдаемый рост содержания CO_2 в кольцах коррелирует с ростом атмосферного CO_2 ;
- 4) CO_2 , десорбированный из годичных колец 90-х гг., по изотопному составу углерода значительно легче CO_2 1920-х гг.;
- 5) изотопный состав водорода и кислорода H_2O , десорбированной из колец кедр, соответствует атмосферной природе.

Таким образом, исследование ряда газовых компонентов спилов дает возможность получить ценную информацию, связанную как с изменением окружающей среды (климат, атмосфера), так и с физиологическими процессами.

Исследования выполнены при поддержке проектов СО РАН: VII.63.1.4, VI.44.2.6, VII.66.1.3 и Министерства природных ресурсов и экологии РФ (Гос. Контракт 117 160 608).

Авторы выражают глубокую признательность с.н.с. ИМКЭС СО РАН С.Л. Бондаренко за помощь в работе.

1. *Bentger T.* Годичные кольца деревьев как архив изменения климата и окружающей среды – изотопно-дендрологические работы в Германии (Центральная Европа) // Новые методы в дендроэкологии: Матер. Всерос. науч. конф. с междунар. участием. Иркутск, 10–13 сентября 2007 г. Иркутск: Изд-во Ин-та географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2007. С. 20–21.
2. *McCarroll D., Loader N.J.* Stable isotopes in tree rings // *Quaternary Sci. Rev.* 2004. V. 23. P. 771–801.
3. *Зуев В.В., Савчук Д.А., Агеев Б.Г., Бондаренко С.Л., Сапожникова В.А.* Новый дендрохронологический параметр как результат оптико-акустических измерений концентрации CO_2 в годичных кольцах деревьев // *Оптика атмосф. и океана.* 2006. Т. 19, № 5. С. 465–468.

4. *Агеев Б.Г., Пономарев Ю.Н., Сапожникова В.А.* Тренды CO_2 в атмосфере и кольцах спилов хвойных // *Изв. вузов. Физ.* Томск, 2009. 16 с. Деп. в ВИНТИ 30.10.2009, № 668-B2009.
5. *Агеев Б.Г., Пономарев Ю.Н., Сапожникова В.А.* Фотоакустический анализ содержания CO_2 в годичных кольцах древесины // *Ж. прикл. спектроскопии.* 2009. Т. 76, № 3. С. 477–480.
6. *Ageev B., Ponomarev Y., Sapozhnikova V.* Laser photoacoustic detection of CO_2 in old disc tree-rings // *Sensors.* 2010. V. 10. P. 3305–3313.
7. *Fromm J.H., Sautter I., Matthies D., Kremer J., Schumacher P., Ganter C.* Xylem water content and wood density in spruce and oak trees detected by high-resolution computed tomography // *Plant physiol.* 2001. V. 127. P. 416–425.
8. *Шерстов И.В., Бычков К.В., Васильев В.А., Карпузииков А.И., Спицын В.В., Черников С.Б.* Двухканальная CO_2 лазерная система для гетеродинамного лидара // *Оптика атмосф. и океана.* 2005. Т. 18, № 3. С. 270–276.
9. *Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A., Benner D.C., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Champion J.-P., Chance K., Coudert L.N., Dana V., Devi V.M., Fally S., Flaud J.-M., Gamache R.R., Goldman A., Jacquemart D., Kleiner I., Lacome N., Lafferty W.J., Mandin J.-Y., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Miller C.E., Moazzen-Ahmadi N., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V.I., Perrin A., Predoi-Cross A., Rinsland C.P., Rotger M., Šimecková M., Smith M.A.H., Sung K., Tashkun S.A., Tennyson J., Toth R.A., Vandaele A.C., Vander Auwera J.* The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2009. V. 110. P. 533–572.
10. *Методы биохимического исследования растений /* А.И. Ермаков, В.В. Арасимович, М.И. Смирнова-Иконникова, Н.П. Ярош, Г.А. Луковникова. Л.: Колос, 1972. 456 с.
11. *West J.B., Bowen G.J., Cerling T.E., Ehleringer J.R.* Stable isotopes as one of nature's ecological recorders // *Trends in Ecology and Evolution.* 2006. V. 21, N 7. P. 408–414.
12. *Галимов Э.М.* Природа биологического фракционирования изотопов. М.: Наука, 1981. 247 с.
13. *Ивлев А.А.* О потоках «легкого» и «тяжелого» углерода при сопряжении фотосинтеза и фотодыхания // *Физиология растений.* 1993. Т. 40, № 6. С. 872–879.
14. *Ивлев А.А.* Колебательный характер углеродного метаболизма при фотосинтезе. Аргументы и факты // *Изв. РАН. Сер. биол.* 2010. № 3. С. 261–270.
15. *Бедник Д.Ю., Иванов А.А., Севастьянов В.С., Голыченкова П.Д., Доронин Ю. К.* Фракционирование изотопов углерода в тканях и органах разновозрастных мышей: Тез. докл. XVIII симпозиум по геохимии изотопов. М.: Изд-во РАН, 2007. С. 44–45.
16. *Xiahong Feng, Haiting Cui, Kuilian Tang, Laura E. Conkey.* Tree-Ring δD as an Indicator of Asian Monsoon Intensity // *Quaternary Res.* 1999. V. 51. P. 262–266.

B.G. Ageev, A.P. Zotikova, N.L. Padalko, Yu.N. Ponomarev, D.A. Savchuk, V.A. Sapozhnikova, E.V. Chernikov. Variation of H_2O , CO_2 , and $\delta^{13}C$ in Siberian stone pine tree rings.

The experimental results of measurements of H_2O , CO_2 and carbon isotope composition ($\delta^{13}C$) of CO_2 vacuum-desorbed from the tree-rings of the Siberian stone pine disc were obtained. It was shown that: 1) cyclicity exists in the annual trends in H_2O and CO_2 , 2) cycle amplitudes of CO_2 is markedly risen after 1960, 3) the annual trend in the CO_2 concentration correlates with the atmospheric parameters changing (the CO_2 rise and the change in isotope composition of CO_2), 4) the stable carbon isotope ratio of CO_2 changes with the variation of CO_2 concentration.