

Министерство образования науки Российской
Федерации

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА
ВЕЛИКОГО

А. Н. Баженов

Интервальная таблица Менделеева
и изотопы на Земле.

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2022

УДК 519.9 Р32

А в т о р :

А.Н.Баженов. Интервальная таблица Менделеева и изотопы на Земле.
– СПб., 2022. – 83 с.

Учебное пособие соответствует образовательному стандарту высшего образования Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по направлению подготовки бакалавров 01.03.02 «Прикладная математика и информатика», по дисциплине «Интервальный анализ» и по направлению подготовки магистров 01.04.02 «Прикладная математика и информатика» по дисциплине «Анализ данных с интервальной неопределённостью».

В издании рассмотрена современная версия таблица Менделеева с интервальными значениями атомных весов, разработанная Международным союзом теоретической и прикладной химии IUPAC. Также приводятся сведения об изотопных распределениях в живой и неживой природе на Земле.

Пособие адресовано всем, кто интересуется применением математики к решению практических задач.

Материал апробирован в учебных курсах для студентов СПб-ПУ Петра Великого и аспирантов первого года обучения ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН.

©Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2022

Оглавление

Введение	5
1 Теоретические сведения	6
1.1 Интервальный анализ	6
1.1.1 Базовые понятия интервального анализа	6
1.1.2 Особенности интервальной арифметики	7
1.1.3 Интервальная арифметика Каухера	8
1.1.4 Исторические сведения	10
1.2 Мультиинтервалы.	11
1.3 Твины.	11
1.4 Анализ данных с интервальной неопределённостью . . .	12
1.4.1 Измерения и их результаты	13
1.4.2 Погрешность измерений	13
1.4.3 Накрывающие и ненакрывающие измерения . . .	13
1.4.4 Принцип соответствия	13
1.4.5 Выбросы и промахи	13
1.4.6 Выборки интервальных данных	13
1.4.7 Информационное множество	13
1.4.8 Оценки точечные и интервальные	13
2 Измерение постоянной величины	14
2.1 Мода интервальной выборки	14
2.2 Выборки унимодальные и мультимодальные	14
2.3 Вариабельность оценки	14
2.4 Приём варьирования неопределённости	14

3	Интервальные величины на Земле	15
3.1	Сведения из ядерной физики	15
3.2	Атомные веса элементов	17
3.3	Изотопы на Земле	22
3.3.1	Изотопная подпись	23
3.3.2	Изотопная ниша	25
3.3.3	Изотопные ландшафты	27
	Предметный указатель	33

Введение

В пособии дается информация о современной версия таблица Менделеева с интервальными значениями атомных весов, разработанная Международным союзом теоретической и прикладной химии IUPAC. Также приводятся сведения об изотопных распределениях в живой и неживой природе на Земле.

Издание задумано как дополнение к курсам лекций автора по интервальному анализу для студентов кафедры «Прикладная математика» Института Прикладной Математики и Механики СПбПУ и аспирантов первого года обучения ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН. В значительной степени тематика этого курса представлена в учебном пособии автора «Интервальный анализ. Основы теории и учебные примеры» [2] и «Обобщение мер совместности для анализа данных с интервальной неопределённостью» [3].

Для углубленного знакомства с интервальным анализом и интервальной статистикой рекомендуются фундаментальная монография С.П. Шарого «Конечномерный интервальный анализ» [10] и коллективный труд А.Н. Баженова, С.И. Жилина, С.И. Кумкова и С.П. Шарого «Обработка и анализ данных с интервальной неопределённостью» [1].

Глава 1

Теоретические сведения

В этой главе даются необходимые сведения об интервальном анализе и интервальной статистике (иначе — анализе данных с интервальной неопределённостью).

1.1 Интервальный анализ

Рассмотрим причины, мотивирующие на использование интервалов. Обратимся сначала к практическому опыту. Мы многое оцениваем «сверху» и «снизу». Например, можно оценить продолжительность работы: «1-2 часа». Высота дерева составляет «4-5 метров». На полке можно разместить «10-15 книг».

Перейдем от бытовых оценок к более основательным. Математические мотивации различных интервальных арифметик подробно рассмотрены в книге [10], а сейчас мы затронем некоторые математические понятия, которые нам пригодятся при обсуждении материала.

1.1.1 Базовые понятия интервального анализа

Забегаая вперёд, введём понятие интервала. *Интервалом* вещественной оси $[a, b]$ называется множество всех чисел, расположенных между заданными числами a и b включая их самих, т.е.

$$[a, b] := \{x \in \mathbb{R} \mid a \leq x \leq b\}.$$

При этом a и b называются концами интервала.

Интервальную величину принято обозначать жирным шрифтом, например, \mathbf{x} . Левую границу интервала подчёркивают снизу, а правую — сверху. Границы берутся в квадратные скобки, что передаёт идею интервала как отрезка вещественной оси.

$$\mathbf{x} = [\underline{\mathbf{x}}, \overline{\mathbf{x}}].$$

Важнейшими характеристиками интервала являются его *середина* (центр)

$$\text{mid } \mathbf{a} = \frac{1}{2}(\overline{\mathbf{a}} + \underline{\mathbf{a}}),$$

и его *радиус*

$$\text{rad } \mathbf{a} = \frac{1}{2}(\overline{\mathbf{a}} - \underline{\mathbf{a}}).$$

Радиус интервала является мерой абсолютного рассеяния точек интервала. При описании относительной погрешности в интервальном анализе приходится использовать разные меры.

Полезной характеристикой интервала является так называемый функционал Рачека χ :

$$\chi(\mathbf{a}) = \begin{cases} \underline{\mathbf{a}}/\overline{\mathbf{a}}, & \text{если } \underline{\mathbf{a}} \leq \overline{\mathbf{a}}, \\ \overline{\mathbf{a}}/\underline{\mathbf{a}}, & \text{иначе.} \end{cases}$$

Он характеризует «относительную узость» интервала.

Множество всех интервалов из \mathbb{R} обозначается символом \mathbb{IR} . Используемая система обозначений следует неформальному международному стандарту на обозначения в интервальном анализе, выработанному в 2002–2010 годах [17].

Неформально можно сказать так: интервалы предназначены для величин, для которых существуют двусторонние ограничения. Можно также говорить об интервальных оценках.

1.1.2 Особенности интервальной арифметики

Важной особенностью интервальной арифметики является учёт неопределённости выполнения арифметических операций. В частности, при последовательном выполнении сложения и вычитания получается не точно 0, а величина, содержащая 0:

$$[1, 2] - [1, 2] = [-1, 1] \ni 0.$$

Таким образом, производится двусторонняя оценка величины результата прямого и обратного действия. Многократное повторение этой операции приводит к увеличению границ результата

$$\sum_{i=1}^n ([1, 2] - [1, 2]) = n \cdot [-1, 1].$$

То есть, имеет место эффект нарастания «снежного кома», или «обёртывания». Такое свойство классической интервальной арифметики отражает факт «внешнего» оценивания множества решений задачи.

1.1.3 Интервальная арифметика Каухера

Помимо наиболее естественного понимания интервала как отрезка вещественной оси, существуют и более сложные конструкции. В частности, очень важна полная интервальная арифметика или арифметика Каухера. Она обобщает обычную интервальную арифметику на случай, когда у интервала есть «направление». Именно, в этом случае концы интервала не обязательно упорядочены от меньшего к большему. Такое свойство даёт дополнительные возможности, которые мы обсудим далее. Обозначается такая арифметика символом \mathbb{KR} .

Символически, можно представить соотношение арифметик следующим образом

$$\mathbb{R} \subseteq \mathbb{IR} \subseteq \mathbb{KR}.$$

Если концы интервалов совпадают, имеем обычную вещественную арифметику.

В арифметике Каухера содержательный смысл имеет операция замены порядка следования концов интервала, при которой получается интервал, дуальный исходному:

$$\text{dual } \mathbf{a} := [\bar{\mathbf{a}}, \underline{\mathbf{a}}].$$

В частности, дуализация даёт возможность получать при интервальных операциях точечные значения, или *внутреннюю оценку*:

$$[1, 2] \ominus [1, 2] = 0.$$

Символ \ominus соответствует так называемому *алгебраическому вычитанию*.

Аналогично для деления имеем внешние и внутренние оценки:

$$[1, 2]/[1, 2] = [0.5, 4], \quad [1, 2] \oslash [1, 2] = 1$$

Таким образом, в арифметике Каухера имеются гибкие арифметические возможности оценок: от самых строгих, рассчитанных на наихудший вариант, до локализирующих результат. Последнее обстоятельство особенно важно при многократных проведениях однотипных операций и построения итерационных алгоритмов.

Приведём правила умножения в \mathbb{KR} в виде так называемой таблицы Кэли.

	$b \in P$	$b \in Z$	$b \in -P$	$b \in \text{dual } Z$
$a \in P$	$[\underline{ab}, \overline{ab}]$	$[\underline{ab}, \overline{ab}]$	$[\underline{ab}, \overline{ab}]$	$[\underline{ab}, \overline{ab}]$
$a \in Z$	$[\underline{ab}, \overline{ab}]$	$[\min\{\underline{ab}, \overline{ab}\}, \max\{\underline{ab}, \overline{ab}\}]$	$[\underline{ab}, \overline{ab}]$	0
$a \in -P$	$[\underline{ab}, \overline{ab}]$	$[\underline{ab}, \overline{ab}]$	$[\underline{ab}, \overline{ab}]$	$[\underline{ab}, \overline{ab}]$
$a \in \text{dual } Z$	$[\underline{ab}, \overline{ab}]$	0	$[\underline{ab}, \overline{ab}]$	$[\max\{\underline{ab}, \overline{ab}\}, \min\{\underline{ab}, \overline{ab}\}]$

Таблица 1.1. Интервальное умножение в полной интервальной арифметике

Замечательно, что данные в таблице 1.1 правила верны и для классической интервальной арифметики. Её область ограничена квадратом 3×3 и не включает неправильных интервалов самой нижней строчки и самого правого столбца.

Помимо уже упомянутого, в полной интервальной арифметике всегда имеет содержательный смысл обобщение операции пересечения интервалов, взятие *минимума по включению*, обозначаемому как \wedge .

Продemonстрируем этот факт на примере. Найдём пересечение двух пересекающихся интервалов $[1, 3]$ и $[2, 4]$:

$$[1, 3] \cap [2, 4] = \{\max \min\{1, 2\}, \min \max\{3, 4\}\} = [2, 3].$$

Поступим аналогичным образом с непересекающимися интервалами $[1, 2]$ и $[3, 4]$, взяв минимум по включению:

$$[1, 2] \wedge [3, 4] = \{\max \min\{1, 3\}, \min \max\{2, 4\}\} = [3, 2].$$

В классической интервальной арифметике этот результат не имеет смысла, а полной имеет: это минимальный интервал, имеющий общие элементы с исходными.

Такая возможность даёт гибкость при неизбежной в экспериментальной практике работе с несовместными данными. *Минимаксный подход*, свойственный полной интервальной арифметике, также обеспечивает и другие важные свойства, см. [10].

1.1.4 Исторические сведения

В завершение неформального введения приведём некоторые исторические сведения.

Неолитические световые сооружения и культовые сооружения Древнего мира учитывают непостоянство положения Солнца в течение года, с тем, чтобы солнечный свет попадал на выбранные в качестве «алтарей» объекты [?].

Античные учёные оставили нам примеры интервальных оценок. Аристарх Самосский, автор первой исторически известной гелиоцентрической системы, в сочинении «О величинах и расстояниях Солнца и Луны» [5] оценил, что отношение радиусов Солнца и Земли составляет больше чем 19 к 3, но меньше, чем 43 к 6. Эту оценку в современных обозначениях можно выразить так:

$$\frac{R_{\odot}}{R_{\text{Земли}}} = \left[\frac{38}{6}, \frac{43}{6} \right].$$

Численно оценка Аристарха очень неточна, но метод её определения и представления правильны.

Трудно переоценить результат Архимеда об определении отношения длины окружности к периметру. Он использовал для оценки отношения длины окружности к диаметру периметры вписанных и описанных 96-угольников [13]. Результат из его работы "*Κύκλου μέτρησις* (Измерение окружности)":

$$3\frac{10}{71} \leq \frac{\pi\epsilon\rho\acute{\iota}\mu.\acute{\kappa}\acute{\upsilon}\kappa\lambda\omicron\nu}{\delta\acute{\iota}\alpha\mu\epsilon\tau\rho\omicron} \leq 3\frac{1}{7}.$$

В сочинении «Псаммит» («Исчисление песчинок») Архимед приводит двустороннюю оценку углового размера Солнца и обсуждает способ получения этой оценки.

Таким образом, мы имеем свидетельства применения интервальных величин, которым более 2 тысяч лет.

О претечах интервального анализа в XIX веке и о зарождении и развитии его как самостоятельной математической дисциплины достаточно подробно написано в Главе 1 книги С.П.Шарого «Конечномерный интервальный анализ» [10].

1.2 Мультиинтервалы.

Неодносвязные интервальные величины (мультиинтервалы). В ряде разделов науки и техники имеют место ситуации, когда исследуемая величина содержится в неодносвязной области.

Согласно [10], мультиинтервал — это объединение конечного числа несвязных интервалов числовой оси (Рис. 1.1).



Рис. 1.1. Мультиинтервал в \mathbb{R} . Рис. 1.11 из [10].

Между мультиинтервалами также могут быть определены арифметические операции «по представителям», аналогично тому, как это делается на множестве интервалов [11]. Мультиинтервальная арифметика применяется редко ввиду серьёзных ограничений, которые возникают при алгебраических операциях с мультиинтервальными величинами и вычислительных сложностей. Тем не менее, сама по себе идея мультиинтервалов содержательна и полностью отменить её не стоит.

В естественных науках возникновение неодносвязных областей часто связано с наличием периодичности в уравнениях или граничных условиях. Спектр таких явлений достаточно широк.

1.3 Твины.

На практике концы интервалов, представляющие результаты измерений, сами могут быть известны неточно, так что возникает необходимость работы с интервалами, имеющими интервальные концы. Такие объекты известны в интервальном анализе и называются *твинами* (по английски *twin*, как сокращение фразы *twice interval*, «двойной интервал»). Они были введены в научный оборот в начале 80-х годов XX века в работах испанских исследователей, и заинтересованный читатель

может найти подробности в книге [30]. Отдельные аспекты применения твинов рассматриваются в статье [31]. Краткое изложение основ теории твинов дано в статье [32], а развёрнутое — в диссертации [33].

Твин, как «интервал интервалов» или интервал с интервальными концами, можно представить как

$$X = [a, b] = [\underline{a}, \bar{a}], [\underline{b}, \bar{b}]. \quad (1.1)$$

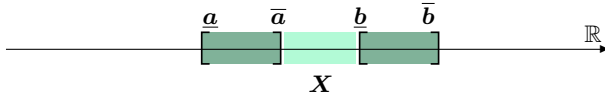


Рис. 1.2. Твины на вещественной оси.

На рисунке 1.2 твин X представлен в графической форме. Концы твина, интервалы a и b , даны более тёмной заливкой, чем остальная часть твина.

Твин является множеством всех интервалов, больших или равных $[\underline{a}, \bar{a}]$ и меньших или равных $[\underline{b}, \bar{b}]$, и точное определение зависит от смысла, который вкладывается в понятия «больше или равно», «меньше или равно». Поскольку интервалы могут быть упорядочены различными способами, то существуют различные виды твинов. Двум основным частичным порядкам на \mathbb{IR} и \mathbb{KR} , « \subseteq » и « \leq », соответствуют два основных типа твинов. Разработаны различные операции с твинами, а также способы оценок значений функций от них.

1.4 Анализ данных с интервальной неопределённостью

В этой главе мы приведём ряд примеров, которые мотивируют применение интервальных подходов при анализе данных. Математически корректное обсуждение многих вопросов «интервальной статистики» проводится в книге [1].

- 1.4.1 Измерения и их результаты
- 1.4.2 Погрешность измерений
- 1.4.3 Накрывающие и ненакрывающие измерения
- 1.4.4 Принцип соответствия
- 1.4.5 Выбросы и промахи
- 1.4.6 Выборки интервальных данных
- 1.4.7 Информационное множество
- 1.4.8 Оценки точечные и интервальные

Глава 2

Измерение постоянной величины

- 2.1 Мода интервальной выборки
- 2.2 Выборки унимодальные и мультимодальные
- 2.3 Вариабельность оценки
- 2.4 Приём варьирования неопределённости

Глава 3

Интервальные величины на Земле

Интервальность явлений в природе проявляется начиная с самых основ строения веществ, образующих нашу планету. В этой главе мы рассмотрим Периодический закон расположения элементов, а далее рассмотрим ряд изотопных распределений на Земле.

3.1 Сведения из ядерной физики

Вещества в природе состоят из химических элементов. Под химическим элементом понимают совокупность атомов с одинаковым зарядом атомных ядер.

Атомное ядро состоит из протонов, число которых равно атомному номеру элемента, и нейтронов, число которых может быть различным. В связи с этим, для понимания закономерностей строения ядер атомов необходимы некоторые сведения из ядерной физики, см., например книгу [26].

Химические свойства атомов определяются электрическим зарядом ядра, то есть числом протонов в ядре. При этом скорость протекания химических и физических процессов также зависит от массы ядра, то есть от числа нейтронов в ядре. Поэтому различные изотопы атомов имеют различные свойства: с разной скоростью участвуют в химических реакциях, по-разному накапливаются в организмах, стратифици-

руются в зависимости от высоты земной поверхности и многое другое. Кроме того, не все изотопы ядер стабильны, и это тоже сказывается на их распределении в природе.

Обычно в ядрах нейтронов больше чем протонов. Этот факт иллюстрирует так называемая диаграмма $N - Z$ атомных ядер.

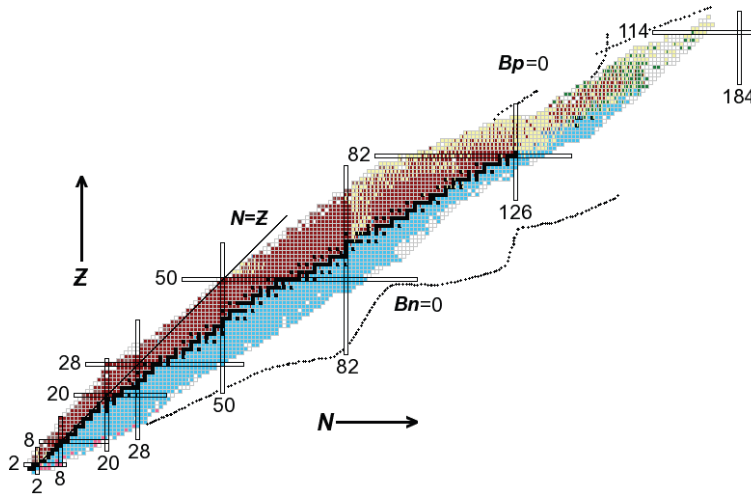


Рис. 3.1. $N - Z$ диаграмма атомных ядер [26]

Черным цветом выделены стабильные ядра — долина стабильности. Справа от нее располагаются ядра, испытывающие β^- -распад, слева — ядра, испытывающие β^+ -распад и e -захват. В области больших $A = N + Z$ находятся ядра, испытывающие α -распад, и спонтанно делящиеся ядра. Линия $B_p = 0$ (proton drip-line) ограничивает область существования атомных ядер слева, линия $B_n = 0$ (neutron drip-line) — справа.

На Рис. 3.1 большинство элементов лежит ниже прямой $N = Z$. Также на Рис. 3.1 выделены ядра с определёнными числами протонов и нейтронов. Поясним этот факт.

Свойства ядер весьма сложны. Протоны и нейтроны участвуют во всех видах известных взаимодействий, сильных, слабых, электромагнитных и гравитационных. Поэтому нет такой теоретической модели ядер, которая бы успешно количественно объясняла все их наблюдаемые свойства.

Экспериментальные исследования атомных ядер выявили некоторую периодичность в изменении индивидуальных характеристик (энергии связи, спины, магнитные моменты, четности, некоторые особенности α - и β -распадов) основных и возбужденных состояний атомных ядер.

Обнаруженная периодичность подобна периодичности свойств электронных оболочек атома и определяется указанными выше *магическими* числами нейтронов и протонов.

В частности, было обнаружено, что наибольшую энергию связи имеют ядра с так называемыми *магическими* числами нейтронов и протонов, равными

$$\begin{array}{ll} N & 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126, 184(?) \\ Z & 2, 8, 20, 28, 50, 82, 114(?) \end{array}$$

Результатом работы по систематизации и обобщения огромного количества экспериментальных данных было создание в середине XX века модели оболочек атомных ядер.

3.2 Атомные веса элементов

Начнём представление интервалов в Природе с наиболее фундаментальной составляющей всего сущего — с атомов.

Комиссия по изотопным распределениям и атомным весам (Commission on Isotopic Abundances and Atomic Weights, CIAAW) [24].

С 2009 года атомные веса некоторых элементов в периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева стали выражаться интервалами [18]. Это событие стало итогом длительного, продолжительностью более полувека, процесса осознания химиками неизбежной и неустранимой изменчивости величины атомных масс элементов в зависимости от того, где и как взята их проба. С середины XX века вместе с развитием измерительной техники и экспериментальных методик постепенно стало ясно, что различие результатов измерений атомных масс в различных пробах веществ носит принципиальный характер.

Дело в том, что почти каждый химический элемент представлен в природе смесью своих изотопов, т. е. разновидностями атомов, сходных по своим химическим свойствам (структуре электронных оболочек), но отличающиеся массой ядер. И относительная доля различных изотопов

существенно меняется в зависимости от места и характера взятия пробы. Например, в тканях живых организмов преобладают более лёгкие изотопы химических элементов, нежели в неживой природе. Отличаются друг от друга относительные доли изотопов элементов на суше и в морях и т. п.

В периодической таблице Менделеева, поддерживаемой Международным союзом теоретической и прикладной химии IUPAC приводятся интервальные границы стабильных изотопов химических элементов. Например, для кислорода, имеющего 3 изотопа с атомными массами 16, 17 и 18 на стр. 1858 статьи [18] приводятся данные, часть которых представлена в Табл. 3.1.

Таблица 3.1. Стабильные изотопы кислорода.

Стабильный изотоп	Молярная доля
^{16}O	[0.997 38, 0.997 76]
^{17}O	[0.000 367, 0.000 400]
^{18}O	[0.001 87, 0.002 22]

Компактное представление кислорода в таблице Менделеева выглядит следующим образом.

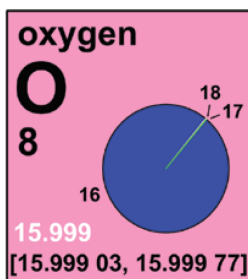


Рис. 3.2. Представление кислорода в таблице Менделеева.

На рисунке 3.2 дано наглядное представление о распространенности изотопов кислорода в природе в форме полярной диаграммы. В нижней строчке приведён интервал атомной массы.

Для каждого стабильного изотопа приведены границы, в пределах которых данный изотоп встречается в различных породах, атмосфере,

водной среде в различных местах Земли. Подробные сведения приводятся на рисунках 4.8.1-4.8.3 из работы [18].

Первоначально в 2009 году интервалы атомных весов были назначены для 10 химических элементов, но далее в 2013 и 2016 годах работа по «интервализации» продолжилась, и теперь в периодической таблице Д.И. Менделеева имеется 13 элементов, атомные веса которых выражаются интервалами. Среди них — такие широко распространённые и важные элементы как водород, углерод, азот, кислород, кремний, сера и др. Интервалы дают двусторонние границы значений атомного веса для любой пробы “нормального материала” включающего эти элементы. При этом особо подчёркивается [18], что внутри заданных интервалов не предполагается наличия какого-либо вероятностного распределения.

Например, в случае ртути, известны изотопы с массовыми числами от 170 до 216 (количество протонов 80, нейтронов от 90 до 136). Природная ртуть состоит из смеси 7 стабильных изотопов:

Таблица 3.2. Стабильные изотопы ртути.

Изотоп	Распространённость
^{196}Hg	0,155 %
^{198}Hg	10,04 %
^{199}Hg	16,94 %
^{200}Hg	23,14 %
^{201}Hg	13,17 %
^{202}Hg	29,74 %
^{204}Hg	6,82 %

Приведённые в таблице 3.2 величины распространённости служат исходными данными для построения гистограммы частот. Конкретно для атомов ртути этот рисунок показан на Рис. 3.3.

Относительно характера графика, представленного на Рис. 3.3, следует заметить следующее. Согласно современным представлениям, атомное ядро составляют протоны и нейтроны (нуклоны). Характер сил, действующих между ними, таков, что для лёгких ядер количества протонов и нейтронов примерно равны, с небольшим преобладанием последних. Число стабильных изотопов при этом невелико. В ядрах тяжёлых элементов нейтронов существенно больше, чем протонов, и количество изотопов может достигать десятков, из которых стабильна

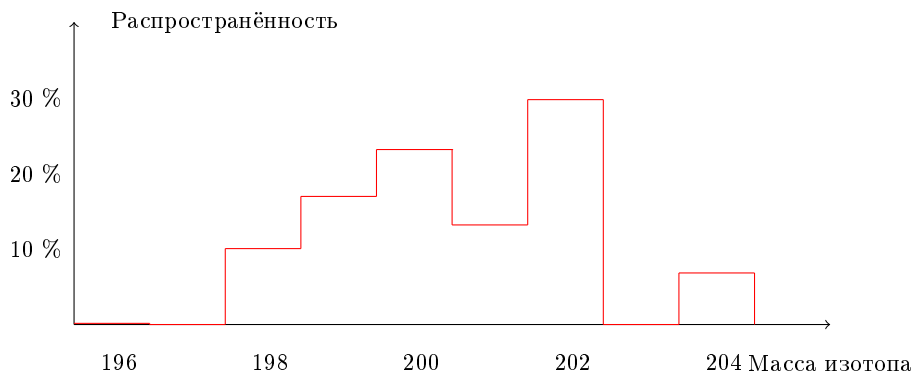


Рис. 3.3. Распространённость изотопов ртути на Земле.

небольшая часть. При этом количество стабильных изотопов с чётным количеством нуклонов заметно превышает количество стабильных изотопов с нечётным количеством нуклонов. Для энергетически выгодной конфигурации количества нуклонов существуют и другие закономерности, подобные принципу заполнению электронных оболочек атомов. В целом график распределения стабильных изотопов для данного химического элемента имеет неправильную форму с возможными «пробелами» внутри графика, что в случае ртути имеет место для изотопов с массами 197 и 203.

В публикации [18] предложена расширенная версия периодической системы химических элементов. Авторы пишут: «Периодическая таблица элементов и изотопов (Periodic Table of the Elements and Isotopes — IPTEI) IUPAC (Международный союз теоретической и прикладной химии) была создана для ознакомления студентов, преподавателей и непрофессионалов с существованием и важностью изотопов химических элементов.» Они также предлагают использовать её в качестве наглядного пособия, подобно таблице периодических элементов.

В целом таблица Менделеева выглядит как показано на рисунке 3.4 [18]. Легенда цветового поля каждого элемента дана в таблице.

Цвет фона	Пояснение
красный	элемент имеет два или более стабильных изотопов. Соотношения изотопов различны в различных распространённых материалах. Эти вариации надёжно определены, атомный вес указывается в виде интервала, в квадратных скобках;
жёлтый	элемент имеет два или более стабильных изотопов. Соотношения изотопов различны в различных распространённых материалах. При этом невозможно дать надежные оценки нижних и верхних границ изменений. Атомный вес даётся с неопределённостью, которая включает ошибку измерений и неопределённость вариации изотопных отношений;
голубой	элемент имеет один стабильный изотоп. Атомный вес даётся с неопределённостью, которая включает ошибку измерений.
белый	элемент не имеет стабильных изотопов. в распространённых материалах не содержится в таких количествах, по которым можно дать оценку изотопных отношений.

Таблица 3.3. Обозначения на рис. 3.4.

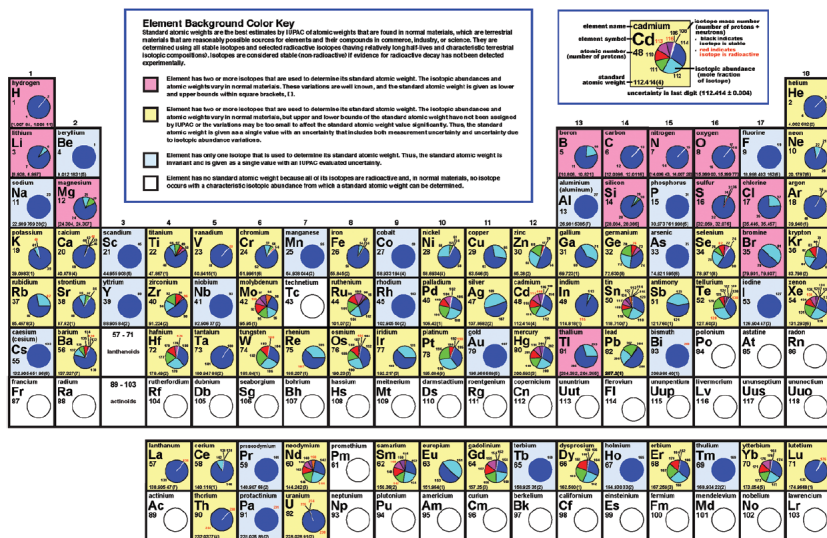


Рис. 3.4. Таблица Менделеева элементов и изотопов [18].

3.3 Изотопы на Земле

Физические свойства Земли являются примером интервальной неопределённости данных. Для такого крупного объекта, как планета, трудно привести характеристику, которая имела бы точечный характер. С учётом непрерывной геологической эволюции Земли, все её параметры имеют интервальный характер.

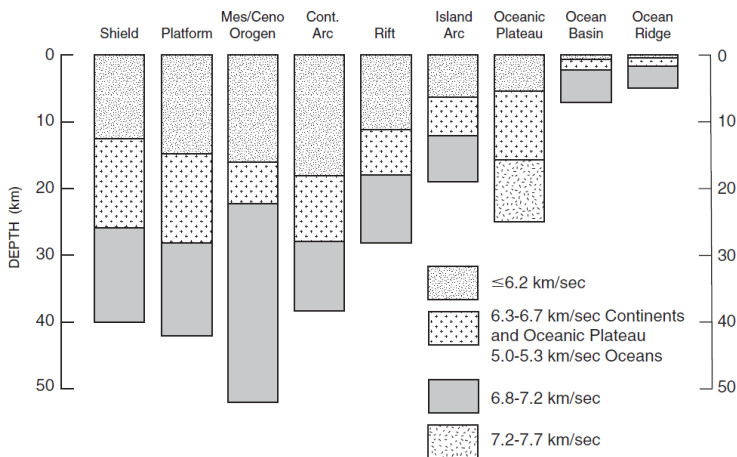


FIGURE 2.3 Seismic refraction sections of various crustal types. Ceno, Cenozoic; Mes, Mesozoic; cont., continental. Velocities are P-wave velocities.

Рис. 3.5. Скорости звука в различных геологических структурах Земли [16].

В учебнике «Earth as an evolving planetary system» [16] приводятся значения скорости звука в различных геологических структурах Земли, с указанием диапазонов глубин от поверхности планеты для современной геологической эпохи.

В легенде столбчатой диаграммы, приведенной на рисунке 3.5, даны интервальные оценки скорости звука. Например, для континентальных и океанических плато скорость звука для P -волн составляет [6.3, 6.7] км/с.

3.3.1 Изотопная подпись

Представленный выше материал является основой для понимания ряда новых методик исследования неживой и живой природы. В последние несколько десятилетий в науку прочно вошёл новый термин «изотопная подпись».

Википедия определяет изотопную подпись следующим образом [27]. «Изотопная подпись (или изотопная сигнатура) — специфическое соотношение нерадиоактивных «стабильных изотопов» или относительно стабильных радиоактивных изотопов или неустойчивых радиоактивных изотопов определённых химических элементов в исследуемом материале. Соотношения изотопов в образце исследуют при помощи изотопной масс-спектрометрии.»

Вхождение нового термина в научное обращение стало одним из результатов длительной работы представителей различных специальностей: биологов, географов, геологов, палеонтологов. Список можно расширить.

Результатом стала не просто фиксация различных изотопных соотношений в зависимости от происхождения исследуемого материала, а использования этих соотношений как инструмента исследования.

Например, для кислорода в документе [25] приводятся следующие данные. На рисунке 3.6 приведены вариации атомного веса и изотопного состава ряда материалов, содержащих кислород приведены для атмосферного воздуха, воде, углекислом газе, карбонатах, оксиде азота, других химических соединениях, растениях и животных на Земле.

Подобные данные есть и для других биогенных материалов: водорода, углерода, азота, фосфора. По представленному материалу видно, что изотопные соотношения для биогенных материалов и различные комбинации изотопных соотношений можно использовать для определения происхождения неизвестного вещества, определять среду в которой он формировался, определять, был ли это живой организм или минерал, и многое другое.

В доступном для неспециалиста изложении многочисленные примеры использования изотопных подписей приводятся в книге палеонтолога А.Ю. Журавлёва «Сотворение Земли. Как живые организмы создали наш мир.» [28].

Экологические материалы со ссылками на оригинальные статьи можно найти на сайте elementy.ru [7].

Как правило, дефицит или избыток конкретного изотопа измеряют

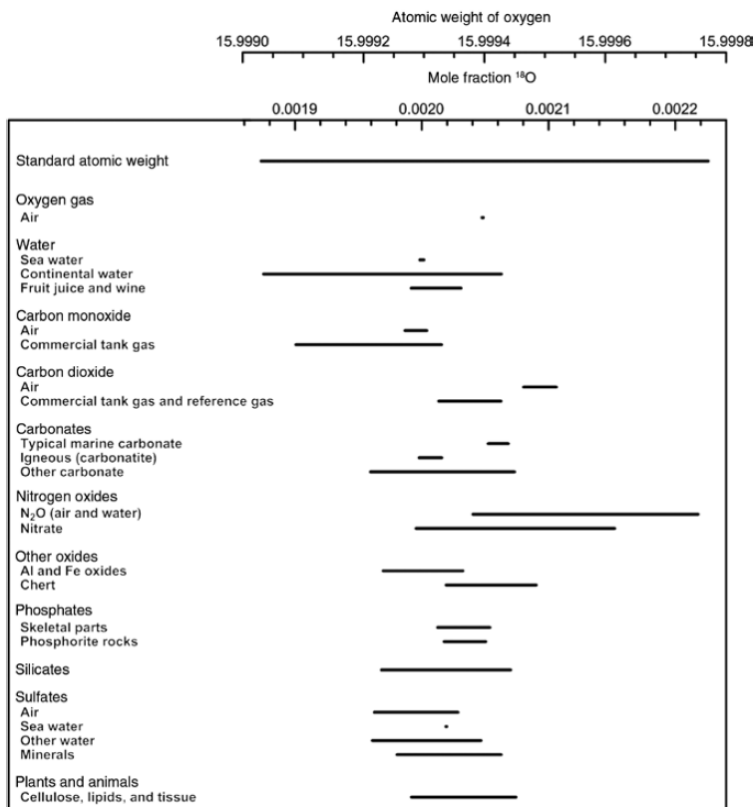


Рис. 3.6. Вариации атомного веса и изотопного состава ряда материалов, содержащих кислород [25] на Земле.

по отношению к общепринятому стандарту. Например,

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{sample}} = \left(\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{sample}}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{standard}}} - 1 \right) \cdot 1000 \text{ ‰}$$

Используется обозначение $\delta^{\text{mass isotope Element}}$, единицей измерения служит промилле, ‰, одна тысячная доля.

3.3.2 Изотопная ниша

В последние годы в практику вошёл новый термин, «изотопная ниша», относящийся к применению изотопов в биологии. Он конкретизирует широко используемый термин экологическая ниша.

Изотопная ниша — это пространство, занимаемое видом в многомерном пространстве признаков, которые в этом случае являются значениями индексов δ^{13} , $\delta^{15}N$, $\delta^{18}O$ и δ^2H .

В популярной статье [7] приводятся результаты исследований музейных экспонатов 254 особей 12 видов птиц, оригинальная публикация [21]. Группа водяных печников распространена в Южной Америке, где разные виды населяют диапазон высот от 0 до 5000 м над уровнем моря.



Рис. 3.7. Слева — ареалы 12 видов водяных печников (*Cincloides*). [21].

Фракционирование углерода происходит в природе разными путями. В частности, при фотосинтезе возможны 3 основных варианта:

Было определено соотношение тяжелых и легких изотопов углерода, азота, кислорода и водорода в перьях птиц. Птицы меняют перья во время линьки, обычно приуроченной к определенному периоду года и длящейся 1–2 месяца. Поэтому изотопный состав перьев может рассказать о том, чем птица в это время питалась.

Таблица 3.4. Отношение $\delta^{13}C$ для разных механизмов фотосинтеза.

Тип фотосинтеза	$\delta^{13}C$	Пример
C_4	[-16, -10]	зерно
CAM	[-20, -10]	фрукты
C_3	[-33, 24]	бобовые

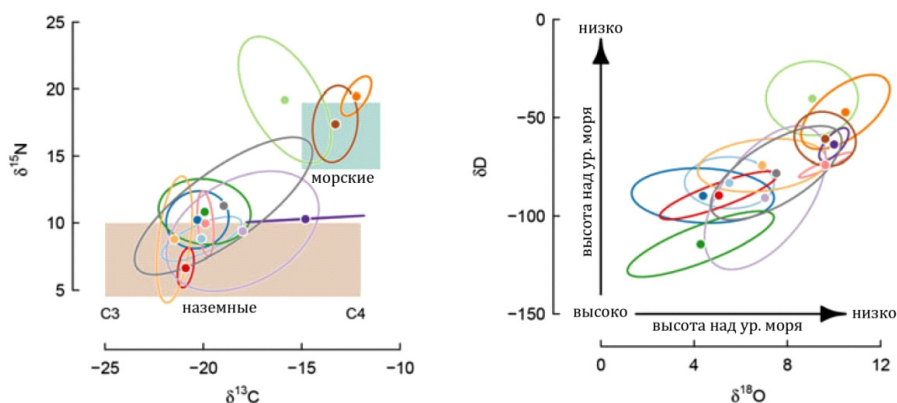


Рис. 3.8. Изотопные ниши различных видов птиц по углероду и азоту (слева) и по кислороду и водороду (справа) [21].

Изотопная ниша по углероду и азоту в какой-то степени является нишей трофической, так как характеризует питание. А ниша по кислороду и водороду — пространственная, так как зависит от местообитания (ведь изотопный состав воды — поставщика этих элементов — различается в разных местах). Чем шире изотопная ниша по углероду и азоту (то есть больше площадь соответствующего эллипса), тем больший спектр кормов потребляет данное животное, тем шире его трофическая ниша.

Аналогично, чем больше площадь эллипса по кислороду и водороду, тем в более широком спектре местообитаний можно найти особей этого вида. Оказалось, что ширина ниши (то есть площадь эллипса) по углероду и азоту, с одной стороны, и по кислороду и водороду, с другой, положительно связаны между собой.

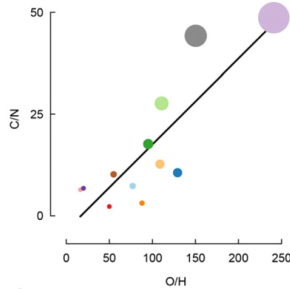


Рис. 3.9. Взаимосвязь ширины изотопной ниши по углероду и азоту (C/N) и по кислороду и водороду (O/H) для 12 видов водяных печников. Ширина ниши данного вида — это площадь соответствующего эллипса на рис. 3.8 [21].

3.3.3 Изотопные ландшафты

Изотопные ландшафты (Isoscapes) — это географические карты, в легенду которых входит содержание тех или иных изотопов. На карту могут быть нанесены результаты измерений или моделирования.

Приведём примеры из публикации [14]. Для изотопа $\delta^{15}N$ в растениях данные представлены на рисунке 3.10 и для изотопа $\delta^{18}O$ в морской воде — на рисунке 3.11.

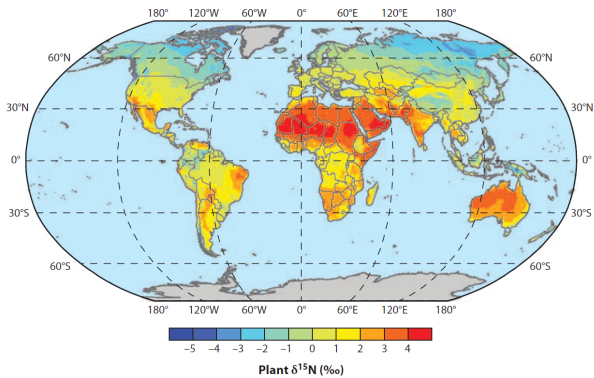


Рис. 3.10. Изотопное отношение для $\delta^{15}N$ в растениях [14].

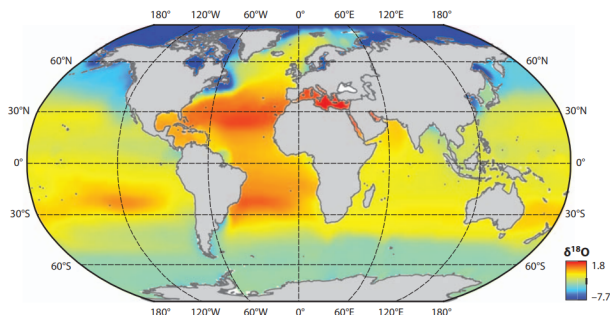


Рис. 3.11. Изотопное отношение для $\delta^{18}O$ в морской воде [14].

Изотопные интервалы в природе. Развитие изотопного анализа в последние несколько десятилетий обогатило исследователей различными возможностями. Многие науки и отрасли деятельности человека существенно изменились. Появилась возможность получать принципиально новые виды информации, строить новые логические связи между явлениями. Появились новые понятия и концепции. С получением новых данных идёт обогащение идеями, ставятся новые вопросы.

При этом математика помогает описывать данные с интервальной неопределённостью и работать с интервальнозначными величинами. Принципиально новым шагом стало введение IUPAC интервальных границ стабильных изотопов химических элементов в периодической системе. Увеличение числа исследований в естественных науках неизбежно потребует и развития математических методов для эффективной работы с данными.

Заключение

Выражаю благодарность участникам Всероссийского интервального веб-семинара, С.И. Жилину, С.И. Кумкову, А.В. Пролубникову, Е.В. Чаусовой и С.П. Шарому, за проявленный интерес к работе и конструктивные обсуждения примеров.

Литература

- [1] А.Н. Баженов, С.И. Жилин, С.И. Кумков, С.П. Шарый. «Обработка и анализ данных с интервальной неопределённостью». 2021.
- [2] А.Н. Баженов. Интервальный анализ. Основы теории и учебные примеры: учебное пособие. — СПб. 2020 <https://elib.spbstu.ru/dl/2/s20-76.pdf/info>
- [3] А.Н. Баженов. Обобщение мер совместности для анализа данных с интервальной неопределённостью. — СПб., 2022. — 80 с. <https://elib.spbstu.ru/dl/5/tr/2022/tr22-142.pdf/info>
- [4] Бор Н. Квантовый постулат и новое развитие атомистики. УФН 8 306–337 (1928)
- [5] ВЕСЕЛОВСКИЙ И. Н. Аристарх Самосский — Коперник античного мира] // Историко-астрономические исследования, вып. VII. — М., 1961. — С. 17—70.
http://www.astro-cabinet.ru/library/Aristarch/Aristarch_3.htm
- [6] КАНТОРОВИЧ Л.В. О некоторых новых подходах к вычислительным методам и обработке наблюдений // Сибирский Математический Журнал. — 1962. — Т. 3, №5. — С. 701–709.
- [7] ОПАЕВ А. Изотопная подпись.
https://elementy.ru/problems/1523/Izotopnaya_podpis
- [8] ОСКОРБИН Н.М., МАКСИМОВ А.В., ЖИЛИН С.И. Построение и анализ эмпирических зависимостей методом центра неопределённости // Известия Алтайского государственного университета. — 1998. — №1. — С. 35–38.

- [9] Примеры анализа интервальных данных в Octave
<https://github.com/szhilin/octave-interval-examples>
- [10] ШАРЫЙ С.П. Конечномерный интервальный анализ. – ФИЦ ИВТ: Новосибирск, 2022. Электронная книга, доступная на <http://www.nsc.ru/interval/Library/InteBooks/SharyBook.pdf>
- [11] ЯКОВЛЕВ А.Г. Машинная арифметика мультиинтервалов // Вопросы кибернетики (Научный Совет по компл. проблеме «Кибернетика»: АН СССР). – 1986. – Вып. 125. – С. 66–81.
- [12] И.ЯКОВЛЕВ. Изучение трофической структуры сообществ с помощью анализа стабильных изотопов. Дискуссионные лекции-семинары по эволюционной экологии, 08.11.2013
http://www.eco.nsc.ru/lectures/Iakovlev_Stable_Isotopes.pdf
- [13] ARCHIMEDES (Dover Books on Mathematics). Archimedes, Sir Thomas Heath. Unabridged reprint of the classic 1897 edition, with supplement of 1912. - p.512.
- [14] G.J. BOWEN Isoscapes: Spatial Pattern in Isotopic Biogeochemistry. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 2010. 38:161–187
http://www.iaii.int/admin/site/sites/default/files/uploads/2010_Bowen_Isoscapes_Spatial-Pattern-in-Isotopic-Biogeochemistry.pdf
- [15] S.D. NEWSOME, C.MARTINEZ DEL RIO, S. BEARHOP, AND D.L. PHILLIPS. A niche for isotopic ecology. Front Ecol Environ 2007; 5(8): 429–436, doi:10.1890/060150.01
- [16] Condie, K. C. (2015). Earth as an evolving planetary system. (3rd ed.) Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/C2015-0-00179-4>
- [17] KEARFOTT, R.B., NAKAO, M., NEUMAIER, A., RUMP, S., SHARY, S.P., VAN HENTENRYCK, P. Standardized notation in interval analysis // Вычислительные Технологии. – 2010. – Т. 15, №1. – С. 7–13.
- [18] MEIJA, J., COPLEN, T.B., BERGLUND, M., BRAND, W.A., DE BIEVRE, P., GRÖNING, M., HOLDEN, N.E., IRRGEHER, J., LOSS, R.D., WALCZYK, T., PROHASKA, T. Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. – 2016. – Vol. 88, Issue 3. – P. 265–291. DOI: 10.1515/pac-2015-0305

- [19] NGUYEN H.T., KREINOVICH V., WU B., XIANG G. Computing Statistics under Interval and Fuzzy Uncertainty. Applications to Computer Science and Engineering. – Springer, Berlin-Heidelberg, 2012.
- [20] Standard atomic weights of 14 chemical elements revised // Chemistry International. – 2018. – Vol. 40, Issue 4. – P. 23–24. DOI: 10.1515/ci-2018-0409
- [21] J.A. RADER, J. A., NEWSOME, S. D., SABAT, P., CHESSEY, R. T., DILLON, M. E., AND MARTINEZ DEL RIO, C. (2017). Isotopic niches support the resource breadth hypothesis. *J. Anim. Ecol.* 86, 405–413. doi:10.1111/1365-2656.12629
- [22] ROSI G, SORRENTINO F., CACCIAPUOTI L., PREVEDELLI M., TINO G.M. Precision measurement of the Newtonian gravitational constant using cold atoms // *Nature*. 2014. Vol. 510, P. 518–521. DOI: 10.1038/nature13433
Предварительная версия работы депонирована в репозитории arXiv.org, статья <https://arxiv.org/pdf/1412.7954.pdf>
- [23] ZHILIN, S.I. On fitting empirical data under interval error // *Reliable Computing*. – 2005. – Vol. 11. – P. 433–442. DOI: 10.1007/s11155-005-0050-3
- [24] Commission on Isotopic Abundances and Atomic Weights, CIAAW. <https://www.ciaaw.org/>
- [25] Norman E. Holden, Tyler B. Coplen, John K. Böhlke, Lauren V. Tarbox, Jacqueline Benefield, John R. de Laetera, Peter G. Mahaffy, Glenda O'Connorb, Etienne Rotha, Dorothy H. Tepper, Thomas Walczyk, Michael E. Wieser and Shigekazu Yoneda. IUPAC Periodic Table of the Elements and Isotopes (IPTEI) for the Education Community (IUPAC Technical Report) *Pure Appl. Chem.* 2018; 90(12): 1833–2092 <https://doi.org/10.1515/pac-2015-0703> Received August 3, 2015; accepted July 23, 2018
- [26] В.В.Варламов, Б.С.Ишханов, С.Ю.Комаров Атомные ядра. Учебное пособие. ISBN 978-5-91304-122-72010. –М., Университетская книга, 2010. <http://nuclphys.sinp.msu.ru/anuc/index.html>
- [27] https://ru.wikipedia.org/wiki/Изоотопная_подпись

- [28] Журавлев А.Ю. Сотворение Земли. Как живые организмы создали наш мир. М.: Альпина Пабlishер. ISBN 978-5-91671-902-4. 514 стр.
- [29] А.Т.ЛЕБЕДЕВ. Масс-спектрометрия в органической химии. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. - 493 с., ил. - (Методы в химии).
- [30] SAINZ M.A., ARMENGOL J., CALM R., HERRERO P., JORBA L.J., VEHI J. Modal Interval Analysis: New Tools for Numerical Information. – Cham, Switzerland: Springer, 2014. – (*Lecture Notes in Mathematics; vol. 2091*).
- [31] E. GARDENES, A.TREPAT, J.M. JANER Approaches to simulation and to the linear problem in the SIGLA system. // Gardenes, E., Trepata, A., and Janer, J. M.: Approaches to Simulation and to the Linear Problem in the SIGLA System, Freiburger Interval-Berichte 81 (8) (1981), pp. 1-28.
- [32] NESTEROV, V.M. Interval and Twin Arithmetics. Reliable Computing 3, 369–380 (1997). <https://doi.org/10.1023/A:1009945403631>
- [33] В.М. НЕСТЕРОВ Твинные арифметики и их применение в методах и алгоритмах двустороннего интервального оценивания. дисс. д.ф.-м.н. г.Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский институт информатики и автоматизации Российской академии наук, 1999, с. 234.

Index

Commission on Isotopic
Abundances and Atomic
Weights, CIAAW, 17

Periodic Table of the Elements and
Isotopes — IPTEI, 20

The International Union of Pure
and Applied Chemistry,
IUPAC , 17

Аристарх Самосский, 10

Архимед, 10

Периодическая таблица
Менделеева, 17

Периодическая таблица
элементов и изотопов,
20

алгебраическое вычитание, 8

биогенные материалы, 23

внешнее оценивание, 8

внутреннее оценивание, 9

дуальный интервал, 8

изотоп, 17

изотопная ниша, 23

изотопная подпись, 22

изотопные ландшафты, 27

интервал, 6

интервальная арифметика
Каухера, 8

интервальная статистика, 12

классическая интервальная
арифметика, 7
магические числа нейтронов и
протонов, 17
минимаксный подход, 10
минимум по включению, 9
мультиинтервал, 11
относительная ширина
интервала, 7

радиус интервала, 7

середина интервала, 7

стабильные изотопы, 17

твин, 11

тип фотосинтеза, 25

трофическая ниша, 26

физические свойства Земли , 20

функционал Рачека, 7

эффект «обёртывания», 8