

УДК 551.510:550.8.621.039.58

О коэффициенте равномерности распределения химических элементов (радионуклидов) в природных объектах

Чебаненко С. И.

Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, Киев

На примере распределения церия-144 в почвах ближней зоны ЧАЭС показаны способ расчета и возможности использования коэффициента равномерности распределения как геохимического показателя состояния элементов в природных объектах.

Вступление. Неравномерность распределения химических элементов в породах, рудах, природных водах и т. д. – одна из основных природных закономерностей. Исключением здесь можно считать лишь идеальные кристаллы. Степень равномерности распределения химического элемента непосредственно связана с его изобарно-изотермическим (химическим) потенциалом: $G = -RT \ln C$ ($\mu = -RT \ln a$). В связи с этим становится очевидным, что без количественной оценки этой характеристики невозможно на современном уровне решать такие геохимические задачи, как сопоставление состояния и особенностей поведения одного и того же элемента в различных природных объектах либо разных элементов в одном и том же компоненте биосферы.

Еще в 1941 г. И. Е. Степанов предложил способ объективного количественного определения равномерности распределения рудных минералов и элементов в месторождениях – “количественная степень оруденения $X = a/b$ ” [9]. Эта величина получила впоследствии более общее название: “показатель степени равномерности распределения химических элементов или, проще, коэффициент равномерности распределения (ρ)” [7]. Однако, несмотря на это в научной литературе и сегодня зачастую встречаются такие субъективные, визуальные определения, как “неравномерное распределение”, “достаточно равномерное” и т. п.

Коэффициент равномерности распределения (КРР) определяется как отношение среднего содержания элемента (C) к среднему его содержанию в так называемых “богатых” пробах (C_1) и рассчитывается на основании экспериментальных данных следующим образом:

$$\rho = C / C_1, \text{ где } C = V/N, \text{ а } C_1 = V_1/N_1,$$

где N – общее число параллельно проанализированных проб; V – суммарное количество элемента в N пробах; N_1 – общее число “богатых” проб, в которых содержание элемента (C_1) выше общего среднего (C); V_1 – суммарное количество элемента в “богатых” пробах.

Здесь следует отметить, что по сравнению с таковой традиционной для математической статистики величиной, как относительное квадратичное отклонение $S = \delta / C$ (δ – среднее квадратичное отклонение) [3], КРР имеет для интерпретации геохимических данных ряд существенных преимуществ. Во-первых, КРР достаточно просто рассчитывается, а во-вторых, строго ограничен интервалом $0 < \rho, \leq 1$ и, следовательно, может быть наглядно представлен в графическом виде. При $\rho \rightarrow 1$ равномерность распределения химического элемента возрастает и наоборот, при $\rho \rightarrow 0$ уменьшается. В. В. Могаровским была предложена следующая классификация степени равномерности распределения химических элементов в природных объектах (табл. 1) [7].

Для подтверждения вышеизложенных достоинств КРР, представляется целесообразным продемонстрировать его применение на конкретном примере.

Объекты и методы исследования. В качестве такого примера нами взяты результаты изучения распределения твердофазных топливных выпадений (“горячих” топливных частиц) в почвах ближней зоны ЧАЭС [8, 10]. Гетерогенность распределения оценивалась по Се-144, определение которого осуществлялось экспрессным инструментальным методом – количественным γ -спектрометрическим анализом. Равномерность такого подхода обусловлена тем, что Се-144, так же, как изотопы урана и плутония, при плавлении и испарении уранового топлива возгоняется из него не более чем на 1 % [2]. Это обстоятельство обеспечивает неизменное соотношение этих радионуклидов как в активной зоне аварийного реактора, так и за ее пределами, то есть в диспергированном топливе, аккумулированном объектами окружающей среды.

На момент аварии (26.04.1986) ядерное топливо в четвертом энергоблоке РМБК-1000 характеризовалось такими изотопными отношениями активностей: $A_{\text{Ce-144}} / A_{\text{Cs-137}} > 8 - 10$ и $A_{\text{Ce-144}} / A_{\text{Pu-239+240}} = (1,6 - 2,2) \cdot 10^3$ [1, 2].

Изучение равномерности распределения Се-144 проводилось в пробах двух песчаных почв, условно обозначенных нами "почва-1" и "почва-2", отобранных по схеме "конверт" (квадрат 1,5x1,5 м) в 1987 г. в районе станций Янов. В почве-1 среднее содержание Се-144 на момент аварии составляло $\sim 1,4 \cdot 10^6$, а в почве-2 – $\sim 2,6 \cdot 10^6$ Бк/кг.

Воздушносухие пробы обеих почв измельчали с помощью электромеханического агагового истирателя до крупности $\leq 0,2$ мм. После многократного квартования из общей массы каждой пробы, которые составили соответственно 2,4 и 1,7 кг, в стеклянные бюксы случайным образом отобрали серии из 13 одинаковых навесок с шагом 0,005 кг в интервале 0 – 0,02 кг ($\pm 1 \cdot 10^{-4}$) и с шагом 0,02 кг в интервале 0,02 – 0,16 ($\pm 1 \cdot 10^{-5}$) кг. После проведения количественного γ -спектрометрического анализа все навески объединяли с исходной пробой почвы и вновь квартовали.

Таблица 1.
Классификация степени равномерности распределения химических элементов в природных объектах [7]

| Величина KPP (р) | Степень равномерности распределения |
|------------------|-------------------------------------|
| до 0,1 | Крайне неравномерное |
| 0,1–0,3 | Весьма неравномерное |
| 0,3–0,5 | Неравномерное |
| 0,5–0,7 | Довольно неравномерное |
| 0,7–0,9 | Равномерное |
| 0,9–1,0 | Весьма равномерное |

Обсуждение. В табл. 2 представлены экспериментальные данные о содержании Се-144 (его удельной активности), полученные при анализе серии из 13 навесок почвы-1, каждая массой 0,08 кг. Удельная активность каждой из тринадцати навесок почвы определялась как среднее из 10 измерений. После каждого анализа почву в стеклянном бюксе встряхивали с целью перераспределения "горячих" частиц по ее объему относительно германиевого детектора. Таким образом, учитывалась ошибка, обусловленная различной геометрией измерения радиоактивного образца и ошибка, связанная с неоднородностью изотопного состава индивидуальных топливных частиц (различная степень выгорания топлива в реакторе).

Как видно из табл. 2, суммарное содержание Се-144 в тринадцати навесках составило $B = 22,4 \cdot 10^6$ Бк ($N = 13$). Его среднее содержание, которое для радиоактивных элементов выражается в виде их средней удельной (приведенной) активности (A), соответственно равно: $C = A = B / N = 1,72 \cdot 10^6$ Бк/кг.

В пяти аликвотах: 3, 7, 8, 9, 11 ($N_1 = 5$, а $B_1 = 12,9 \cdot 10^6$ Бк), содержание Се-144 оказалось выше его среднего значения. Это так называемые "богатые" пробы, для которых:

$$C_1 = A_1 = B_1 / N_1 = 12,9 \cdot 10^6 / 5 = 2,58 \cdot 10^6 \text{ Бк/кг.}$$

Следовательно, в данном случае KPP равняется:

$$\rho_1 = C / C_1 = A / A_1 = 1,76 \cdot 10^6 / 2,58 \cdot 10^6 = 0,67.$$

Что соответствует (табл. 1), довольно равномерной степени распределения Се-144.

Теперь для этих же экспериментальных данных (табл. 2) оценим относительное среднее квадратичное отклонение (S) и гетерогенность распределения Се-144 (Γ) в почве-1. Последовательность математической обработки результатов здесь такова.

1. Оценим абсолютное отклонение от среднего ($|\xi_i|$) для каждой из 13 проанализированных аликвот почвы: $|\xi_i| = |A - A_i|$, где A_i – удельная активность i -той аликвоты почвы. Так, например, для первой аликвоты: $|\xi_1| = |1,72 \cdot 10^6 - 1,3 \cdot 10^6| = 0,42 \cdot 10^6$, для третьей – $|\xi_3| = |1,72 \cdot 10^6 - 2,5 \cdot 10^6| = 0,78 \cdot 10^6$, а $\sum |\xi_i| = 8,56 \cdot 10^6$. Тогда средняя абсолютная ошибка измерений (Δ) составляет: $\Delta = \sum |\xi_i| / N = 8,56 \cdot 10^6 / 13 \approx 0,6585 \cdot 10^6$.

2. Определим квадратичное отклонение (ξ_i^2) для каждой из 13 проанализированных аликвот почвы: $\xi_i^2 = |\xi_i|^2$. Очевидно, что для первой аликвоты $\xi_1^2 = (0,42 \cdot 10^6)^2 = 0,176 \cdot 10^{12}$, для третьей $\xi_3^2 = (0,78 \cdot 10^6)^2 = 0,608 \cdot 10^{12}$, а $\sum \xi_i^2 = 6,758 \cdot 10^{12}$.

3. Определим общее среднее квадратичное отклонение ($\delta_{\text{общ}}$) – стандартное отклонение:

$$\delta_{\text{общ}} = \sqrt{\sum \xi_i^2 / (N - 1)} = \sqrt{6,758 \cdot 10^{12} / (13 - 1)} = \pm 0,75 \cdot 10^6.$$

4. Определим общее относительное среднее квадратичное отклонение ($S_{\text{общ}}$): $S_{\text{общ}} = \delta_{\text{общ}} / A = \pm 0,75 \cdot 10^6 / 1,72 \cdot 10^6 = \pm 0,436$.

5. Определим общее значение коэффициента вариации ($V_{\text{общ}}$): $V_{\text{общ}} = 100 \% \cdot S_{\text{общ}} = 100 \% \cdot (\pm 0,436) = \pm 43,6 \%$.

6. Оценим гетерогенность распределения (Γ): $\Gamma = V_{\text{общ}} - V = \pm (43,6 \% - 12 \%) = \pm 31,6 \%$.

Здесь $V = \pm 12 \%$ – ранее обозначенный коэффициент вариации, обусловленный относительными отклонениями за счет статистического характера радиоактивного распада ($S_{\text{расп}}$), точности взвешивания анализируемой аликвоты ($S_{\text{взв}}$), геометрии измерения ($S_{\text{геом}}$) и стабильности работы γ -спектрометра ($S_{\text{стаб}}$). Поскольку общее относительное среднее квадратичное отклонение ($S_{\text{общ}}$) связано со всеми другими видами относительного отклонения соотношением [4]:

$$S_{\text{общ}}^2 = S_{\text{расп}}^2 + S_{\text{взв}}^2 + S_{\text{геом}}^2 + S_{\text{стаб}}^2$$

(где S_i – относительное среднее квадратичное отклонение, обусловленное исключительно гетерогенностью распределения Се-144 по объему почвенной навески), то более точно гетерогенность распределения следует рассчитывать по уравнению:

$$\Gamma = 100 \% \cdot S_i = 100 \% \cdot \sqrt{S_{\text{общ}}^2 - S_{\text{расп}}^2 - S_{\text{взв}}^2 - S_{\text{стаб}}^2}$$

Таблица 2.
Содержание Се-144 в 0,08 кг аликвотах почвы-1
(на 26.04.1986)

| Номер аликвоты | A Се-144*, 10 ⁶ Бк/кг в аликвотах | $ \xi \cdot 10^6$, абсол. откл. от среднего | $\xi \cdot 10^6$, квадратичн. отклонение | A Се-144, 10 ⁶ Бк/кг в "богатых" пробах |
|----------------|--|---|---|--|
| 1 | 1,3 | 0,42 | 0,176 | — |
| 2 | 1,4 | 0,32 | 0,102 | — |
| 3 | 2,5 | 0,78 | 0,608 | 2,5 |
| 4 | 1 | 0,72 | 0,518 | — |
| 5 | 1 | 0,72 | 0,518 | — |
| 6 | 0,9 | 0,82 | 0,672 | — |
| 7 | 2,8 | 1,08 | 1,166 | 2,8 |
| 8 | 2,2 | 0,48 | 0,23 | 2,2 |
| 9 | 3 | 1,28 | 1,638 | 3 |
| 10 | 1,1 | 0,62 | 0,384 | — |
| 11 | 2,4 | 0,68 | 0,462 | 2,4 |
| 12 | 1,2 | 0,52 | 0,27 | — |
| 13 | 1,6 | 0,12 | 0,014 | — |
| Σ | $V = 22,4$ | 8,56 | 6,758 | $V1 = 12,9$ |

*Коэффициент вариации (V), обусловленный ошибками за счет статистического характера радиоактивного распада, точности взвешивания аликвот почв, геометрии измерений и стабильности работы γ -спектрометра составил $\pm 12\%$.

В отличие от КРР, чем выше значение гетерогенности, тем более неравномерно распределение, и наоборот, при $\Gamma \rightarrow 0$ степень равномерности возрастает.

Для получения результатов с заданной точностью (с 95 или 98 % доверительной вероятностью) математическая обработка этим не ограничивается. Необходимо также определить среднеквадратичное отклонение среднего ($M = \pm \delta / \sqrt{N}$) и воспользоваться критерием Стьюдента (t), что еще более усложнит трудоемкий процесс расчетов. Преимущества КРР при этом очевидны.

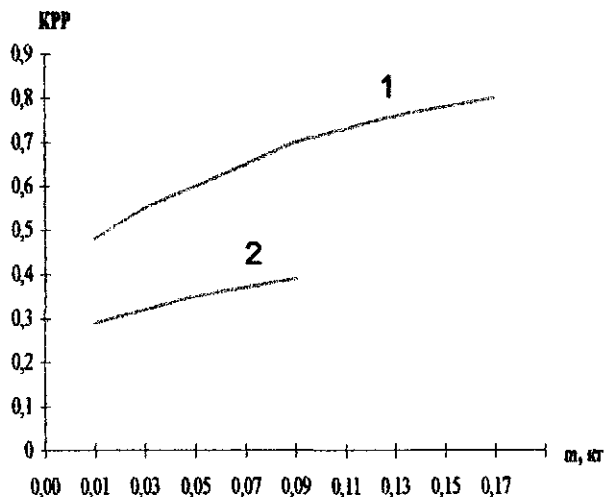


Рис.1. Зависимость равномерности распределения Се-144 в почвах в зависимости от массы почвенной аликвоты. 1 - почва-1, 2 - почва-2

Графически экспериментально установленные соотношения между КРР (ρ_r) Се-144 в почве-1 и почве-2 и массой анализируемых аликвот (m) представлены на рис. 1.

Для каждой конкретной навески почвы (определенной ее массы) КРР рассчитан по результатам измерений 13 одинаковых аликвот. В почве-1 (рис. 1), имеющей меньшую степень радиоактивного загрязнения чем почва-2, объемное распределение твердофазных топливных выпадений более равномерно независимо от количества анализируемой почвы. Так, например, для навесок массой 0,01 кг почва-1 характеризуется "неравномерным" распределением Се-144 ($\rho_r = 0,48$), а почва-2 - "весьма неравномерным" ($\rho_r = 0,29$). При увеличении массы навесок до 0,08 кг распределение в почве-1 становится "довольно равномерным" ($\rho_r = 0,67$), а в почве-2 - "неравномерным" ($\rho_r = 0,38$). Экстраполицией кривых можно определить, что "весьма равномерное" распределение ($\rho_r = 0,9-1,0$) достигается при массе $\sim 0,8$ кг для почвы-1 и массе $\sim 1,5$ кг для почвы-2.

Эту особенность можно объяснить тем, что почва-1 аккумулировала более мелкие топливные "горячие" частицы, чем почва-2, что наглядно подтверждается автораддиографическими снимками, представленными на рис. 2 (а, б).

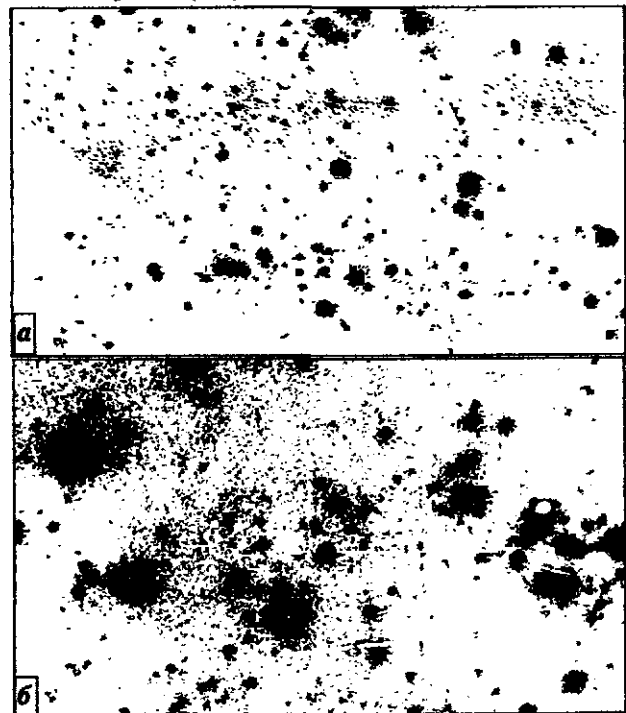


Рис. 2. Автораддиография квартованных проб почвы-1 (а) и почвы-2 (б)

Выводы. КРР может быть использован, как в данном примере, для учета ошибок, связанных с неравномерностью распределения химических элемен-

тов в изучаемых объектах. Очевидно, что при геохимических исследованиях правомерно сравнивать объекты или элементы только с учетом степени их равномерности распределения.

Точность геохимических (поисковых и экологических) исследований при изучении состояния и поведения элементов в одном и том же объекте может регулироваться, либо увеличением массы анализируемых проб до заданной степени равномерности, либо анализом всех изучаемых элементов из одной навески пробы. При этом все аналитические данные, помимо указания точности их определения, должны, на наш взгляд, непременно сопровождаться количественной характеристикой равномерности распределения изучаемых элементов.

Рациональное комплексирование указанных подходов позволит оптимизировать методики исследования рудных объектов, их ореолов рассеяния, полей влияния техногенных источников загрязнения, содер-

жания химических элементов и их форм нахождения в почвах, природных водах и т. д. Так, исходя из особенностей распределения Се-144 в почвах ближней зоны ЧАЭС, авторами сделан вывод о некорректности сравнительного изучения поведения техногенного плутония и его специфического носителя – природного урана, по результатам их определений в различных аликвотах пусть даже тщательно квартованных почвенных проб. В связи с этим была разработана методика радиохимического выделения урана и плутония для их масс- и альфа-спектрометрического анализа из одной общей навески.

В заключение хочется особенно подчеркнуть, что стохастический характер распределения химических элементов свойственен не только твердофазным образованиям (минералам, рудам, донным отложениям и т. д.), но и природным водам, где неравномерность распределения элементов обусловлена мелкодисперсными (взвеси) и коллоидными формами их существования [6].

1. Богатов С. А., Боровой А. А., Дубасов Ю. В. и др. Форма и характеристика части топливного выброса при аварии на Чернобыльской АЭС // Атомная энергия. – 1990. – т. 69, вып. 1. – С. 36–40.
2. Вакуловский С. М., Орлов М. Ю., Сныков В. П. Оценка состояния аварийного 4-го энергоблока Чернобыльской АЭС по отношению активностей выброшенных радионуклидов // Атомная энергия. – 1991. – т. 70, вып. 4. – С. 230–234.
3. Вознесенский В. Л. Первичная обработка экспериментальных данных. Л.: Наука. – 84 с.
4. Ершова З. В., Цветаева Н. Е., Филин В. М. и др. Гетерогенность водных систем плутония // Радиохимия. – 1984. – т. 26, вып. 3, С. 376–381.
5. Жуков М. Н. Статистичний аналіз геологічних даних. – Київ, 1995. – 551 с.
6. Крайнов С. П. Геохимия редких элементов в подземных водах (в связи с геохимическими поисками месторождений). – М.: Недра, 1973. – 295 с.
7. Могаровский В. В. О количественной характеристике степени равномерности распределения химических элементов в природных объектах // Геохимия. – 1962. – № 2. – С. 181–183.
8. Петряев Е. П., Лайнова С. Л., Данильченко Е. И. и др. Распределение и вертикальная миграция активных частиц в почвах юга Белоруссии // Тез. докл. IV конф. науч. сов. При ГЕОХИ АН СССР по программе "АЭС-ВО". Гомель, 1990. – С. 75.
9. Степанов И. Е. Количественная характеристика степени равномерности оруденения // ДАН СССР. – 1941. – т. XXX, № 6. – С. 509–512.
10. Хомутикин Ю. В., Кашпаров В. О., Жебровська К. І. Оптимізація відбору і вимірювання проб при радіоекологічному моніторингу. К., 2002. – 159 с.

На прикладі розподілу церію-144 у ґрунтах ближньої зони ЧАЭС показано спосіб і можливості застосування коефіцієнту рівномірності розподілу як геохімічного показника стану елементів у природних об'єктах.

The means and possibilities of application of the coefficient of uniformity of an element distribution as a geochemical index of the state of elements in natural objects is shown by the example of cerium-144 distribution in soils of Chernobyl NPP near-zone.