

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

P14-87-447

**А.В.Горбунов*, С.Ф.Гундорина, Т.Л.Онищенко*,
М.В.Фронтасьева**

**РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОЙ МЕТОДИКИ
МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА
ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ
ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

**Направлено в журнал "Journal of Radioanalytical and
Nuclear Chemistry, Articles"**

*** Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии
редких элементов АН СССР, Москва**

Одной из проблем экологии является выбор методики анализа элементного состава исследуемых объектов. Трудность этого выбора состоит в том, что для решения большинства задач экологии необходимы достаточно низкие пределы обнаружения (10^{-5} - $10^{-6}\%$) при высокой точности анализа для весьма широкого круга элементов. Кроме того, требуется возможность анализа в чрезвычайно разнообразных матрицах - донные отложения, почвы, удобрения, промышленные пыли, растения.

Целью данной работы была разработка комплексной методики анализа проб различных материалов окружающей среды. В качестве основных методов анализа были выбраны энергодисперсионные рентгенофлуоресцентный анализ (ЭДФА) ^{1,2/} и инструментальный нейтронный активационный анализ (ИНАА) как методы, хорошо дополняющие друг друга и отвечающие в полной мере тем требованиям, которые предъявляет экология к аналитике. ЭДФА осуществлялся с помощью анализатора МЕСА-1044А (XR-500) (LINC SYSTEMS, Великобритания) с использованием в качестве источника возбуждения импульсной рентгеновской трубки с мишенью из серебра. Энергетическое разрешение детектора по К-линии Mn ≈ 9 кэВ составляло 160 эВ. Как правило, проведение рентгенофлуоресцентного анализа состоит из нескольких этапов, основными из которых являются: пробоподготовка, измерения и обработка полученных спектров. Подготовка к анализу донных отложений, почв, промышленных пылей и прочих материалов сложностей не содержит: высушенные и измельченные пробы помещаются в стандартные полиэтиленовые чашки и отправляются на измерение, которое производится в так называемых "насыщенных" слоях. При подготовке к анализу проб растений обычно приходится прибегать к изготовлению таблеток. Высушенную и измельченную пробу массой 1 - 3 г прессуют в специальной пресс-форме под давлением $1,2 \cdot 10^3$ МПа. Как правило, при таком давлении можно обходиться без специального наполнителя, который добавляется в пробу для придания ей достаточной механической прочности. После этой операции проба поступает на измерение, и анализ производится в так называемых "промежуточных" слоях.

анализ проб взвесей, пыли и твердой фазы снега осуществляется в "тонких" слоях с изотропной поверхностной плотностью (6-10 мг/см²). Проба массой 20-50 мг осаждается на фильтр в специальном устройстве в смеси растворителя (ацетона или спирта) и компонента-закрепителя (обычно фенолформальдегидная резольная смола) под давлением 0,2-0,3 МПа. После высушивания проба поступает на анализ.

Выбор условий возбуждения проводился путем измерения ряда стандартных образцов состава горных пород, донных отложений, почв и растений при различных напряжениях питания рентгеновской трубки и различных фильтрах возбуждающего излучения. На основе полученных данных по критерию

Σ рассчитывались значения пределов обнаружения и выбирались оптимальные условия возбуждения. В результате проведенных исследований было выяснено, что для анализа образцов с минимально возможными пределами обнаружения по всем определяемым элементам, каждую пробу необходимо последовательно измерить в шести условиях возбуждения. При этом в пяти режимах используется рентгеновская трубка с анодом из серебра при определенном режиме питания и соответствующем ему фильтре возбуждающего излучения. В шестом режиме рентгеновская трубка отключается, и с помощью радиоизотопного источника Am^{241} возбуждается К-серия характеристического излучения элементов от Ag до Ce. Пределы обнаружения и рекомендуемые режимы работы рентгеновской трубки приводятся в табл. I. Необходимо сказать, что приводимые пределы обнаружения получены при измерении проб в "насыщенных" и "промежуточных" слоях в течение 100 с, а пробы в "тонких" слоях измерялись 300 с. Обработка полученных при измерениях спектров проводилась в рамках программного обеспечения рентгеновского анализатора МЕСА-1044А.

Одной из наиболее важных характеристик анализа, наряду с пределом обнаружения, является точность анализа, которая отражает степень близости к нулю как систематической, так и случайной погрешности этих результатов. Критерием точности является относительная среднеквадратичная погрешность, рассчитанная по результатам анализа реальных проб. Точность анализа по ряду характеристик элементов, представленная величиной 95%-ой доверительной вероятности, то есть значениями $2,77 \Sigma$, показана в табл. 2. Фактические погрешности Φ рассчитывают по формуле, взятой из ^{3/}.

Инструментальный нейтронный активационный анализ проводился на базе двух реакторов: ИБР-2 (ЛНФ ОИАИ, Дубна) и ТВР (ИТЭФ, Москва). Пробы анализировались в два этапа: на первом этапе анализ проводился непосредственно на реакторе и определялись содержания коротко- и среднеживущих радионуклидов с периодом полураспада $T = 5$ мин. - 20 час. В этом случае проба навеской 100-200 мг упаковывалась в полиэтиленовый пакетик и в полиэтиленовом контейнере облучалась в канале реактора ИБР-2 ^{4/} в потоке $1 \cdot 10^{12}$ н/(см².с) в течение 3-5 мин. Первое измерение наведенной активности проводилось через 5-7 минут после окончания облучения на γ -спектрометре с Ge (Li) детектором с энергетическим разрешением около 3 кэВ по линии 1333 кэВ. По результатам этого измерения определялись радионуклиды v^{52} , s^{37} , cu^{66} , ti^{51} . Второе измерение проводилось через 30 минут после окончания облучения для определения активности радионуклидов ci^{38} , Mn^{56} , Sr^{87m} , In^{116m} , Dy^{165} , Er^{171} , Lu^{176} .

ВНИИССОЛ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ЦЕНТР
БИБЛИОТЕКА

Таблица 1. Параметры измерений и значения пределов обнаружения рентгенофлуоресцентного анализа /2/

№ пп	Элемент	Предел обнаружения, ррм	Аналитическая линия	Условия возбуждения (напряжение, фильтр, источник)
1.	Na	1500		5 кВ, без фильтра, рентгеновская трубка с анодом из <i>Ag</i> .
2.	Mg	500		
3.	Al	300	K	
4.	Si	300		
5.	P	100		
6.	S	50		10 кВ, целлюлозный фильтр, рентгеновская трубка
7.	Cl	50		
8.	K	50		
9.	Ca	50	K	
10.	Sc	50		
11.	Ti	40		
12.	V	25		
13.	Cr	25		15 кВ, целлюлозный фильтр, рентгеновская трубка
14.	Mn	25		
15.	F	25	K	
16.	Co	50		
17.	Ni	10		
18.	Cu	5		25 кВ, фильтр 0,05 мм <i>Ag</i> , рентгеновская трубка
19.	Zn	5		
20.	Ga	3	K	
21.	Ge	3		
22.	As	2		
23.	Br	2		
24.	Rb	2		45 кВ, фильтр 0,127 мм <i>Ag</i> , рентгеновская трубка
25.	Sr	2		
26.	Y	2	K	
27.	Zr	2		
28.	Nb	2		
29.	Mo	2		
30.	Pb	10		Am 241 активность $3,7 \cdot 10^9$ с ⁻¹ , радиоизотопный источник
31.	Ag	5		
32.	Cd	5		
33.	Sn	15	K	
34.	Sb	15		
35.	Cs	10		
36.	Ba	10		
37.	La	10		
38.	Ce	10		

Таблица 2. Допустимые (Д)^{3/} и фактически полученные (Ф) погрешности результатов рентгенофлуоресцентного анализа (вес.%)

Диапазон содержаний, %	Ca		Fe		Rb		Sr		Zr		Ba	
	Д	Ф	Д	Ф	Д	Ф	Д	Ф	Д	Ф	Д	Ф
0,2-0,49	30	11,5	-	-	44	8,6	-	-	-	-	53	8,8
0,1-0,19	39	15,6	-	-	52	10,5	-	-	-	-	58	11,9
0,05-0,099	55	22,9	64	15,6	63	12,4	-	11,3	-	-	75	14,9
0,02-0,049	69	48,8	75	21,8	80	16,0	80	12,2	-	-	78	16,9
0,01-0,019	83	51,5	83	32,7	83	18,3	81	18,3	-	-	83	18,8
0,005-0,0099	83	57,4	83	73,9	83	23	83	25,2	83	36,0	83	20,4
0,002-0,0049	-	-	83	75,6	83	26,8	83	28,3	83	44,3	83	49,3
0,001-0,0019	-	-	-	-	83	35,5	83	36,5	-	-	83	50,7

Третье измерение проводилось через 24 часа после окончания облучения, определялись радионуклиды Na^{24} , K^{42} , Ce^{143} , Pr^{142} , No^{160} . На втором этапе проба навеской 100-200 мг, упакованная в полиэтиленовую пленку и алюминиевую фольгу, облучалась в канале реактора ТВР ^{15/} в течение 15-20 часов. После облучения пробы выдерживались в течение 4-5 дней, переупаковывались и поступали на измерения. По результатам первого измерения определялась активность радионуклидов Na^{24} , As^{76} , Br^{82} , Ca^{115} , La^{140} , Sm^{153} , Yb^{175} , Lu^{177} , Au^{198} . Затем пробы выдерживались еще 15-16 дней и измерялась активность радионуклидов Sc^{46} , Cr^{51} , Fe^{59} , Co^{60} , Zn^{65} , Se^{75} , Rb^{86} , $\text{Ag}^{110\text{m}}$, Sb^{124} , Cs^{134} , Ba^{131} , Ce^{141} , Nd^{147} , Eu^{152} , Tb^{160} , Y^{169} , Hg^{181} , Ta^{182} , Hg^{203} , Ra^{223} . Время измерения одной пробы составляло 5-15 минут, в качестве эталонов сравнения использовались те же стандартные образцы, что и в рентгенофлуоресцентном анализе и, кроме того, многоэлементные эталоны серии МЭС (Чехословакия). Некоторые параметры радионуклидов, используемых в анализе, и пределы обнаружения для почв и растений приводятся в табл.3.

Таблица 3. Параметры измерений и пределы обнаружения инструментального нейтронного активационного анализа

№ пп	Элемент	Изотоп	T _{1/2}	Аналитическая линия, кэВ	Предел обнаружения, ppm	
					Почвы	Растения
1.	Na	Na ²⁴	14,9 час	1368	10	5
2.	Mg	Mg ²⁷	9,5 мин	1014	1000	-
3.	S	S ³⁸	5,1 мин	3102,4	3000	3000
4.	Cl	Cl ⁴²	37,3 мин	2166,8	50	20
5.	K	K ⁴⁶	12,4 час	1524	150	150
6.	Sc	Sc ⁵¹	63,8 дня	669	0,1	0,05
7.	Ti	Ti ⁵²	5,8 мин	320	100	-
8.	V	V ⁵¹	3,8 мин	1434,4	50	-
9.	Cr	Cr ⁵⁶	27,7 дня	321	2	1
10.	Mn	Mn ⁵⁹	2,6 час	847	10	5
11.	Fe	Fe ⁶⁰	44,6 дня	1292	50	10
12.	Co	Co ⁶⁶	5,3 года	1332	0,5	0,1
13.	Cu	Cu ⁶⁵	5,1 мин	1039	20	10
14.	Zn	Zn ⁷⁶	245 дней	1115	50	10
15.	As	As ⁷⁵	26,8 час	657	0,5	0,2
16.	Sr	Sr ⁸²	120,4 дня	265	1	0,5
17.	Br	Br ⁸⁶	35,3 час	776	1	0,5
18.	Rb	Rb ^{87m}	18,7 мин	1077	5	5
19.	Sr	Sr ⁸⁵	178 мин	369	200	200
20.	Ag	Ag ^{110m}	63,2 дня	514	50	50
21.	Cd	Cd ¹¹⁵	150,4 дня	658	5	1
22.	In	In ^{116m}	2,2 дня (4,4 час)	336	10	5
23.	Sb	Sb ¹²⁴	54 мин	417	30	-
24.	Sb	Sb ¹³⁴	60,4 дня	603	0,5	0,1
25.	Ba	Ba ¹³¹	2,07 года	796	0,5	0,1
26.	La	La ¹⁴⁰	11,5 дня	496	100	50
27.	Ce	Ce ¹⁴¹	40,2 час	1596	0,5	0,5
28.	Ce	Ce ¹⁴²	32,5 дня	145	1	0,5
29.	Pr	Pr ¹⁴⁷	19,2 час	1576	100	-
30.	Nd	Nd ¹⁵³	71,0 дня	531	10	-
31.	Sm	Sm ¹⁵²	47,1 час	103	0,5	0,1
32.	Eu	Eu ¹⁶⁰	12,7 года	1408	0,1	0,1
33.	Tb	Tb ¹⁶⁵	72,3 дня	879	0,5	-
34.	Dy	Dy ¹⁶⁰	142 мин	94,7	1,0	-
35.	Ho	Ho ¹⁷¹	26,8 час	80,6	10	-
36.	Yb	Yb ¹⁷⁵	7,52 час	308	50	-
37.	Lu	Lu ¹⁷⁶	4,2 дня	396	0,5	0,5
38.	Lu	Lu ¹⁷⁷	30,6 дня	177	0,8	0,8
39.	Lu	Lu ¹⁸¹	3,7 час	88,4	20	-
40.	Hf	Hf ¹⁸¹	6,7 дня	206	0,1	0,05
41.	Ta	Ta ¹⁸²	42,5 дня	482	0,5	0,1
42.	Ta	Ta ¹⁹⁸	115,1 дня	1221	0,3	-
43.	Au	Au ²⁰³	2,7 дня	412	0,06	0,01
44.	Hg	Hg ²⁰³	46,8 дня	279	0,5	0,1
45.	Th	Pa ²³³	27 дней	312	0,5	0,1

Точность анализа, представленная значениями 2,778 для некоторых характерных элементов, показана в табл.4.

Таблица 4. Допустимые (Д) и фактически полученные (Ф) погрешности (в %) результатов инструментального нейтронного активационного анализа

Диапазон содержаний, %	Cr		Co		Cs		Th	
	Д	Ф	Д	Ф	Д	Ф	Д	Ф
0,01-0,09	40	30,2	55	9,7	-	-	33	30
0,005-0,0099	50	24,4	70	12,5	-	-	42	40
0,002-0,0049	60	41,9	83	11,8	83	13,8	52	40,3
0,001-0,0019	78	50,6	83	15,9	83	16,9	66	47
0,0005-0,00099	83	70,0	83	25	83	32,2	83	54,3
0,0002-0,00049	-	-	83	37,7	83	57,0	83	72,5
0,0001-0,00019	-	-	83	58,7	83	56,3	83	62

В качестве задачи для опробования комплексной методики была взята проблема оценки влияния вносимого компонента (в нашем случае фосфогипса) на загрязнение почв и сельскохозяйственных растений. Фосфогипс является основным отходом производства минеральных удобрений, который используется в качестве химического мелиоранта почв. Поэтому вполне понятно, насколько необходимы исследования по выяснению тех микроэлементных изменений, которые происходят в почвах и сельскохозяйственных растениях при внесении фосфогипса.

Эксперимент проводился на опытных участках с дерново-подзолистой почвой, в которую вносилось две дозы фосфогипса как чистого, так и в смеси с органическими удобрениями. Степень воздействия фосфогипса на растительность определялась на примере картофеля и капусты, которые выращивались на этих же участках. Если проведены исследования двух типов фосфогипса, которые позволили составить геохимический спектр фосфогипса и показали, что в зависимости от типа производства и используемого сырья состав фосфогипса меняется незначительно (рис.1). Из представленного графика также видно, что в большей степени в фосфогипсе концентрируются такие элементы, как S, Sr, La, Ce, Eu, F, Ca, Sm, Nd, Y, Tb, P, которые и являются основными элементами-примесями. Расчет поступления микроэлементов с фосфогипсом в условных фосфорных единицах (проценты от запаса фосфора в почвах) показывает, что наряду с фосфором как полезным компонентом, происходит гораздо более интенсивное внесение в почву S, Sr, PЗЭ.

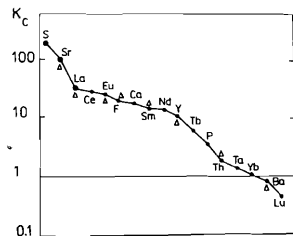


Рис.1. Геохимический спектр фосфогипсов.

K_C - коэффициент концентрации относительно фоновых концентраций.

- △ - фосфоритовое сырье;
- - апатитовое сырье.

Прогнозные расчеты показали, что при дозе внесения фосфогипса 60 т/га, содержание Sr может превысить верхний безопасный предел в почве, равный 600 мг/кг^{6/}. Однако экспериментальные данные показали, что содержание Sr в отдельных случаях поднималось до 300-400 мг/кг, а в большинстве случаев составляло 150-200 мг/кг. Содержание Sr на участке с внесением фосфогипса в смеси с органическими удобрениями (общее количество 600 т/га) даже несколько ниже (рис.2), чем на фоновом участке, что объясняется значительным разбавлением общей массой внесенного мелиоранта.

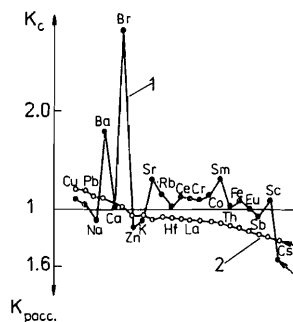


Рис.2. Накопление элементов при внесении фосфогипсов.

$$K_{\text{расс.}} = I/K_C$$

- 1 - картофель, выращенный на этих почвах;
- 2 - почва с внесенным фосфогипсом.

Зависимости, представленные на рис.2, построены на основе значений коэффициентов концентрации - $K_C = C/C_{\text{ф}}$, где C - среднее значение содержания элемента на участке с внесением фосфогипса 60 т/га; $C_{\text{ф}}$ - среднее значение содержания этого же элемента на фоновом участке. Анализ этих графиков показывает, что в почве с внесением фосфогипса в небольших количествах концентрируются такие элементы, как Cu, Pb, Na, K ($K_C = 1,1 - 1,2$), все остальные элементы имеют $K_C < 1$ (кривая 2). В клубнях картофеля происходит довольно интенсивное накопление (по сравнению с фоном) Ba и Br ($K_C = 1,8 - 2,8$) (кривая 1). В меньших количествах накапливаются Sr, Rb, La, Ce, Sm ($K_C = 1,1 - 1,4$). Значения коэффициентов концентрации остальных элементов чуть

больше единицы; исключение составляет Sv, который выносится из картофеля ($K_{\text{расс.}} = 1,6$). При дозе внесения фосфогипса 3 т/га значительных изменений концентраций микроэлементов в почве и картофеле не наблюдается.

Особый интерес представляет поведение группы редкоземельных элементов в системе почва-растение. Из всей группы редкоземельных элементов нам удалось определить в растениях La, Ce, Sm, Eu, по средним содержаниям которых были рассчитаны коэффициенты биологического поглощения (КБП). $КБП = C_p/C_{\text{п}}$, где C_p - содержание данного элемента в растении; $C_{\text{п}}$ - содержание данного элемента в почве. Из данных, приведенных в таблице 5, следует, что КБП для картофеля, выращенного на почве с внесением фосфогипса в смеси с органическим удобрением, практически не отличается от фоновых. На почве же с внесением чистого фосфогипса редкоземельные элементы поглощаются картофелем интенсивнее. Капуста избирательно поглощает Ce, как на фоновой почве, так и на почве с внесением фосфогипса и органического удобрения.

Таблица 5. Значения коэффициентов биологического поглощения (КБП)

элемент	La	Ce	Sm	Eu
условия				
Картофель, фон	0,04	0,07	0,04	0,08
Картофель на почве с фосфогипсом и органическим удобрением	0,04	0,08	0,04	0,06
Картофель на почве с фосфогипсом	0,06	0,08	0,08	0,09
Капуста, фон	0,02	0,12	0,05	0,08
Капуста на почве с фосфогипсом и органическим удобрением	0,06	0,11	0,06	0,09

Из всего вышесказанного следует:

1. При внесении больших доз фосфогипса в смеси с органическими удобрениями в дерново-подзолистые почвы не наблюдается загрязнения их (почв) элементами-примесями фосфогипса.
2. Анализ данных о накоплении микроэлементов картофелем показывает, что существуют две группы элементов: первая - элементы, связанные с внесением фосфогипса в почву и концентрирующиеся в картофеле с $K_C = 1,2 - 1,4$ - Sr, La, Ce, Sm; вторая - элементы, не связанные с внесением фосфогипса непосредственно, но подвижность которых возрастает

вследствие изменения физико-химических условий в почве, с $K_c = 2 - 2,6$ - Ba, Br.

3. Редкоземельные элементы избирательно накапливаются растительностью в зависимости от вида растений.
4. Подобные исследования необходимо продолжить для других типов почв и климатических условий.

Предлагаемый комплексный метод является гибким инструментом, позволяющим анализировать практически все типы экологических проб (кроме жидких) на содержание широкого круга элементов (около 50) с достаточной чувствительностью и точностью.

Данная работа выполнена при содействии В.М.Назарова, Ю.П.Сотскова, А.М.Шильникова, которым авторы выражают глубокую благодарность.

Литература

1. Margolin E.M., Pronin Y.I. et al. X-ray spectrometry. 1985, p.15.
2. Марголин Е.М., Горбунов А.В., Шильников А.М. Методы возбуждения характеристического излучения в энергодисперсионном и рентгенофлуоресцентном анализе. Экспресс-информация. 1986, вып.2
3. ОСТ41-08-214-82. Министерство геологии СССР. Управление качеством аналитических работ. Отраслевой стандарт для количественного анализа III категории (рядовой количественный анализ). Изд. Мин-ства геологии СССР, М., 1982.
4. Назаров В.М. и др. Каналы для облучения и пневмотранспортная установка на ИБР-2. В сб. Краткие сообщения ОИЯИ, № 6-85, Дубна, 1985, с.37-41.
5. Зайцев Е.И., Сотсков Ю.П., Резников Р.С. Нейтронно-активационный анализ горных пород на редкие элементы. М., Изд. "Недра", 1978.
6. Ковальский В.В. Геохимическая экология. М., Наука, 1974.

Рукопись поступила в издательский отдел

19 июня 1987 года.

Горбунов А.В. и др.
Разработка комплексной методики многоэлементного анализа для решения задач охраны окружающей среды

P14-87-447

Рассмотрены возможности энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного и инструментального нейтронного активационного методов анализа применительно к исследованиям загрязнения окружающей среды. Рентгенофлуоресцентный анализ образцов проводился с помощью анализатора МЕСА-1044А (XR-500) с использованием в качестве источника возбуждения импульсной рентгеновской трубки с мишенью из серебра. Нейтронный активационный анализ проводился на базе двух реакторов — ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ (Дубна) и ТВР ИТЭФ (Москва). Приведены оптимальные режимы измерений для обоих методов анализа, а также пределы обнаружения, соответствующие этим режимам. Показана перспектива использования этих методов на примере решения конкретной экологической задачи — определения последствий внесения в почву одного из существующих мелиорантов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Приводятся данные по поглощению сельскохозяйственными растениями широкого круга микроэлементов, включая редкоземельные элементы. Работа представляет интерес для специалистов-аналитиков, а также для исследователей, работающих в области экологии.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1987

Перевод О.С.Виноградовой

Gorbunov A.V. et al.
Development of the Combined Method to Carry out a Multielement Analysis for the Purpose of Environment Preservation

P14-87-447

The paper discusses the possibilities of energydispersed X-ray fluorescence spectroscopy and instrumental neutron activation analysis in the investigation of environmental pollutions. The X-ray fluorescence spectroscopy of samples was performed using the МЕСА-1044А analyzer (XR-500) (LINCYSYSTEMS, Great Britain) with a pulsed X-ray tube with silver target as a source of excitation. Neutron activation analysis was carried out on two reactors: ИБР-2 LNP JINR, Dubna, and ТВР ИТЭФ, Moscow. The optimal regimes of measurements for both methods as well as the detection limits corresponding to these regimes are given. To illustrate the perspectives of the methods an ecological problem on the consequences of the investment in soil of the available now meliorant $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is solved. The data on absorption by agricultural plants of microelements in a wide range including rare-earth elements are presented. This paper may be of interest for the specialists in analytics and also for those who deals with ecology.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1987