

УДК 502.3:006.015.5(571.51)

Качество атмосферного воздуха на границе СЗЗ южной промзоны г. Ачинска

Т.А. Кулагина*,
Т.Н. Кузьменко, М.Е. Грищенко
Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

Received 03.06.2013, received in revised form 29.06.2013, accepted 29.07.2013

Проведен анализ твердых аэрозолей атмосферного воздуха на границе санитарно-защитной зоны.

Ключевые слова: твердые аэрозоли, рентгенографический анализ, дифрактограмма.

Введение

Стационарные наблюдения за качеством атмосферного воздуха промышленных центров Красноярского края в 2011 году проводили специализированные подразделения Красноярского центра по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды с региональными функциями (ЦГМС-Р) в шести городах: Ачинске, Канске, Красноярске, Лесосибирске, Минусинске и Назарово (табл. 1).

При $ИЗА_5 < 5$, $СИ < 1$, $НП < 10$ % – уровень загрязнения низкий; при $ИЗА_5 > 14$, $СИ > 10$, $НП > 50$ % – уровень загрязнения очень высокий.

Бп – бенз(а)пирен, Ф – формальдегид, ВВ – взвешенные вещества, NO_2 – диоксид азота, NH_3 – аммиак.

Уровень загрязнения атмосферы четырех городов (Ачинск, Красноярск, Лесосибирск и Минусинск) по комплексному индексу загрязнения ($ИЗА_5$) характеризуется как очень высокий. Приоритетными для большинства городов загрязняющими примесями являются бенз(а)пирен, формальдегид, взвешенные вещества, диоксид азота.

Наибольший объем валовых выбросов от стационарных и передвижных источников в 2011 г. имеет Норильский промышленный район – 1973,8 тыс. т (в 2010 г. – 1943,9 тыс. т). К числу других городов края с наибольшими объемами валовых выбросов относятся: Красноярск – 279,3 тыс. т, Ачинск – 65,6 тыс. т, Зеленогорск – 69,9 тыс. т, Назарово – 62,3 тыс. т.

От стационарных источников, расположенных на землях г. Ачинска и Ачинского района, в атмосферный воздух поступает 48 000 т выбросов вредных веществ; из них 44 110 т – вы-

Таблица 1. Характеристика загрязнения атмосферного воздуха в городах Красноярского края [1]

Город	Численность населения, чел.*	ИЗА ₅	Примесь (вещество)	СИ	НП	Степень загрязнения
Ачинск	110 393	19,21	Ф, Бп, ВВ, NO ₂	10,4	18,7	Очень высокий
Канск	94 046	4,97	Бп	3,5	0,3	Низкий
Красноярск	979 625	23,75	Бп,Ф, ВВ, NO ₂ , NH ₃	20,0	27,7	Очень высокий
Лесосибирск	66 262	14,44	Бп,Ф, ВВ, фенол	9,4	4,0	Очень высокий
Минусинск	73 980	14,91	Бп,Ф, ВВ	8,6	6,4	Очень высокий
Назарово	52 717	10,70	Бп,Ф, ВВ	11,7	0,0	Высокий

Примечания: 1. СИ – стандартный индекс – наибольшая концентрация примеси, деленная на ПДК, из данных измерений за всеми примесями в городе за год; НП – наибольшая повторяемость превышения ПДК из данных измерений на всех постах за всеми определяемыми примесями; ИЗА₅ – комплексный индекс загрязнения атмосферы по пяти приоритетным для города загрязняющим веществам.

бросы всех предприятий Южной промзоны (91,9 %), 36 919 т – выбросы ОАО «РУСАЛ Ачинск» (76,9 %).

В Южную промзону г. Ачинска входят следующие предприятия: ОАО «РУСАЛ Ачинск», ООО «ООО «Ачинский цемент», ООО «Глинозёмсервис», ООО «РУСАЛ Транспорт Ачинск», ООО «ДПМК Ачинская», ГП КК «Ачинское ДРСУ», Ачинское ППЖТ – филиал ОАО «Восток-Сибпромтранс», ЗАО «ЮИИ-Сибирь».

Целесообразность организации в Красноярском крае производства глинозема определялась большими запасами нефелиновой руды, расположенными в Кемеровской области, в 265 км от Ачинска, залегающими рядом с площадкой комбината известняков, удобными транспортными развязками с выходом на Транссибирскую магистраль и крупнейшим потребителем глинозема в г. Красноярске.

Первая очередь комплекса объектов по переработке Кия-Шалтырских нефелиновых руд была сдана в эксплуатацию в составе трех технологических линий 22 апреля 1970 г. В сентябре 1972 г. мощности комбината по производству глинозема введены в полном объеме.

Проектная мощность комбината по выпуску глинозема (900 тыс. т в год) была достигнута в 1989 г.

С учетом высокого уровня загрязнения данной территории организация санитарно-защитной зоны (СЗЗ) является необходимым элементом в системе защиты населения от негативного воздействия.

Методология проведения исследования

В рамках выполнения НИР в СФУ разработана санитарно-защитная зона (СЗЗ) для этой производственной площадки [2]. Общее количество источников выброса вредных веществ, находящихся на территории Южной промзоны г. Ачинска, составляет 325 штук. Большая часть применяемых технологий не отвечает современным требованиям, поэтому необходимо найти пути повышения экологической безопасности теплотехнологических установок с использованием полученных научных результатов [3, 4].

Однако на границе СЗЗ в приземном слое атмосферы на составе пыли может сказываться ветровой унос пыли с городской территории и сельскохозяйственных земель.

СЗЗ – это специальная территория с особым режимом использования, размер которой обеспечивает уменьшение воздействия загрязнения на атмосферный воздух до приемлемых значений, установленных гигиеническими нормативами, и риска здоровью населения.

СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03 «Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов» (утвержден Постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации № 74 от 25.09.2007 г., зарегистрирован Минюстом России 25.01.2008 г., регистрационный № 10995) требует устанавливать окончательный размер СЗЗ. Расчетные границы должны быть подтверждены результатами натурных исследований атмосферного воздуха и измерений физических факторов воздействия на атмосферный воздух.

Лабораторные исследования атмосферного воздуха и измерения физических воздействий на атмосферный воздух проводятся на границе СЗЗ промышленных объектов, а также в жилой застройке не менее 50 дней исследований в каждой точке (табл. 2).

Отобранные образцы пыли подвергали рентгенографическому анализу, возможность использования которого для исследования кристаллических веществ основана на том, что длина волны их рентгеновского излучения сопоставима с расстоянием между упорядоченно расположенными атомами в решётке кристаллов, которая для рентгеновских лучей является естественной дифракционной решеткой. Сущность рентгенографических методов анализа заключается в изучении дифракционной картины, получаемой при отражении рентгеновских лучей атомными плоскостями.

Основа рентгенографического анализа – уравнение Вульфа-Брэгга, связывающее угол падения (или отражения) на атомную плоскость рентгеновского луча с длиной волны и величиной межплоскостного расстояния:

$$n\lambda = 2d \sin\theta,$$

где n – целое число (1, 2, 3 и т.д.), называемое порядком отражения; λ – длина волны рентгеновского луча; d – величина межплоскостного расстояния; θ – угол падения (или отражения) на атомную плоскость рентгеновского луча. Отраженный пучок рентгеновских лучей, который

Таблица 2. План-график определения химического загрязнения на границе СЗЗ

«Рецепторная» точка	Наименование ингредиента	Период наблюдения	Количество проб	Программа исследования	Контроль качества
На границе СЗЗ и в жилой зоне	Твердые частицы (пыль), в том числе Al_2O_3 , CaO , Na_2CO_3 , SiO_2 , $NaOH$, Б(а)П	Октябрь-ноябрь – 20 дней, декабрь-февраль – 10 дней, март-апрель – 10 дней, июнь-июль – 10 дней	50	Подфакельные замеры	5 %

Примечание: точку на границе СЗЗ и в жилой зоне выбирают по оси факела, в зависимости от направления ветра.

может быть зарегистрирован, возникает только в том случае, если соблюдается указанное равенство.

Лучи, отраженные в других направлениях под углами, не удовлетворяющими уравнению Вульфа-Брэгга, взаимно гасятся. Величины межплоскостных расстояний, т.е. расстояния между двумя соседними параллельными и кристаллографическими идентичными атомными плоскостями в решетке кристалла, являются важнейшими константами, характеризующими структуру данного вещества.

Рентгенографические методы анализа широко используются в настоящее время для изучения структуры, состава и свойств различных материалов. Широкому распространению рентгенографического анализа способствовала его объективность, универсальность, точность и возможность решения разнообразных задач, часто недоступных для других методов исследования.

Для получения первичного рентгеновского излучения используют рентгеновские трубки, входящие в состав рентгеновских аппаратов. Для регистрации рентгеновских лучей применяют счетчики квантов рентгеновского излучения. Наиболее часто используют ионизационные (типа Гейгера-Мюллера) и сцинтилляционные счетчики квантов. Применяются различные методы и схемы съемки рентгенограмм. Выбор метода и схем съемки определяется конкретной задачей рентгенографического анализа, формой и размером исследуемого образца, а также разрешающей способностью того или иного метода, т.е. возможностью данного метода дать достаточно четкое разделение расстояния между двумя близко расположенными на рентгенограмме рефлексами.

Основным методом рентгенофазового анализа является метод порошка (Дебая-Шеррера), который позволяет определять фазовый состав, измерять параметры их элементарных ячеек кристаллов, изучать симметрию, степень окристаллизованности. Все эти определения выполняются на малых количествах образца (несколько миллиграмм). Объектами рентгеновского исследования могут быть также мелкодисперсные (порядка микрометра) и непрозрачные кристаллические вещества и их смеси.

На стандартных дифрактометрах общего назначения съемки ведут по схеме Брэгга-Брентано. В гониометре (рис. 1) источник излучения F и щель S_2 счетчика C располагаются на окружности радиусом R_1 , в центре которой находится плоский образец P . Радиус фокусирующей окружности $r_f = R_1 / \sin 2\theta$ меняется при измерении угла отражения θ . Для строгого выполнения условий фокусировки необходимо сообщать поверхности образца кривизну, зависящую от угла θ .

На гониометре устанавливают также сменные (или регулируемые) щели S_1 и S_2 , ограничивающие расходимость первичного пучка в плоскости фокусировки (горизонтальной плоскости) и в плоскости, перпендикулярной плоскости фокусировки (вертикальной плоскости).

На дифрактометре все управление производится с помощью специального пакета программ. Специальное программное обеспечение позволяет проводить автоматическую съемку рентгенограмм по точкам. При этом обеспечивается смещение образца и счетчика на заданный угловой интервал (шаг), автоматическое включение счетного устройства, регистрация результатов счета и угла поворота счетчика. Информация сохраняется в файле с соответствующим

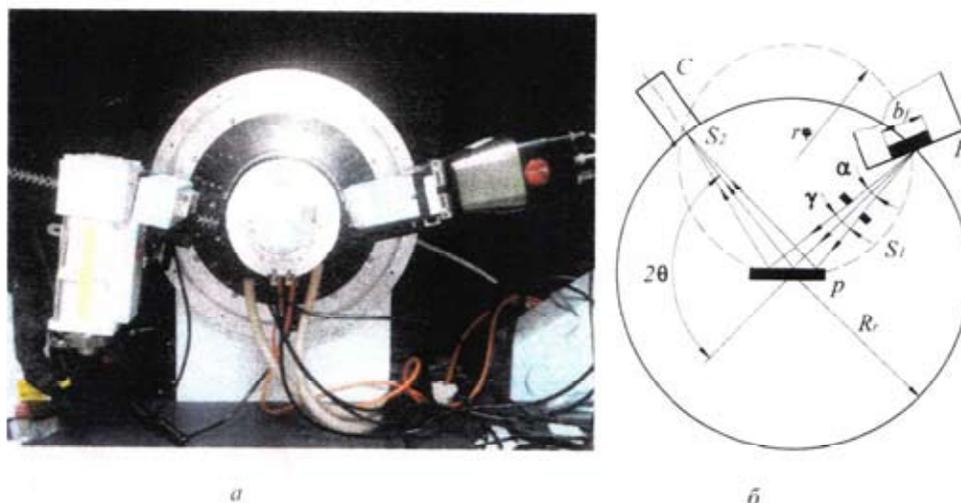


Рис. 1. Рентгенооптическая часть дифрактометра: *а* – гониометр с рентгеновской трубкой, держателем образца, детектором; *б* – рентгенооптическая схема дифрактометра с фокусировкой по Брэггу-Бретано; ход лучей в плоскости фокусировки

расширением, что позволяет производить соответствующую обработку полученных результатов.

Снимают плоский препарат в расходящемся пучке рентгеновских лучей. Образец и счетчик вращаются автоматически в горизонтальной плоскости вокруг общей вертикальной оси гониометра с соотношением скоростей $v_{сч} = 2v_{обр}$. При этом счетчик измеряет интенсивность дифракционной картинке последовательно под разными углами отражения, в результате фиксируется кривая зависимости интенсивности дифракционной картины от угла отражения – дифрактограмма.

Каждое кристаллическое вещество характеризуется атомным составом, кристаллической решеткой и расположением атомов в элементарной ячейке и поэтому дает специфическую рентгеновскую дифракционную картину. Таким образом, получаемая в эксперименте рентгеновская дифракционная картина многофазного поликристаллического образца есть сумма рентгенограмм всех фаз, находящихся в образце. Дифракционной характеристикой вещества служит спектр значений межплоскостных расстояний d и относительных интенсивностей отражений I от этих плоскостей.

Фазовый рентгеноструктурный анализ основан на том, что каждая фаза имеет свою специфическую кристаллическую решетку с определенными параметрами и ей соответствует на рентгенограмме своя система линий. Поэтому в общем случае при съемке вещества, представляющего собой смесь нескольких фаз, получается рентгенограмма, на которой присутствуют линии всех фаз, входящих в состав образца. Проводя индицирование линии рентгенограммы, можно получить данные о качественном составе исследуемого вещества. Применяв специальные методики фазового анализа, можно определить не только качественный, но и количественный фазовый состав. Интенсивность линий различных фаз на рентгенограмме зависит от многих факторов, в том числе и от количества той или иной фазы. С увеличением содержания

фазы в смеси интенсивность принадлежащих ей линий возрастает. Однако надежное определение той или иной фазы в смеси возможно лишь при определенном количестве данной фазы. Уменьшение количества какой-то фазы может привести к практически полному исчезновению её линий на рентгенограмме. Под чувствительностью метода фазового анализа понимают минимальное количество фазы в смеси, которому соответствует достаточное для надежного её определения число линий на рентгенограмме. Чувствительность методов фазового анализа зависит от многих факторов: отражательной способности атомных плоскостей (точнее, рассеивающей способности атомов, составляющих данные плоскости решетки); соотношения коэффициентов поглощения всей смеси и определяемой фазы; доли некогерентного рассеяния (фона) на рентгенограмме; величины искажений решетки искомой фазы; величины кристаллов. Чем выше отражательная способность атомных плоскостей искомой фазы и чем слабее фон на рентгенограмме, тем выше чувствительность метода. Чувствительность ниже при меньшем коэффициенте поглощения искомой фазы и при наличии в исследуемом объекте остаточных микронапряжений, а также в случае малых размеров кристаллов (менее 10^{-6} см).

Для решения вопроса о том, какая фаза присутствует в пробе, нет необходимости в определении её кристаллической структуры, а достаточно, рассчитав рентгенограмму или дифрактограмму, снятую по методу порошка, сравнить полученный ряд межплоскостных расстояний с табличными значениями. Совпадение (в пределах ошибок эксперимента) опытных и табличных значений d/n и относительной интенсивности линий позволяет однозначно идентифицировать присутствующую в образце фазу. Сравнение с табличными результатами начинают с наиболее интенсивных линий. Если 34 наиболее интенсивные линии предполагаемой фазы отсутствуют, то полученные значения d/n следует сравнивать с табличными для другой фазы. Межплоскостные расстояния для различных неорганических фаз имеются в ряде справочников. Наиболее полный и постоянно обновляемый определитель фаз – картотека ASTM (Американское общество испытаний материалов). В таблице 3 представлена одна из карточек этой картотеки. В карточке указывается химическая формула соединения, пространственная группа, периоды элементарной ячейки, межплоскостные расстояния и индексы дифракционных линий. Приведен полный перечень линий данного вещества и их относительные интенсивности, а также условия съемки рентгенограммы. Могут быть включены также такие физические характеристики, как плотность, цвет, оптические свойства. В верхней части карточки указаны d/n трех самых сильных линий и их относительные интенсивности, а также линия с наибольшим межплоскостным расстоянием.

Если в анализируемом образце присутствуют несколько фаз, то рентгенограмма является результатом наложения дифракционных картин от всех этих фаз, причем интенсивность каждой линии зависит от ее относительной массы. В таком случае пользование таблицами наталкивается на определенные трудности, поскольку наиболее сильные линии рентгенограммы могут принадлежать разным фазам и возникает необходимость проверки большого числа их возможных комбинаций. Для повышения чувствительности метода фазового анализа необходимо правильно подобрать условия съемки. Прежде всего для уменьшения фона, вызванного сплошным спектром, испускаемым рентгеновской трубкой, следует выбирать рабочее напряжение $U = 3 \div 4 U_0$ (U_0 – потенциал возбуждения характеристического излучения материала анода). При применении селективно поглощающего фильтра, кроме ослабления сплошного

Таблица 3. Образец карточки картотеки ASTM

d	3.46	2.70	1.85	4.78	Ti ₂ O ₅		
I/I_1	100	100	100	60	Titanium oxide (Anosovite)		
Rad. CuK α λ 1.548 Filter Ni Dia. 86.0				d, A	I/I_1	hkl	
Cutt off I/I_1 Visual estimate				4.78	60	020	
Ref. Zdanov and Rusakov. Doklad Akad. Nauk SSSR 82				3/46	100	110	
901 (1925) and Min. Ass. 11 415-536(1952)				2.70	100	023	
Sys. Orthorhombic S.G.D ¹⁷ _{2H} – Cmem				2.42	60	130	
a_0 3.754 b_0 9.474 c_0 9.734 A 0.396 C 1.027							
α β γ Z4 D_x 4.29							
Ref. Ibid.							
$\epsilon\alpha$ $\rho\omega\beta$ $\epsilon\gamma$ Sign							
2 V D 4.19 mp Color				3/37	40	040	
Ref. Ibid.							
Synthetic material and from T ₁ – rich blast furnace Slags				2.17	60	024	
				2.14	20	042	
				1.93	80	043	
				1.85	100	200	

Примечание: d, A – межплоскостные расстояния, нм; I/I_1 – интенсивность линий; h, k, l – индексы отражающих плоских сеток.

спектра, можно избавиться от β -линий, затрудняющих идентификацию фаз в многофазных композициях. Поликристаллические образцы следует во время съемки вращать, с тем чтобы увеличить количество отражений, участвующих в создании рентгеновской картины. Применение кристалламонокроматора также позволяет устранить фон от сплошного излучения. Повысить чувствительность метода можно и соответствующим приготовлением образца.

Результаты исследования и обсуждения

Граница СЗЗ Южной промзоны с обозначением точек, в которых отбирают пробы пыли на анализ, представлена на рис. 2.

Точка 2. Ветер юго-западный. Представлены пробы пыли от 14.05.12 (№ 1), 15.05.12 (№ 2), 22.05.12 (№ 3), 23.05.12 (№ 4), 24.05.12 (№ 5), 28.05.12 (№ 6). Дифрактограмма приведена на рис. 3.

Анализ дифрактограмм показывает, что во всех образцах пыли основными компонентами являются NaCl ($d = 2,81; 1,99; 1,62 \text{ \AA}$) и KCl ($d = 3,12; 2,21; 1,81 \text{ \AA}$). Во всех пробах наблюдаются линии кварца ($d = 4,21; 3,32; 2,45; 1,81 \text{ \AA}$). Дифракционные максимумы с очень малой интенсив-

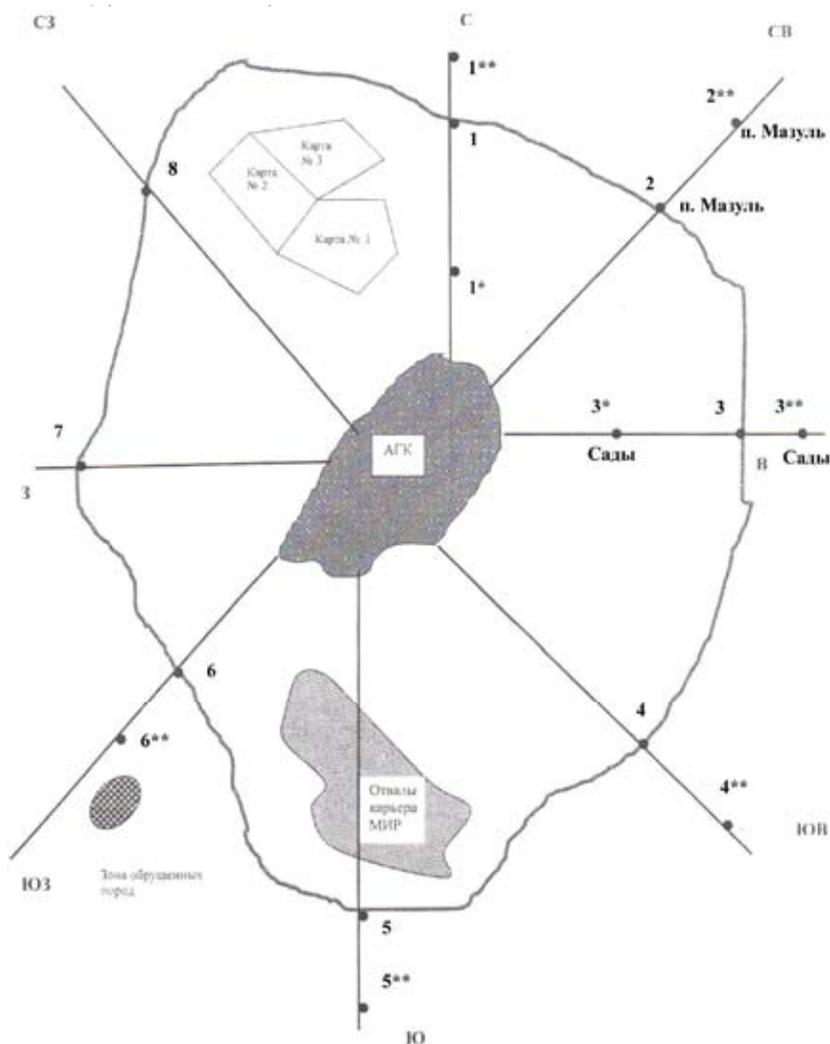


Рис. 2. СЗЗ Южной промзоны г. Ачинска

ностью ($d = 2,77; 2,73, 2,69, 1,90 \text{ \AA}$) (менее 5 %) относятся к $\beta\text{-C}_2\text{S}$, C_3A , полевым шпатам ($d = 3,23; 3,18 \text{ \AA}$). В пробе №4 концентрация клинкерных минералов $\beta\text{-C}_2\text{S}$ и C_3A несколько выше, чем в остальных пробах. Кроме того, в этой пробе наблюдаются линии ($d = 4,85, 2,86, 2,80, 2,60, 2,43, 2,39 \text{ \AA}$), относящиеся, по-видимому, к двойной соли KNaSO_4 , содержание которой незначительно. В этой пробе и в пробе № 3 возможно также присутствие незначительного количества нефелина ($d = 2,99; 2,38 \text{ \AA}$).

Точка 3. Ветер западный. Пробы пыли от 17.05.12 (№ 7), 22.05.12 (№ 8), 24.05.12 (№ 9).

Дифрактограмма приведена на рис. 4. Основной состав пыли так же, как и в предыдущем случае, составляет NaCl , KCl . Несколько отличается от остальных проб проба № 7, в которой преобладает кальцит CaCO_3 ($d = 3,82; 3,028; 2,08 \text{ \AA}$), имеются примеси гематита ($d = 2,69; 2,51 \text{ \AA}$), полевых шпатов ($d = 4,02; 3,19 \text{ \AA}$), нефелина ($d = 3,83, 2,99 \text{ \AA}$).

Точка 4. Ветер северо-западный. Пробы от 30.05.12 (№ 10), 31.05.12 (№ 11), 13.06.12 (№ 12) Дифрактограмма приведена на рис. 5.

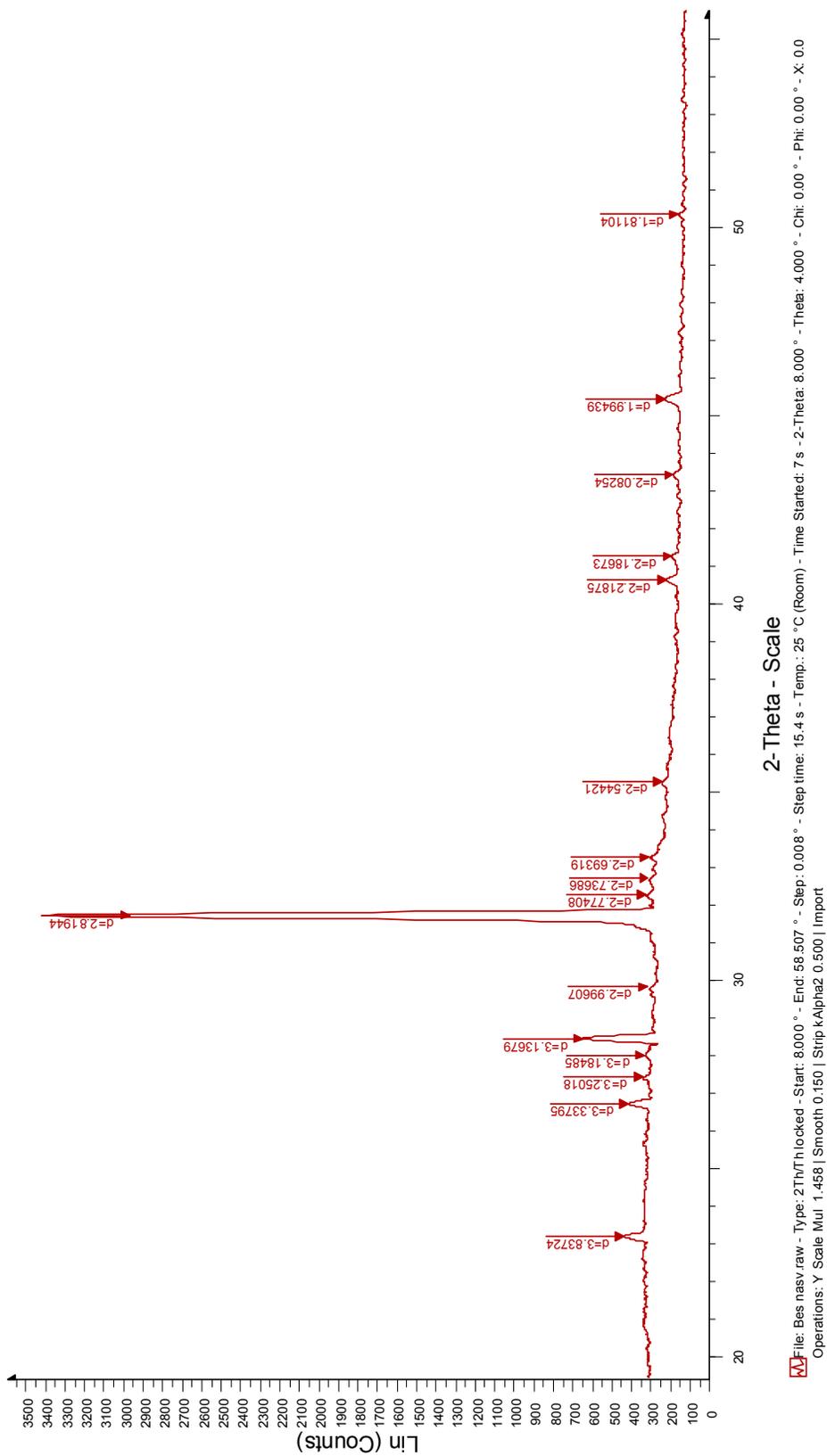


Рис. 3. Дифрактограмма пыли, огобранной в точке 2, ветер юго-западный

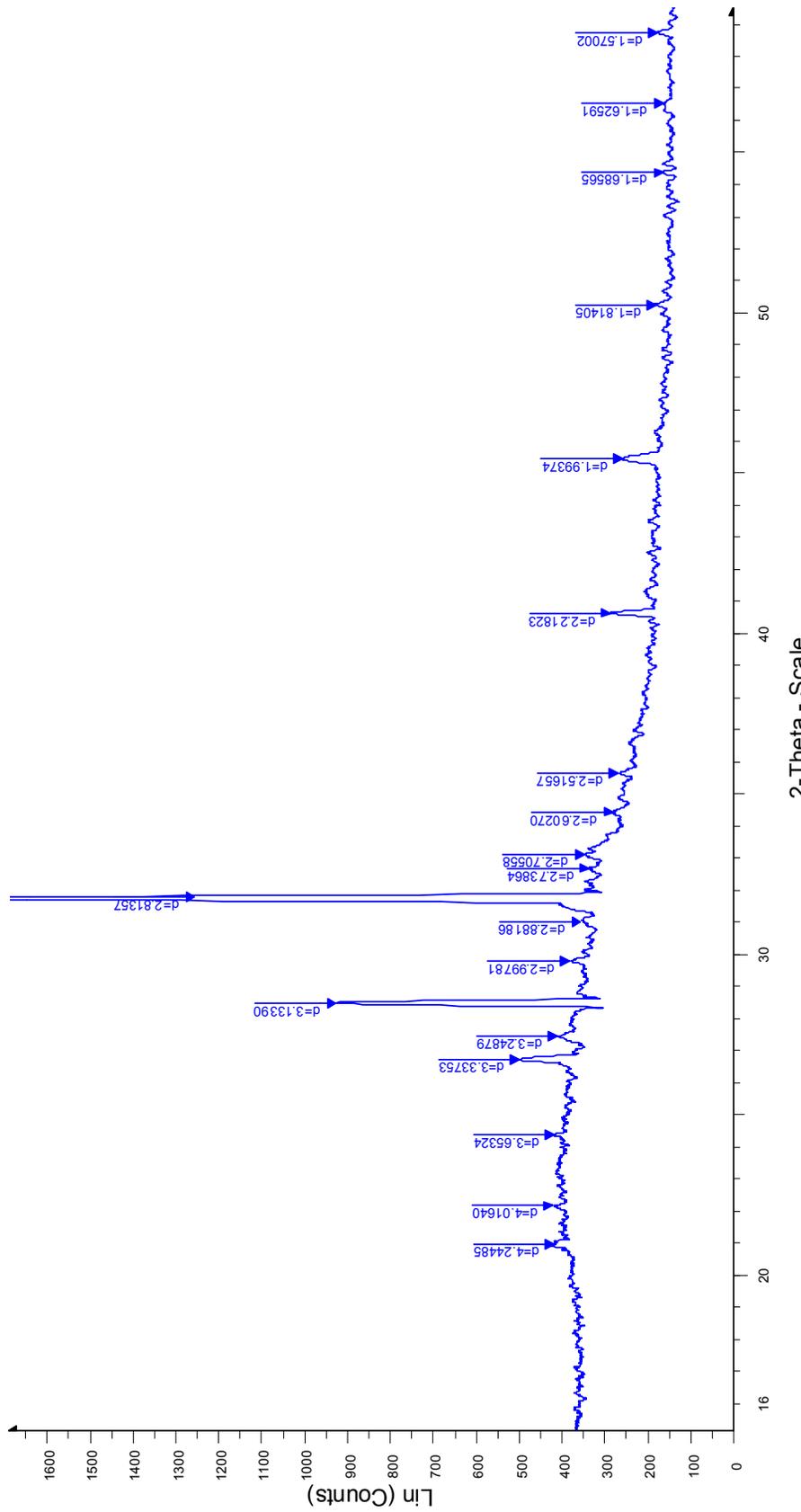


Рис. 4. Дифрактограмма пыли, отобранной в точке 3, ветер западный

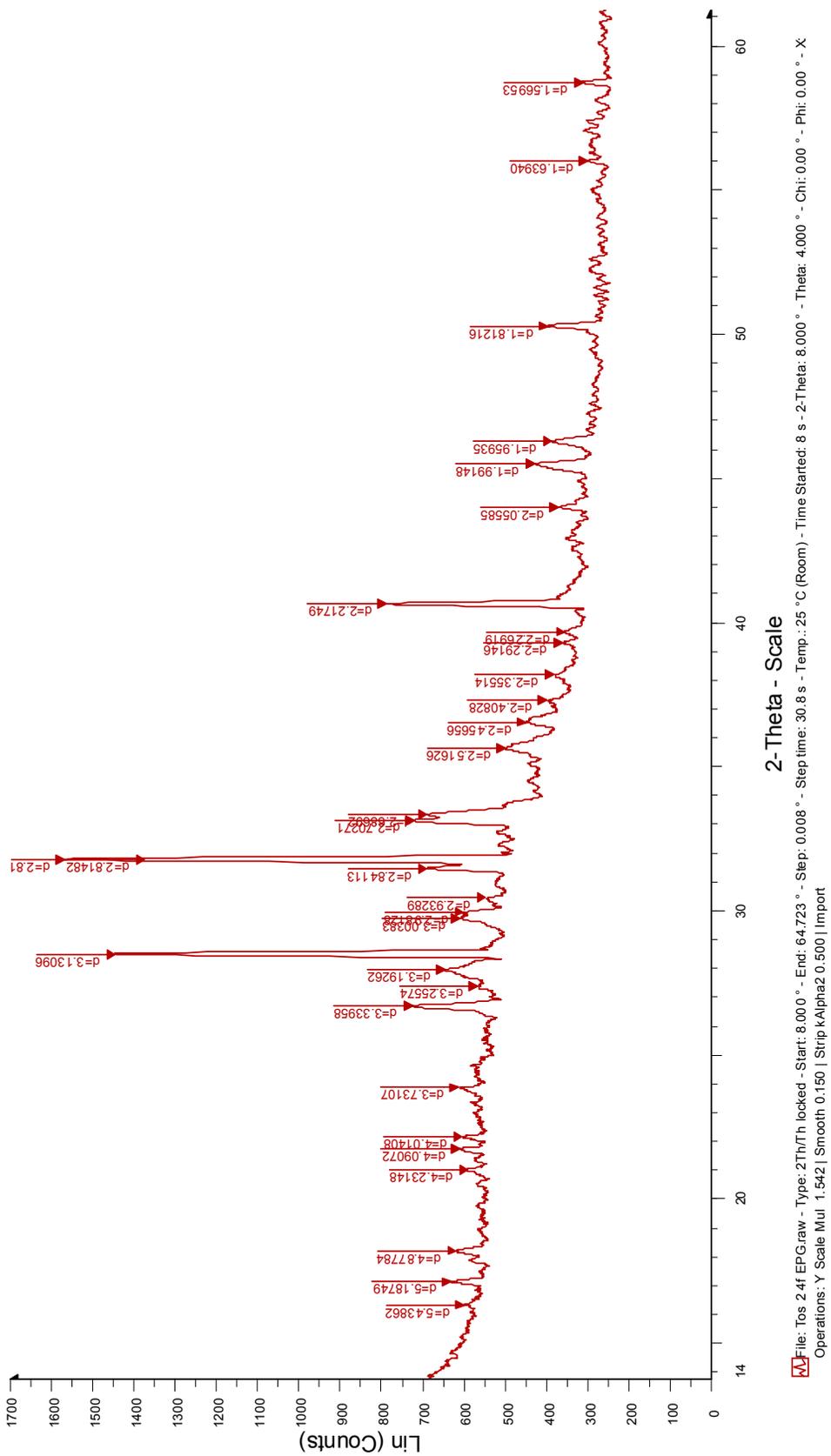


Рис. 5. Дифрактограмма пыли, отобранной в точке 4, ветер северо-западный

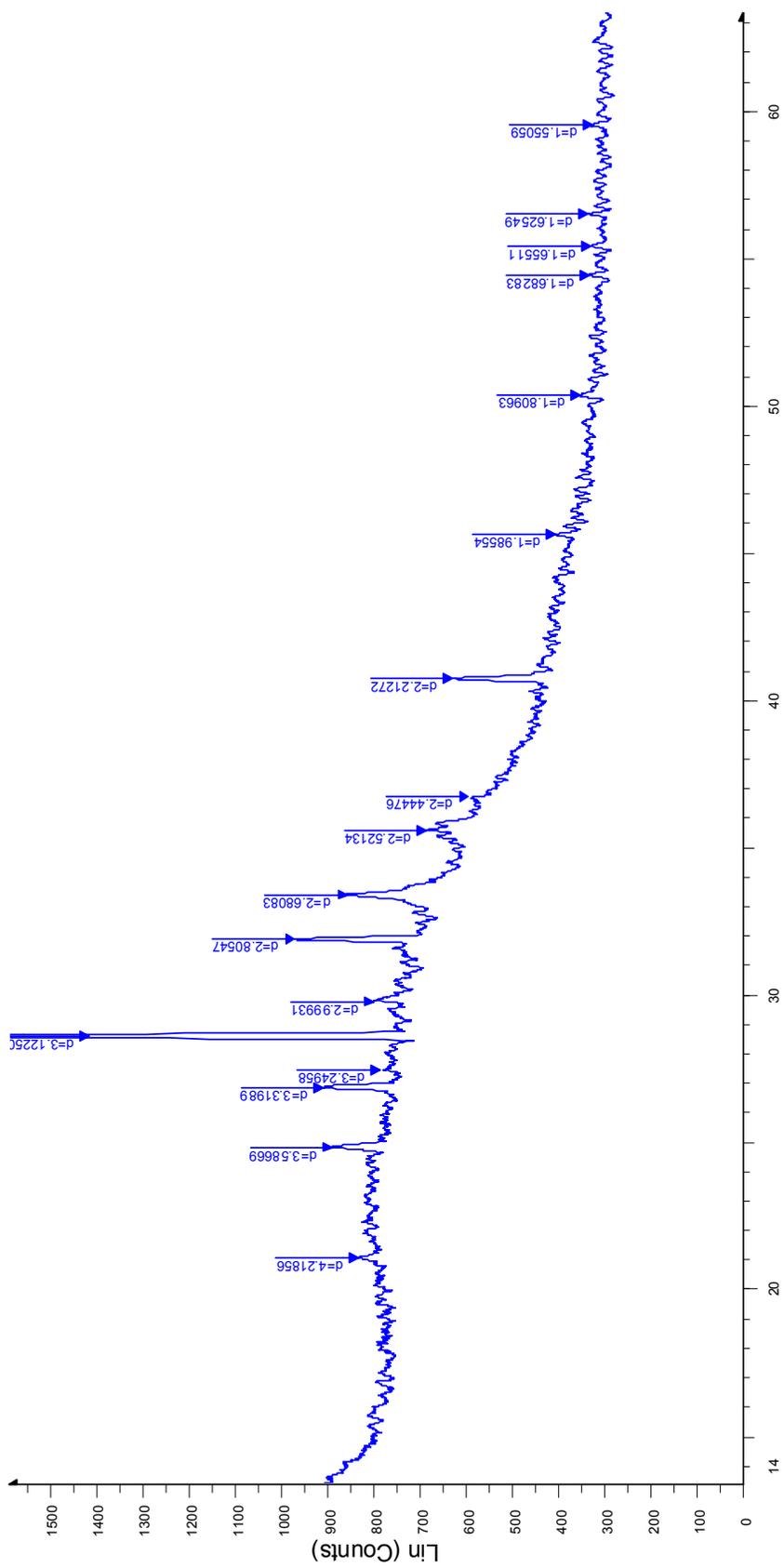
Основными фазами также являются NaCl и KCl. В пробе № 10 наблюдается заметное количество двойных солей калия и натрия KNaSO_4 ($d = 4,90, 4,03, 2,88, 2,61 \text{ \AA}$) и $(\text{Na,K})_2\text{SO}_4$ ($d = 2,94, 2,85, 2,45 \text{ \AA}$), незначительное количество двойных солей калия и натрия наблюдается и в пробе № 11. Содержание кварца SiO_2 ($d = 3,34 \text{ \AA}$), $\beta\text{-C}_2\text{S}$, нефелина ($d = 4,91; 3,00; 2,35 \text{ \AA}$), гематита Fe_2O_3 ($d = 2,69; 2,51 \text{ \AA}$) незначительно.

Точка 7. Ветер восточный. Пробы пыли от 01.06.12 (№ 13), 09.06.12 (№ 14). Дифрактограмма приведена на рис. 6.

Преобладающей фазой в пробах № 13 и № 14 является KCl ($d = 3,12 \text{ \AA}$). Заметные количества NaCl ($d = 2,80 \text{ \AA}$) и незначительное содержание кварца SiO_2 ($d = 4,21, 3,32, 2,44 \text{ \AA}$) наблюдаются в обеих пробах. В пробе № 13 присутствуют линии гематита Fe_2O_3 ($d = 2,68; 2,51, 1,68 \text{ \AA}$). Кроме того, в пробе № 14 отмечаются незначительные количества нефелина ($d = 3,00; 2,37 \text{ \AA}$) и $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ($d = 2,77, 2,73, 2,68 \text{ \AA}$).

Рентгенофазовый анализ проб пыли показывает, что состав практически всех образцов пыли, в основном, представлен хлоридами калия и натрия, концентрация остальных компонентов в пробах в большинстве случаев незначительна.

Полученные результаты экспериментальных исследований дают возможность классифицировать твердые аэрозоли атмосферного воздуха на границе СЗЗ Южной промзоны г. Ачинска как пыль неорганическую с содержанием SiO_2 менее 20 % [5]. Для машинной обработки данных этому веществу присвоен код 2909.



File: T7 povt2 EPG.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 8.000 ° - End: 64.887 ° - Step: 0.009 ° - Step time: 30.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 8 s - 2.Theta: 8.000 ° - Theta: 4.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X
 Operations: Y Scale Mul 1.333 | Y Scale Mul 1.292 | Smooth 0.150 | Strip KAlpha2 0.500 | Import

Рис. 6. Дифрактограмма пыли, отобранной в точке 7, ветер восточный

Список литературы

[1] О состоянии и охране окружающей среды в Красноярском крае за 2011 год. Красноярск, 2012. 320 с.

[2] Кулагина Т.А., Грищенко М.Е., Кузьменко Т.Н. // Вестник Ассоциации выпускников КГТУ / ред. А.А. Михеев, В.А. Кулагин. Красноярск: ПИК «Офсет», 2011. Вып. 20. С. 58-60.

[3] Kulagina T.A., Troshkin O.A. // Chemical and Petroleum engineering. New-York: Kluwer Academic. 2006. Vol. 42. № 78. P. 367-371.

[4] Кулагина Т.А., Каютин О.В. Грищенко М. Е. // Вестник Международной академии наук экологии и безопасности жизнедеятельности (МАНЭБ). 2009. Т. 14. № 6. С. 93-105.

[5] Перечень и коды веществ, загрязняющих атмосферный воздух: Справочное издание. 7-я ред. СПб.: Компания «Интеграл», 2008. 438 с.

Air Quality in the Industrial Zone of Southern Border SPZ Achinsk

**Tatiana A. Kulagina,
Tatiana N. Kuzmenko and Maxim E. Grishchenko**
*Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

The analysis of solid aerosol air at the border sanitary protection zone Achinsk.

Keywords: solid aerosols, X-ray analysis, X-ray diffraction.
