

# Rapporti tecnici

## INGV

**Il laboratorio di Diffrazione a raggi X  
dell'Osservatorio Vesuviano  
(Istituto Nazionale di Geofisica e  
Vulcanologia, Napoli):  
identificazione e stima quantitativa  
delle fasi in campioni polverizzati**

# 279



## **Editorial Board**

Andrea Tertulliani - Editor in Chief (INGV - RM1)  
Luigi Cucci (INGV - RM1)  
Nicola Pagliuca (INGV - RM1)  
Umberto Sciacca (INGV - RM1)  
Alessandro Settimi (INGV - RM2)  
Aldo Winkler (INGV - RM2)  
Salvatore Stramondo (INGV - CNT)  
Gaetano Zonno (INGV - MI)  
Viviana Castelli (INGV - BO)  
Marcello Vichi (INGV - BO)  
Sara Barsotti (INGV - PI)  
Mario Castellano (INGV - NA)  
Mauro Di Vito (INGV - NA)  
Raffaele Azzaro (INGV - CT)  
Rosa Anna Corsaro (INGV - CT)  
Mario Mattia (INGV - CT)  
Marcello Liotta (Seconda Università di Napoli, INGV - PA)

## **Segreteria di Redazione**

Francesca Di Stefano  
Tel. +39 06 51860068  
Fax +39 06 36915617  
Rossella Celi  
Tel. +39 095 7165851  
[redazionecen@ingv.it](mailto:redazionecen@ingv.it)



# Rapporti tecnici

# INGV

**IL LABORATORIO DI DIFFRATTOMETRIA A RAGGI X  
DELL'OSSERVATORIO VESUVIANO (ISTITUTO NAZIONALE DI  
GEOFISICA E VULCANOLOGIA, NAPOLI):  
IDENTIFICAZIONE E STIMA QUANTITATIVA DELLE FASI  
IN CAMPIONI POLVERIZZATI**

Angela Mormone, Monica Piochi, Claudia Troise, Giuseppe De Natale

INGV (Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Sezione di Napoli - Osservatorio Vesuviano)

# 279



## Indice

Introduzione	7
1. Principi fondamentali della Diffrazione a Raggi X	7
2. Campi di applicazione	10
3. Il laboratorio di Diffrattometria a raggi X su polveri dell'Osservatorio Vesuviano	11
3.1 Strumentazione: Il Diffrattometro X'PERT PRO PANalytical	12
3.2 Visualizzazione ed elaborazione del dato: HIGHSCOREplus <sup>®</sup> software	14
3.3 Accuratezza e errori analitici	15
4. Esempi di attività svolte	16
5. Conclusioni	18
Ringraziamenti	19
Bibliografia	19



## Introduzione

La diffrazione ai raggi X (X Ray Diffraction, XRD) è una metodologia per l'analisi mineralogica di campioni di diversa natura probabilmente tra le più antiche della scienza moderna ed usate preminentemente nel campo geologico/ambientale e tecnologico. In passato, le voluminose e complesse geometrie delle strumentazioni ed i lunghi tempi di acquisizione, rendevano ostico l'uso di tale metodologia; negli ultimi decenni, grazie a strumentazioni di elevata precisione ma di semplice utilizzo cui si interfacciano software sempre più sofisticati, la diffrazione ai raggi X ha trovato un enorme utilizzo in diversi campi scientifici e tecnologico-applicativi. Attualmente, il diffrattometro a raggi X è considerato uno strumento di base per l'identificazione e lo studio di materiali solidi, che vanno dai campioni di rocce ai minerali, dai suoli ai prodotti industriali, dai reperti archeologici ai materiali extraterrestri, ecc., Ciò è dimostrato dalla grandissima diffusione di tale strumentazione nei laboratori di molti istituti di ricerca, delle università e dell'industria.

La versatilità della tecnica analitica e l'affinità con le attività svolte dall'Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, nonché le competenze pre-esistenti presso l'Osservatorio Vesuviano, hanno incoraggiato l'acquisto di un diffrattometro a raggi X per polveri.

Il diffrattometro X' PERT PRO della PANalytical su polveri (X Ray Powder Diffraction, XRPD) installato a Napoli ad ottobre 2012, grazie al finanziamento del progetto VULCAMED, ha permesso di potenziare le infrastrutture di rilevanza scientifica e strategica esistenti per la ricerca vulcanologica e geotermica, per il monitoraggio dei pericoli naturali, per la sicurezza del territorio e per il controllo ambientale. Lo strumento consente l'analisi mineralogica sia qualitativa, che quantitativa su ridottissime porzioni di campioni multifasici opportunamente polverizzati, grazie all'acquisizione estremamente performante degli spettri di diffrazione e l'ottima capacità e praticità di elaborazione dei dati ottenuti mediante il software specifico di gestione dati (cfr. High Score Plus<sup>®</sup>). Questa strumentazione, grazie ad un upgrade futuro, potrà essere utilizzata per la determinazione di strutture cristalline, dimensioni e morfologia dei cristalliti e orientazioni cristallografiche, per l'analisi di campioni in camere termiche, su film sottili ed esemplari e campioni di rocce tal quali, quest'ultimi di volumi con peso fino al chilogrammo; quest'ultima applicazione sarà particolarmente interessante per uno studio mineralogico non distruttivo di reperti museali, archeologici e geologici.

In questo lavoro, dopo un breve cenno sui principi teorici e le applicazioni della diffrazione ai raggi X, riportiamo le principali caratteristiche strumentali del diffrattometro in dotazione all'Osservatorio Vesuviano e del software di gestione, nonché la procedura analitica dell'X' PERT PRO – PANalytical.

A titolo di esempio, si riportano altresì alcuni risultati diffrattometrici ottenuti su:

- 1) materiali da carotaggi di varia tipologia, quali carote dei pozzi realizzate nell'ambito del progetto dell'esplorazione geotermica dei vulcani campani effettuata dalle società AGIP ed ENEL e cuttings estratti durante la realizzazione del pozzo pilota presso Bagnoli nell'ambito di progetto internazionale CFDDP;
- 2) campioni provenienti da giacimenti minerari auriferi, analizzati su richiesta del *Natural History Museum* di Londra (NHM) nell'ambito della convenzione tra OV-INGV e NHM (Protocollo Generale U-0011938 del 09/09/2013);
- 3) pomice e scorie dell'attività flegrea, nell'ambito di una collaborazione scientifica con l'Università di Camerino e il SYRMEP Group-Elettra-Sincrotrone di Trieste;
- 4) rocce mineralizzate del giacimento minerario ad ossidati di Zn di Jabali (Yemen), per la quantificazione dei componenti metalliferi e non-metalliferi.

## 1. Principi fondamentali della Diffrazione a Raggi X

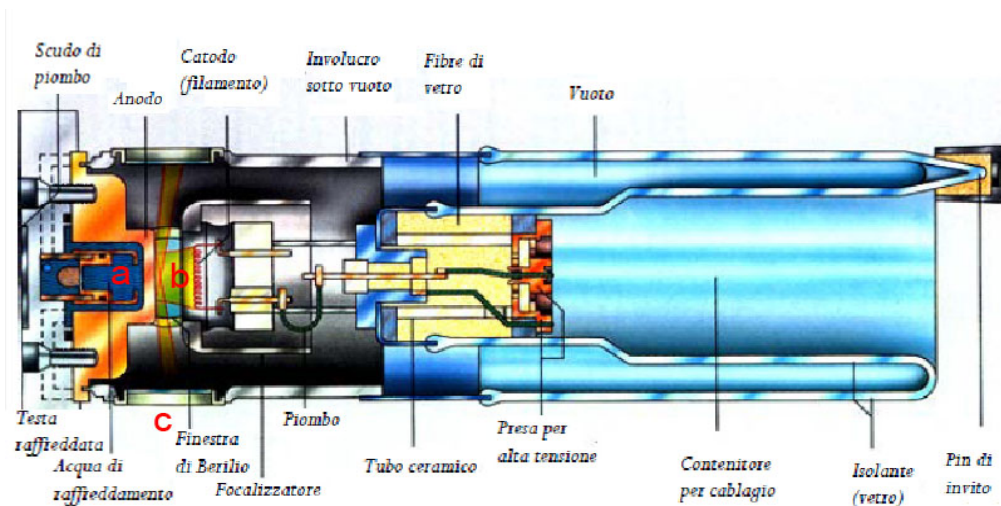
I raggi X sono costituiti da un ampio spettro di radiazioni elettromagnetiche estremamente penetranti, caratterizzata da lunghezze d'onda, comprese tra circa 10 nm e 0,01 nm.

Roentgen scoprì, nel 1895, queste radiazioni, che lui stesso chiamò X perché sconosciute ed invisibili, in grado di propagarsi in linea retta, di attraversare corpi opachi alla luce ordinaria e di non interferire con campi elettrici o magnetici.

Successivamente, nel 1912, Max von Laue scoprì il fenomeno della diffrazione dei raggi X durante l'interazione tra l'energia della radiazione incidente e la materia cristallina. Egli osservò come lo spettro di diffrazione risultante, contenesse informazioni fondamentali sulla distribuzione degli atomi nella complessa

impalcatura tridimensionale, ordinata e periodica dei minerali, in quanto la lunghezza d'onda (circa  $1\text{\AA}$ ) dei raggi X è comparabile alla distanza interatomica.

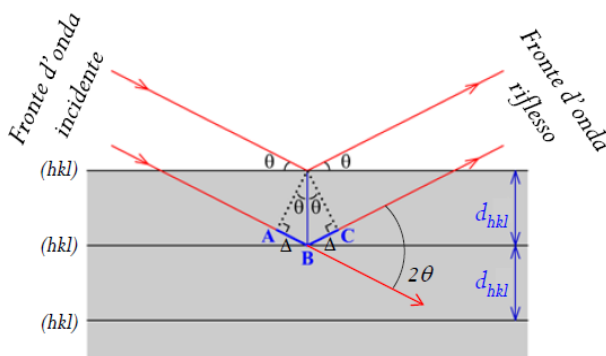
Per scopi analitici, i raggi X sono prodotti da un tubo schematicizzato in Fig. 1. Esso è costituito da un'ampolla di vetro nella quale, sotto vuoto spinto, sono contenuti un catodo rappresentato da un filamento di tungsteno alimentato a bassa tensione (8-12 V) e un anodo formato da una piastrina metallica (di rame o altri metalli) che funge da bersaglio. Applicando una differenza di potenziale tra catodo e anodo, si genera un campo elettrico acceleratore. La radiazione X prodotta si irraggia in tutto lo spazio tra catodo e anodo e fuoriesce attraverso le 4 finestre laterali, ortogonali tra loro e generalmente costituite dal berillio. I raggi così prodotti vengono focalizzati sul campione polverizzato grazie ad un sistema intercambiabile di slitte.



**Figura 1.** Componenti principali del tubo a raggi X: a) Sistema di raffreddamento ad acqua; b) alloggio del sistema elettronico catodo-anodo; c) finestre di berillio da cui fuoriescono i raggi X.

Quando un fascio di raggi X colpisce un materiale solido a struttura cristallina (ovvero formato da atomi disposti in maniera ordinata secondo un reticolo), provoca la vibrazione degli elettroni che circondano un singolo atomo e comportandosi da dipoli oscillanti, emettono radiazione elettromagnetica di lunghezza d'onda  $\lambda$  in tutte le direzioni. Le onde diffuse possono interferire sia in modo distruttivo che costruttivo; l'interferenza costruttiva avviene in direzioni specifiche, ossia quando i raggi X sono riflessi da una famiglia di piani atomici reticolari paralleli ed equidistanti (d) e consiste nel fatto che i raggi X si rinforzano reciprocamente (Fig. 2). Ciò si verifica solo quando la differenza di cammino ottico della radiazione tra piani cristallini adiacenti è pari ad un numero intero di lunghezze d'onda. Tale condizione è stabilita e descritta dalla legge di Bragg:

$$(1) \quad n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$



$n$  è un numero intero che indica l'ordine della riflessione;

$\lambda$  è la lunghezza d'onda dei raggi X incidenti;

$d$  è la distanza tra i piani cristallini paralleli indicizzati da una terna numerica  $hkl$ ;

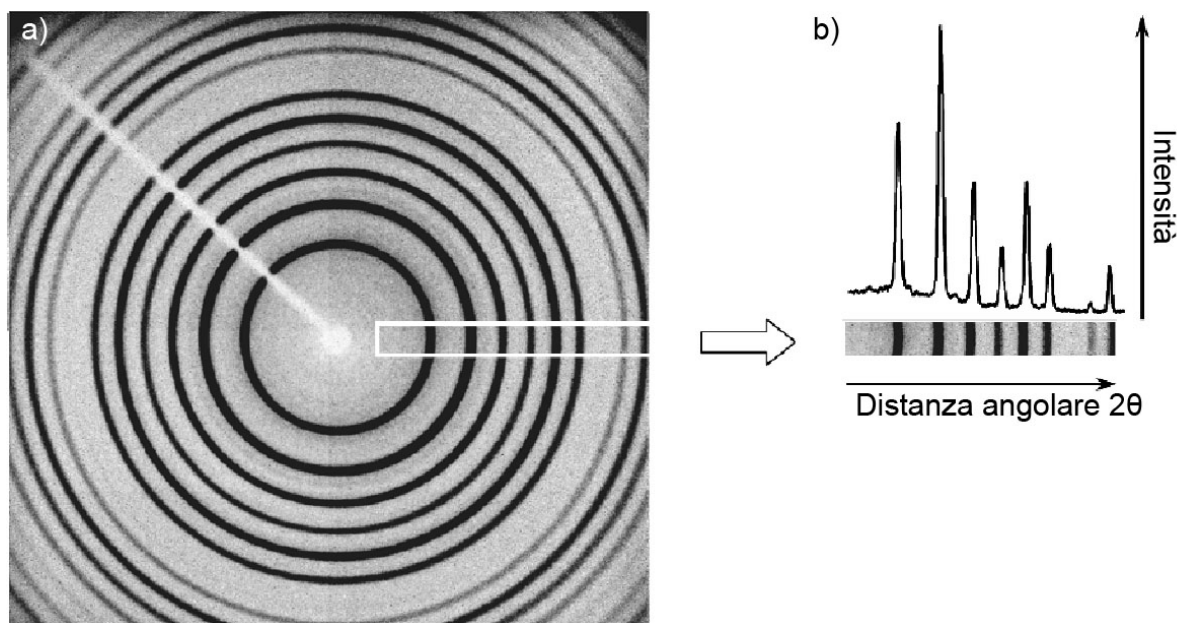
$\theta$  è l'angolo di incidenza dei raggi X rispetto ai piani considerati;

$AB, BC$  è la differenza di cammino ottico effettuato dal raggio incidente quando è scatterato dall'atomo B del piano reticolare cristallino.

**Figura 2.** Rappresentazione grafica della Legge di Bragg. Due raggi X attraversano distanze sensibilmente diverse e la differenza nella distanza attraversata è pari alla distanza tra due piani cristallini adiacenti nella materia attraversata.



Quando i raggi X sono quindi in concordanza di fase, perché diffratti da famiglie di piani reticolari secondo la legge di Bragg (1), si genera uno spettro caratteristico di macchie di diffrazione (Fig. 3) che possono essere registrate da un rivelatore, e commutate in un diffrattogramma o spettro di diffrazione; questo è un diagramma bidimensionale, con una serie di picchi o riflessi relativi a differenti intensità  $I$  (riportati in ordinata) e posizioni angolari  $2\theta$  (riportati in ascissa) caratteristici di ogni singola fase mineralogica [Cullity, 1978; Klug and Alexander, 1974].



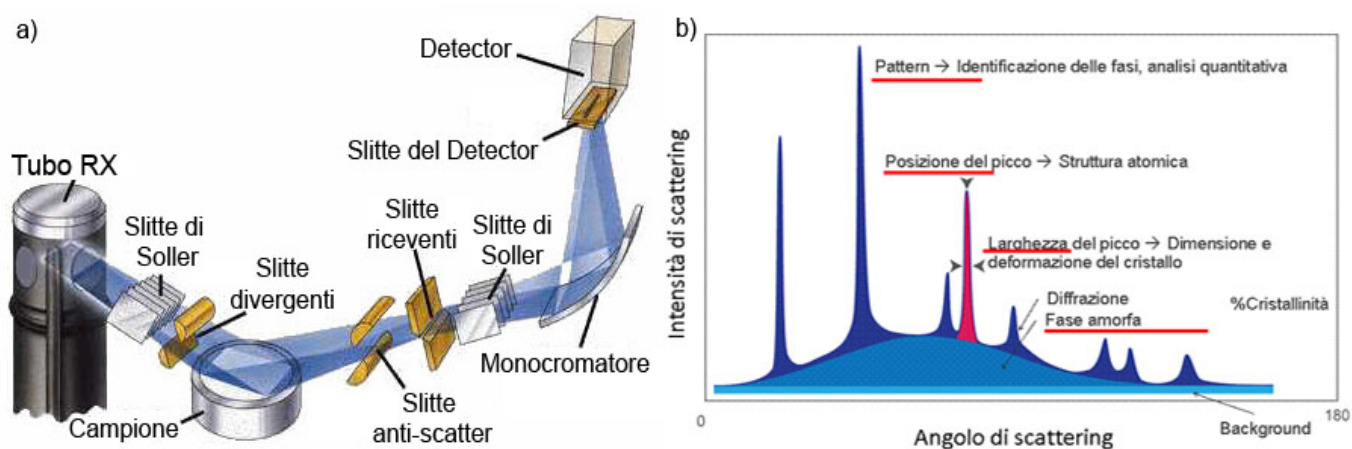
**Figura 3. a)** Immagine di diffrazione, in cui alle tonalità di grigio più intense corrispondono intensità del picco maggiori; **b)** diffrattogramma ad esso relativo: sull'asse delle ascisse si riportano la distanza angolare tra l'angolo di incidenza e il raggio diffratto ( $2\theta$ ), sull'asse delle ordinate le intensità relative.

Conoscendo la lunghezza d'onda ( $\lambda$ ) della radiazione utilizzata (legata al tipo di anodo metallico presente nel tubo a raggi X) e il valore angolare ( $2\theta$ ) dei raggi emessi, è possibile risalire alle distanze dei piani reticolari " $d_{hkl}$ " che hanno dato luogo al fenomeno di diffrazione e quindi alla natura delle fasi mineralogiche presenti.

Inoltre, le immagini di diffrazione prodotte da questi rivelatori vengono analizzate dal computer, attribuendo a ciascuno spot un'intensità e una terna di "indici di Miller  $hkl$ ", che descrivono le relazioni geometriche delle varie famiglie di piani reticolari che genera il fenomeno della diffrazione e quindi riconducono alla simmetria del cristallo. Ogni spettro diffrattometrico è specifico per ogni fase cristallina e definisce in maniera univoca la specie mineralogica analizzata.

Un diffrattometro a raggi X (Fig. 4a) è un dispositivo utilizzato per la determinazione dello spettro di diffrazione ed è quindi, per quanto detto precedentemente, dedicato all'identificazione delle fasi mineralogiche presenti in materiali lapidei e all'analisi delle strutture cristalline. La caratteristica principale di un diffrattometro è la sua geometria. Essa dipende dalla posizione relativa tra la sorgente, il campione e il rivelatore durante la misura, al fine di soddisfare la legge di Bragg per i differenti spazi interatomici. La geometria più diffusa è quella Bragg-Brentano; in tale configurazione la sorgente e il rivelatore ruotano simultaneamente intorno al campione che rimane fisso. La rotazione consente di irradiare il campione con angoli diversi e di intercettare il raggio X rifratto ad un angolo di emersione doppio rispetto a quello incidente. Il goniometro determina la posizione della sorgente e del rivelatore nel corso della misura e quindi l'angolo di incidenza e di scattering. La figura 4a rappresenta schematicamente la geometria parafofocalizzante Bragg-Brentano con allineamento verticale della sorgente/campione e detector e relative componenti ottiche (es. Slitte Soller, slitte divergenti, slitte anti-scatter, ecc).

In figura 4b è schematizzato uno spettro di diffrazione caratterizzato da picchi relativi ad una struttura cristallina e una larga prominenza nella parte centrale del profilo caratteristicamente dovuta alla presenza di una fase amorfa.



**Figura 4.** a) Geometria di focalizzazione Bragg-Brentano; b) Spettro diffrattometrico acquisito.

## 2. Campi di applicazione

Nel campo delle scienze della Terra, la diffrattometria a raggi X ha lo scopo di ottenere informazioni qualitative e quantitative sulle fasi presenti nella roccia e dedurre quindi la loro composizione [Winter et al., 1977; Bish and Howard, 1988; Taylor and Pecover, 1988; Bish and Von Dreele, 1989; Artioli et al., 1991; Bellotto and Cristiani, 1991; Bish and Post, 1993; Carnevali et al., 1994]. In cristallografia la tecnica permette la definizione delle caratteristiche di reticolo dei materiali cristallini (dai minerali alle strutture proteiche) e la loro classificazione [i.e. Han et al., 1990; O'Neill and Dollase, 1994; Frost et al., 2007].

In petrologia e tefrostratigrafia, la caratterizzazione mineralogica è preliminare a qualsiasi tipo di indagine successiva. Basti pensare alla necessità di escludere qualsiasi tipo di alterazione secondaria del vetro o dei minerali (ad esempio argille, zeoliti, ecc.) prima di effettuare indagini petrologiche finalizzate allo studio dei processi di evoluzione magmatica [Moore and Reynolds, 1989; Sakharov et al., 1999; Chipera and Bish, 2001]. La geochimica se ne avvale per raccogliere informazioni sul tipo e abbondanza relativa dei minerali dovuti all'attività fumarolica [Le Guern and Bernard, 1982; Garavelli et al., 1997; Zelenski and Bortnikova]. In geotermia, l'XRD è utilizzata per definire i processi minerogenetici in base ai parametri di temperatura e profondità ed individuare il *timing* delle variazioni del campo geotermico [Rosi and Sbrana, 1987; Mormone et al., 2011]. Inoltre, il monitoraggio della neogenesi geotermale durante una perforazione ha lo scopo di stabilire preventivamente eventuali cambiamenti ambientali che possano incidere sulla salvaguardia della strumentazione utilizzata durante le perforazioni [Kristmannsdóttir, 1986; Beaufort and Meunier, 1994]. Nella ricerca dei giacimenti minerali [Boni et al., 2007; Castaldi et al., 2008; Diehl et al., 2010], le indagini in XRD sono indispensabili per stabilire le abbondanze in percentuali delle componenti mineralogiche ad alto valore economico. Infine, le missioni aerospaziali si avvalgono di questa tecnologia. Ad esempio, la NASA ha ideato un particolare diffrattometro a raggi X portatile per analizzare le caratteristiche mineralogiche del suolo sul pianeta Marte dove vi è atterrato col "Curiosity Rover" nel mese di luglio 2012 (<http://www.quantanalitica.com/xrd.html>).

Oggi le applicazioni non-geologiche sono altrettanto numerose. In ingegneria civile, ad esempio, la diffrazione è utilizzata per il controllo del degrado e all'ottimizzazione della qualità dei cementi, o similmente nei processi industriali per il controllo dell'integrità del prodotto [Chinchón et al., 1995; Scarlett et al., 2001; Ukrainczyk et al., 2006].

In ingegneria dei materiali la diffrazione consente di definire la struttura, dimensione, forma e orientazione dei polimeri [Nishino et al., 2001], nanoparticelle sospese in soluzione o disperse in un film. Nell'industria farmaceutica, la diffrattometria a raggi X determina il grado e il tipo di impurità indotte nelle pasticche medicinali nel corso della compattazione e la stabilità dei composti nella formulazione del

principio attivo dei medicinali [Wu et al., 2009], nonché la composizione chimica delle droghe e degli oligoelementi [Gorog, 2000]. In astronomia, la diffrazione ai Raggi X è stata determinante per caratterizzare mineralogicamente meteoriti [Scorzelli and Danon, 1985] ed in taluni casi per rilevare la presenza di polimorfi della silice (post-Stishovite) formatasi in seguito all'impatto meteorico [El Goresy et al., 2000].

Nel campo dei beni culturali, la diagnostica tramite XRD è essenziale per la caratterizzazione archeometrica di reperti storico-artistici di svariate tipologie, quali ad esempio materiali lapidei, materiali ceramici, oggetti metallici, pigmenti, etc. e del loro stato conservativo (in relazione soprattutto a problematiche legate a minerali di alterazione). Essa è quindi finalizzata, alla pianificazione degli interventi di recupero, alla ricostruzione storica delle tecniche di lavorazione e alla provenienza delle materie prime che costituiscono il bene culturale [i.e. Rye, 1977; Clark et al., 1997; Balassone et al., 2013].

La diffrazione a raggi X è fondamentale per il monitoraggio ambientale e nell'individuare la presenza di fasi nocive attraverso analisi di filtri (presenza di quarzo, amianto o asbesto, fasi mineralogiche contenenti metalli nocivi), attraverso analisi quantitative, ad esempio, della contaminazione a mercurio delle pianure alluvionali [Barnett et al., 1995], e delle inquinamenti da asbesto nei suoli [Foresti et al., 2003; Hasanoglu et al., 2003]. Nel campo biologico-medico, non si può non ricordare che i raggi X sono stati risolutivi per la corretta definizione della struttura a doppia elica del DNA di Watson e Crick, premi Nobel nel 1953. Attualmente, la diffrattometria si usa per stabilire la natura delle formazioni litiche connesse con la calcolosi renale [Chettouh-Harrache et al., 2004; Aguilar-Ruiz et al., 2012] e le strutture tridimensionali delle proteine, costituenti fondamentali che governano i principali processi cellulari [Ringe and Petsko, 1986; Monaco et al., 1995].

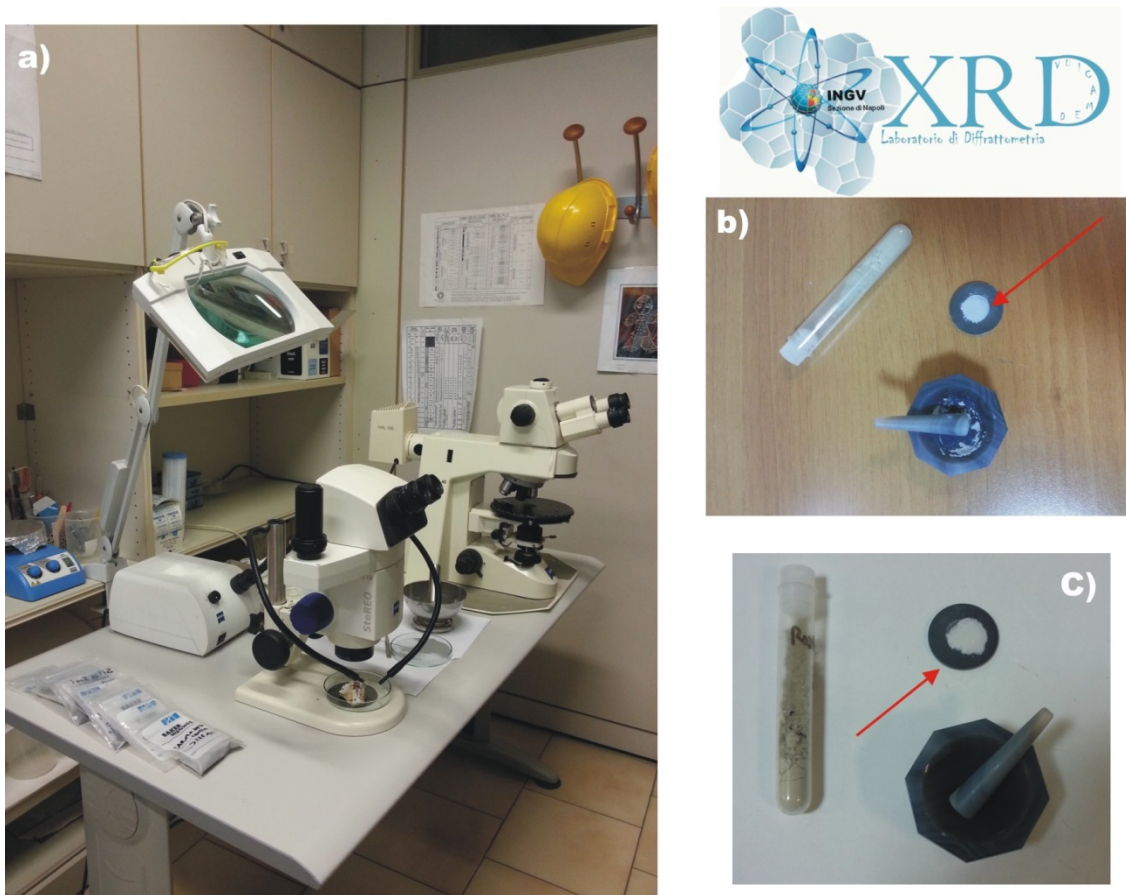
### **3. Il laboratorio di Diffrattometria a raggi X su polveri dell'Osservatorio Vesuviano**

Il laboratorio di diffrattometria a raggi X dell'Osservatorio Vesuviano è dotato di una serie di supporti strumentali, funzionali all'analisi tramite XRPD, quali:

- un microscopio binoculare per l'osservazione preliminare del campione e la separazione (handpicking) delle fasi mineralogiche da analizzare (Fig.5a);
- una serie di mortai di agata, per la polverizzazione micrometrica del campione in esame; la polvere da analizzare deve essere ridotta, infatti, ad una granulometria inferiore a 1-50  $\mu\text{m}$  (Fig.5b);
- ed una serie di porta-campioni su cui le polveri possono essere posizionati, facilmente intercambiabili e scelti in funzione del tipo di campione da analizzare.

Tra i porta-campioni è disponibile il "Low Background", costituito da un supporto di silicio sintetico (Fig.5b,c). La scelta del porta campione, così come le modalità di caricamento del campione, sono vincolate alle caratteristiche mineralogiche e petrografiche dell'esemplare analizzato. In genere, si predilige l'utilizzo del Low - Background perché consente l'abbattimento dell'interferenza del supporto, ottimizzando la risoluzione dello spettro diffrattometrico soprattutto a bassi angoli, anche su piccole quantità di polvere (Fig. 5b,c).

Per quanto concerne i parametri di sicurezza del laboratorio di diffrattometria, tutto il sistema strumentale è concepito secondo le più recenti normative di Legge (cfr. D.Lgs. 626/94; D. Lgs. 230/95 Art. 84) in merito all'esposizione alle radiazioni ionizzanti. La sicurezza ambientale è stata testata da personale tecnico delle autorità competenti, che ha verificato come la funzionalità strumentale lasciasse inalterato il livello ambientale pre-esistente. Il diffrattometro è infatti totalmente schermato da pannelli in piombo, che impediscono ai raggi X di disperdersi nell'ambiente durante il ciclo di misura. Esso è altresì dotato di sistema di spegnimento automatico della radiazione X con la camera porta-campioni aperta. Infine, come da normativa vigente, tutti gli operatori del laboratorio di diffrattometria sono muniti di un dosimetro personale che viene controllato trimestralmente al fine di verificare il livello totale di esposizione alle radiazioni.



**Figura 5.** Laboratorio di diffrazione: a) Zona dedicata all'analisi microscopica dei campioni; b) e c) campioni polverizzati e montati sul supporto "Low Background" (freccia rossa).

### 3.1 Strumentazione: Il Diffratometro X'PERT PRO PANalytical

Il Diffratometro X'PERT PRO PANalytical per polveri (Fig.6a) con anticatodo di Cu ( $\text{CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$ ) ha una configurazione a geometria parafocalizzante di tipo Bragg-Brentano ed è dotato di un rivelatore di ultima generazione X' PIXEL.

Il Goniometro verticale, con alloggiamento porta-campione orizzontale consta di *encoder* ottici posizionati direttamente sui cerchi goniometrici, per elevare la riproducibilità di posizionamento nel tempo. Durante l'analisi diffrattometrica, le radiazioni generate dal tubo a raggi X (Fig.6b), refrigerato in continuo da un'unità di raffreddamento a sistema chiuso (Chilly 35), vengono collimate sul campione mediante un set di fenditure (Fig.6b):

- slitte di Soller (serie di lamine metalliche parallele spaziate tra loro di  $0.02 \text{ rad}$ ),
- slitte divergenti, che regolano l'area irradiata dai raggi X incidenti,
- Beam mask, che controlla la divergenza laterale del fascio.

Il supporto orizzontale (*sample stage*), su cui è posizionato planarmente il campione polverizzato da analizzare, è fisso rispetto ai cerchi goniometrici che ruotano, per garantire la massima esposizione dei cristalliti al raggio incidente nel corso di tutta l'analisi. Tali supporti sono facilmente e rapidamente intercambiabili, e soprattutto non richiedono alcuna operazione di riallineamento, garantendo la massima accuratezza e riproducibilità del dato.

Tra il supporto porta-campione ed il detector sono presenti le ottiche secondarie:

- slitte di Soller per la collimazione del fascio diffratto;
- fenditure convergenti e collimatori per focalizzare i raggi diffratti dal campione sul ricevitore;

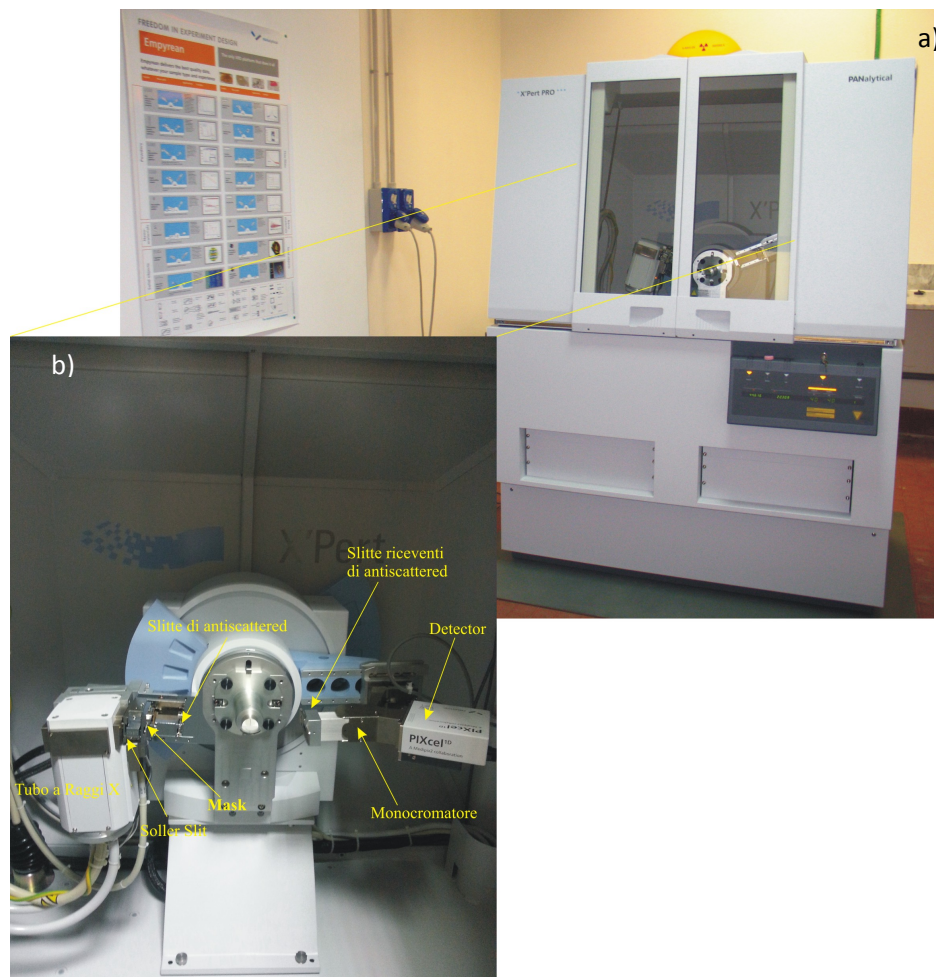
Tra queste ultime ed il detector è posizionato il monocromatore o un filtro in nickel, entrambi utilizzati per attenuare le radiazioni  $\text{K}\beta$  prodotte dal tubo in Cu.



In particolare, il monocromatore è un cristallo singolo di grafite pirolitica, con elevata riflettanza e scarsa dispersione, montato ed orientato in modo tale da filtrare la lunghezza d'onda diffratta, rimuovere le radiazioni non coerenti, attenuarne la policromaticità ( $K\alpha$ ,  $K\beta$ ) e quindi ottimizzare il rapporto picco/fondo dello spettro di diffrazione acquisito. Il monocromatore, collocato dopo le slitte riceventi, ha anche lo scopo di attenuare le radiazioni di fluorescenza che eventualmente possono essere emesse dal campione polverizzato soprattutto se in esso sono presenti minerali di ferro. La radiazione una volta giunta sul monocromatore, grazie allo specchio focalizzante, è trasferita al detector.

Tutti i raggi diffratti sono quindi intercettati dal rivelatore, che ruota con un angolo  $2\theta$  rispetto alla sorgente del raggio incidente ( $\theta$ ), in modo da essere sempre allineato con l'eventuale raggio diffratto. Il diffrattometro dell'Osservatorio Vesuviano si contraddistingue per la presenza di un **rivelatore X'Pixel**, di concezione rivoluzionaria per la sua tecnologia Medipix2 brevettata ed autorizzata dal CERN (European Organization for Nuclear Research). Il detector consta di una piastra formata da 250 pixel ( $55 \times 55$  micron), ad apertura e conseguente sensibilità regolabile, che lavorano in simultanea per l'acquisizione dell'intensità del raggio diffratto. Tale configurazione meccanica accelera sensibilmente i tempi di acquisizione mantenendo un'ottima risoluzione del dato acquisito e un migliore rapporto picco/fondo ad alti tassi di conteggio.

Le radiazioni rilevate sono trasformate in impulsi elettrici, i quali vengono poi amplificati e inviati ad un computer, che ne consente l'acquisizione e l'elaborazione grafica (diffrattogramma).



**Figura 6.** Diffrattometro X'PERT PRO PANalytical: a) laboratorio di diffrattometria; b) configurazione geometrica del diffrattometro X'PERT PRO PANalytical: a sinistra la sorgente a raggi X, al centro in posizione orizzontale l'alloggio porta-campione, ed infine a sinistra monocromatore e rivelatore X'PIXEL.

Il Software in dotazione, utilizzato per la gestione del diffrattometro ed acquisizione dati è l'**X'Pert Data collector**<sup>®</sup>.

Tale software permette di raccogliere dati attraverso una scansione in continuo e di stabilire le condizioni sperimentali (ovvero l'asse di scansione, l'intervallo angolare, l'intervallo di acquisizione temporale, il tempo di acquisizione, la velocità di rotazione) in funzione del campione e degli obiettivi della ricerca.

### 3.2 Visualizzazione ed elaborazione del dato: l'**HIGHSCOREplus**<sup>®</sup> software

Per quanto attiene all'**analisi qualitativa** di qualsivoglia campione solido, la combinazione di posizione ed intensità relative dei picchi di diffrazione è una caratteristica dei materiali solidi cristallini, essendo dipendente dalla loro struttura atomica. Pertanto, lo spettro di diffrazione acquisito è come l'impronta digitale della fase cristallina ed è interpretabile univocamente; nel caso di materiali polifasici l'interpretazione può presentare gradi diversi di ambiguità in funzione del numero di fasi e delle loro caratteristiche cristallografiche.

Una volta acquisito il dato, ovvero il diffrattogramma, sono effettuate una sequenza di procedure mediante il software dedicato che conducono alla caratterizzazione mineralogica della polvere analizzata.

La prima fase comprende la definizione del background e l'individuazione del picco (Fig.7a). Selezionare i picchi a maggiore intensità, ovvero quelli che si distinguono in modo inequivocabile dal rumore di fondo, è fondamentale per ottenere una interpretazione univoca in quanto:

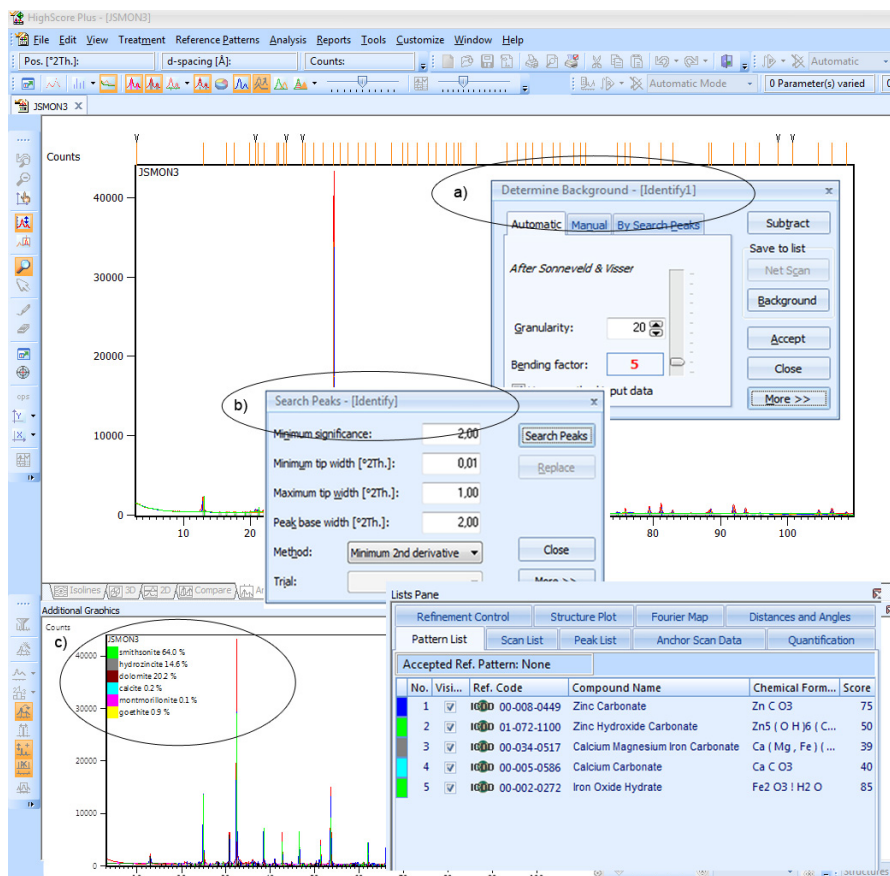
- a) la *posizione dei picchi*, è indicativa della struttura cristallina e della simmetria delle fasi,
- b) l'*intensità dei picchi* riflette lo scattering totale di ciascun piano della struttura cristallina delle fasi presenti, quindi è influenzata dalla struttura (es. distribuzione atomica dei piani) e dall'abbondanza delle fasi nel campione analizzato.

Il software è in grado di individuare in automatico i picchi caratteristici delle specie mineralogiche con estrema affidabilità nel caso di fasi singole e materiale semplici, perché numericamente inferiori e perché univocamente distinti dal background. Spettri diffrattometrici di materiali eterogenei o fasi complesse richiedono invece l'esperienza dell'operatore che deve provvedere manualmente all'individuazione e alla discriminazione dei picchi caratteristici dal rumore strumentale.

Una volta selezionati i picchi, la fase successiva prevede l'identificazione dei minerali che coadiuvata dalla funzione **Search-match** (Fig.7b), consente un accurato confronto tra lo spettro acquisito e quello archiviato in apposite schede di riferimento nel database internazionale, il **ICDD** (International Centre for Diffraction Data).

Una volta identificate qualitativamente le fasi presenti nel campione analizzato, successivamente si può procedere anche ad **analisi quantitativa** delle singole fasi per addivenire alle loro abbondanze in percentuale in peso (wt. %); si può altresì definire l'eventuale contenuto della fase amorfa (p.es. vetro vulcanico) aggiungendo una percentuale nota (10%) di uno standard interno (es. corindone) e processando i dati spettrali tramite apposita metodologia **Rietveld - R.I.R** [Gualtieri et al., 1996, 2000; Cline et al., 1997].

L'analisi quantitativa dei profili di diffrazione dei raggi X avviene attraverso un complesso confronto dei picchi relativi allo spettro acquisito (osservato) e quelli dello spettro teorico (calcolato), come previsto dal metodo Rietveld. Lo spettro teorico viene calcolato utilizzando le informazioni relative al modello strutturale delle fasi presenti (es. gruppo spaziale, posizioni atomiche, parametri di cella, fattore termico di ogni atomo della cella elementare, etc.), ai fattori strumentali e ai coefficienti di background. La comparazione dei due spettri avviene attraverso una serie di "cicli di raffinamento", durante i quali vengono minimizzate le loro differenze "modificando" opportunamente i parametri precedentemente inseriti. Il ciclo di raffinamento si ritiene concluso quando i fattori di accordo ( $R_p$ ,  $R_{wp}$  <20%;  $\chi^2$  <10) confermano la bontà del raffinamento e quando visivamente la curva ottenuta dalle differenze reciproche dei due spettri considerati è piana.



**Figura 7.** Visualizzazione grafica delle varie procedure utilizzate mediante il programma High Score Plus®. a) Definizione del *background*, b) individuazione delle fasi: *Search-match*, c) risultati quantitativi delle fasi mineralogiche presenti.

### 3.3 Accuratezza e errori analitici

Tralasciando gli errori di campionamento, rappresentatività del campione e della polvere, e la possibile contaminazione durante la preparazione del campione, i principali errori nella determinazione dello spettro diffrattometrico sono ascrivibili alla procedura di omogeneizzazione e posizionamento sul supporto della polvere.

La compressione del campione polverizzato sul supporto e variazione granulometrica e/o particolari abiti cristallini (es. fillosilicati) possono indurre un'orientazione preferenziale causando variazioni anche molto significative sulla posizione e intensità relativa dei picchi, ovvero sullo spettro XRD.

Gli altri errori analitici dipendono, invece, essenzialmente dal rumore strumentale associato alla produzione intrinseca di radiazioni X dal tubo, all'interferenza della radiazione sulle slitte, e alla sensibilità del detector, e sono quindi costanti. Il livello di background strumentale non può essere quindi variato ma è possibile operare sul rapporto segnale/rumore aumentando il tempo di acquisizione.

In genere, come già detto, una fase singola all'interno di un campione può essere univocamente determinata sulla base della comparazione dello spettro XRD della sua polvere con il database di riferimento. Il search match del software è in grado di individuare la fase cristallina associata allo spettro XRD immediatamente. Diversamente un campione polifasico produce un complesso spettro XRD non sempre riproducibile univocamente a causa della molteplicità dei riflessi. L'interpretazione di tale spettro è soggetta quindi ad un certo grado di incertezza e può essere vincolata da informazioni relative alle caratteristiche osservabili sul campione grazie ad altri tipi di indagini, ad esempio analisi di microscopia elettronica e ottica. Un campione polifasico può quindi richiedere la separazione (hand-picking) delle singole fasi per la loro discriminazione individuale.

Gli errori associati alla misura quantitativa dipendono essenzialmente dalla capacità di discriminare le fasi e quindi dagli errori già elencati, oltre alle differenze composizionali tra le fasi presenti nel campione

rispetto a quelle di riferimento. La bontà della valutazione è stimata dalla similitudine dello spettro sperimentale e quello simulato in base alle fasi identificate, in base a quanto detto nel paragrafo precedente.

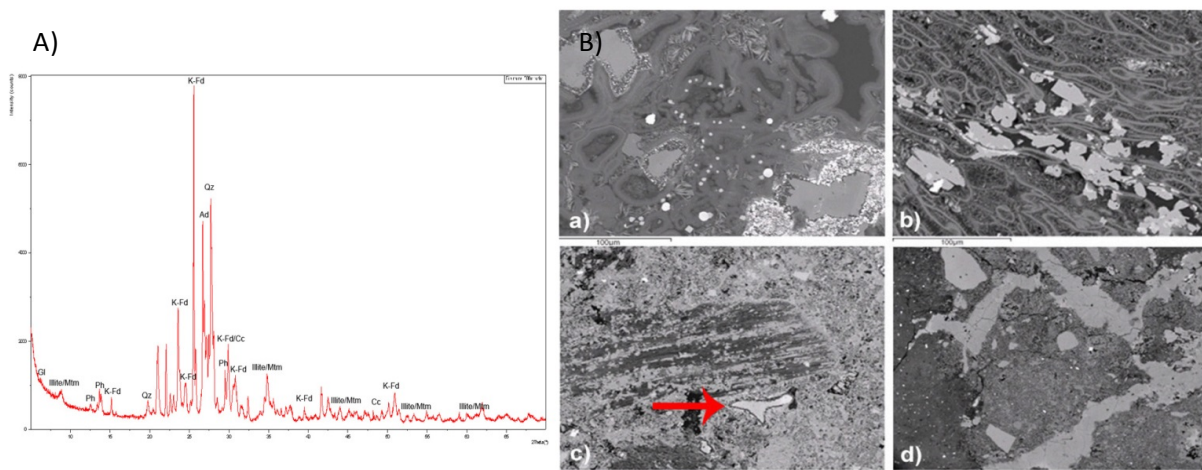
#### 4. Esempi di attività svolte

Tra l'ottobre del 2012 ed oggi, nel laboratorio di diffrazione a raggi X della sezione di Napoli dell'Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, sono state eseguite un migliaio di misure diffrattometriche su polveri di rocce e minerali di diverso tipo e l'interpretazione quantitativa è stata operata su oltre 100 diffrattogrammi.

Le pubblicazioni scientifiche [Piochi et al., 2013; Mondillo et al., 2014; Arzilli et al., in progress] ed alcuni lavori presentati in congressi nazionali (AIQUA 06/2013, FIST 09/2013, GNGTS 11/2013) ed internazionali (EGU04/2014) hanno beneficiato delle misure eseguite.

Questa nota riporta, a titolo di esempio, le indagini eseguite nell'ambito di progetti di ricerca e di collaborazioni di ricerca con istituzioni scientifiche europee.

Il progetto internazionale CFDDP, promosso dall'Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia e l'International Continental Scientific Drilling Program (ICDP), ha visto la realizzazione di un pozzo pilota di tipo geotermico nella Piana di Bagnoli, nel settore orientale collassato dei Campi Flegrei. I fanghi estratti nel corso della perforazione e due carote provenienti dalle profondità di 443 e 506 m sono stati oggetto di indagini minero-petrografiche, finalizzate alla migliore comprensione dell'evoluzione geologica della caldera e, in particolare, alla definizione dello stato geotermico esistente nella Piana di Bagnoli. Le analisi diffrattometriche (Fig.8A) eseguite hanno consentito di definire la distribuzione dell'alterazione geotermale con la profondità. In particolare, hanno evidenziato come le fasi autigene di alta temperatura aumentano e si diversificano in funzione della profondità e quindi dell'aumento di temperatura. Sulla base del confronto tra temperature fossili, desunte dal campo di stabilità delle fasi neogenetiche, e quelle misurate, hanno permesso di riconoscere un sistema geotermico in corso di raffreddamento. La figura 8B riporta l'immagine al microscopio ottico della carota prelevata a fondo pozzo e il relativo spettro diffrattometrico. Il pattern di diffrazione sottolinea una diffusa mineralizzazione secondaria del campione di tufo data principalmente da illite/montmorillonite, glauconite e phillipsite ma anche da calcite e/o dolomite, pirite ed adularia. Sono state effettuate analisi quantitative sulle carote estratte. I risultati hanno evidenziato che campioni di rocce profonde (506m) mostrano contenuti in carbonati di circa 15-20%, testimoniando un'importante circolazione profonda di fluidi ricchi in Ca, Mn e Fe.

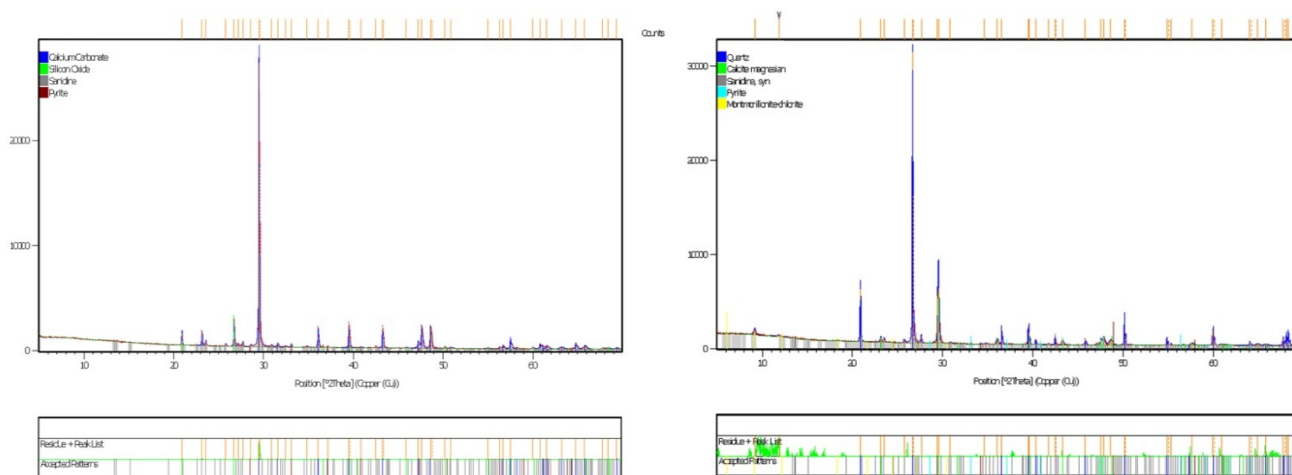


**Figura 8.** A) Spettro diffrattometrico del campione in toto separato dalla carota campionata a 506m; Gl: Glauconite; illite: illite; Mn: montmorillonite; Ph: phillipsite; Qz: Quartz; K-Fd: K-feldspar; Ad: adularia; Cc: calcite. B) Foto eseguite al microscopio elettronico in modalità di elettroni retro-diffusi (Back-scattered): a) Diffusa argillificazione nel campione; b) Plaghe di Illite/montmorillonite e glauconite accresciutesi all'interno delle canne d'organo delle pomice; c) Calcite sviluppatasi in forma di schegge (freccia rossa) e d) Calcite che riempie le fratture della roccia.



Nell'ambito del CFDDP sono state inoltre misurate anche polveri ottenute da carote estratte dall'AGIP nel corso delle perforazioni eseguite ai Campi Flegrei negli anni 70-80. L'interpretazione di tali diffrattogrammi ha aggiunto dettagli mineralogenetici utili alla caratterizzazione della struttura flegrea sepolta [Piochi et al., 2014] con implicazioni sull'evoluzione della caldera, sulla sua circolazione idrotermale e sulla dinamica in essa osservata. In particolare, il granato, un minerale di alta temperatura, è presente a varie profondità nel sottosuolo flegreo in relazione alla presenza di rocce di tipo intrusivo, in particolare nel settore della caldera che ha prodotto più eruzioni negli ultimi 15.9 ka.

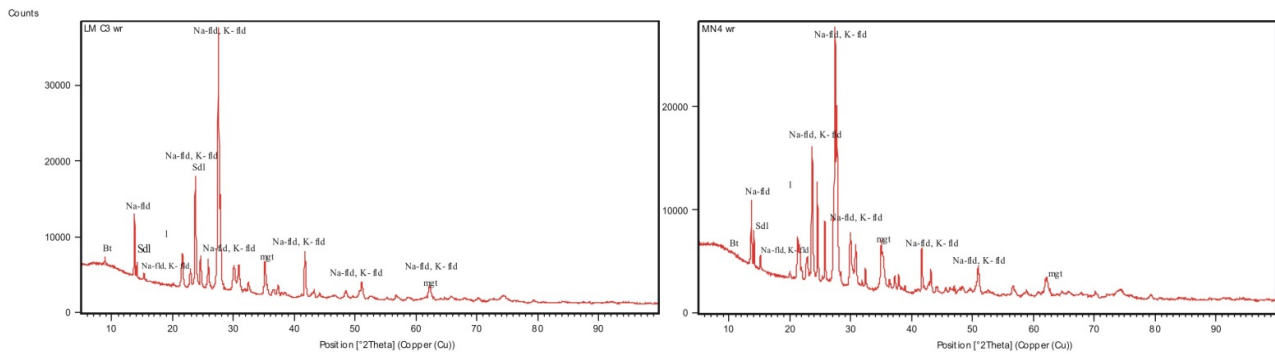
Tra le collaborazioni, la convenzione con il Natural History Museum (NHM) di Londra è quella di particolare prestigio; essa è scaturita dalla richiesta (Protocollo Generale U-0011938 del 09/09/2013) da parte dell'Unità Ore Research Group del Dipartimento londinese di Scienze della Terra (scientist in charge Prof. R. Herrington) di caratterizzare mineralogicamente campioni prelevati da noti giacimenti minerali e in custodia presso il NHM. A tal proposito, sono state effettuate una serie di analisi diffrattometriche qualitative e semi-quantitative utili a definire le potenzialità dei giacimenti minerali in esame. La figura 9 riporta alcuni spettri con le rispettive paragenesi, costituite principalmente da pirite, sanidino, quarzo e calcite.



**Figura 9.** Spettri diffrattometrici e risultati preliminari elaborati nell'ambito della convenzione con il NHM di Londra.

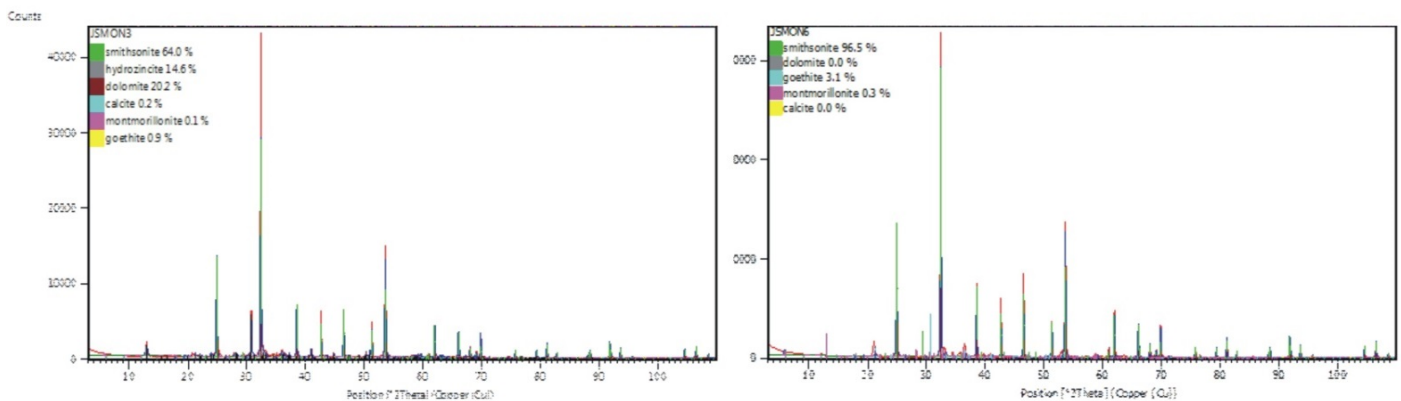
Nell'ambito di attività di ricerca con l'Università di Camerino e il SYRMEP Group-Elettra-Sincrotrone di Trieste sono state analizzate pomice e scorie dell'attività flegrea. La Fig. 10 ne illustra gli spettri diffrattometrici dai quali si evince il differente grado di cristallinità, la cui stima quantitativa concorda con i valori già conosciuti in letteratura ed ottenuta mediante impegnativi metodi di analisi di immagine su acquisizioni effettuate al microscopio elettronico su sezione sottile [Piochi et al., 2005].

Con ciò si vuole anche evidenziare la capacità strumentale del laboratorio di diffrattometria, il cui diffrattometro permette di individuare anche minime percentuali di micro-cristalli nella matrice (limite di rilevabilità è inferiore all'0.5% in peso); nel presente caso è stata ulteriormente rilevata la presenza di sodalite, tectosilicato contenente  $Cl + S$ , non riportata da precedenti analisi in microscopia elettronica.



**Figura 10.** Risultati diffrattometrici dei campioni analizzate nell'ambito delle ricerche effettuate per l'Università di Camerino [Arzilli et al., in progress]. Bt: Biotite; Na-Fld: Na-feldspar; K-Fld: K-feldspar; Sdl: sodalite; mgt: magnetite.

Le attività più recenti hanno visto impegnato il laboratorio nella valutazione quantitative delle mineralizzazioni a Zn-Pb-Ag presenti nel deposito di Jabali in Yemen. La definizione della mineralizzazione primaria e secondaria della roccia dolomitica ospitante, in particolare delle relazioni tra neogenesi e litologia primaria, in termini quantitativi è l'aspetto principale per valutare i costi/benefici dell'estrazione mineraria di Zn. Gli spettri diffrattometrici evidenziano la diffusione di sfalerite, galena, e pirite/marcasite, sui quali si impianta ed evolve il minerale secondario di interesse economico, cioè la smithsonite (Fig. 11). I dati ottenuti, che hanno beneficiato dell'apporto del laboratorio di diffrattometria, sono oggetto del lavoro pubblicato sulla rivista ISI ad alto fattore di impatto *Ore Geology Reviews* [Mondillo et al., 2014].



**Figura 11.** Risultati diffrattometrici qualitativi e quantitativi pubblicati in Mondillo et al., 2014.

## 5. Conclusioni

Il laboratorio di diffrattometria a raggi X, della sezione Osservatorio Vesuviano di Napoli, permette la determinazione delle fasi minerali e amorphe presenti nei materiali litoidi su quantità minime di polveri, in tempi rapidi e a basso costo. Tali informazioni possono essere utilizzate nell'ambito di numerose linee di ricerca attive presso l'Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, tra le quali:

**PETROLOGIA** - l'analisi diffrattometrica è diagnostica nella individuazione di minerali che si generano a causa dell'alterazione secondaria, tra questi i minerali argillosi (cloriti, illiti, montmorilloniti, etc.) che si sviluppano a danno del materiale silicatico, in particolare vetro e feldspato. Tale alterazione può alterare il chimismo della roccia inficiando le analisi geochimiche e isotopiche; a riguardo è fondamentale preventivamente conoscere il tipo di alterazione onde evitare ricostruzioni errate, ad esempio, sul funzionamento del sistema magmatico e sulla ricostruzione della dinamica eruttiva.

Inoltre, il contenuto in percentuale della componente amorfa calcolato con il contributo dello standard interno, trova un'ampia applicazione in petrologia sperimentale dove il raggiungimento delle condizioni di liquidus è un punto di partenza cruciale.

**SRATIGRAFIA** - Questa tecnica analitica trova un riscontro positivo anche nell'ambito delle correlazioni stratigrafiche, tefrostratigrafia e indagini del sottosuolo. In particolare, l'analisi diffrattometrica fornisce indicazioni preliminari sulla composizione dei campioni per definirne similitudini/differenze grazie alla presenza di specifici minerali all'interno del campione (ad esempio leucite nelle rocce vulcaniche del Vesuvio e la sua quasi assenza nelle piroclastiti flegree) e delle abbondanze relative tra le diverse fasi presenti.

**MONITORAGGIO** - l'analisi XRD consente di definire le variazioni delle associazioni mineralogiche nei prodotti nel corso dell'eruzione. Tale monitoraggio ha grande rilevanza nello studio del funzionamento del sistema magmatico di alimentazione e per l'evoluzione della dinamica eruttiva. La possibilità di quantificare velocemente i minerali e la porzione di vetro nei prodotti eruttati fornisce informazioni utili per individuare anche quei campioni di maggiore interesse su cui approfondire le indagini attraverso metodologie più impegnative in termini di tempo e costi.

**GEOTERMIA** - l'individuazione della mineralogia secondaria e la sua variazione spazio-temporale permette di definire le caratteristiche chimico-fisiche del campo dei fluidi termali/fumarolici e le loro principali linee e forme di risalita. La comparazione tra le condizioni di stabilità delle fasi neogenetiche con le condizioni chimico-fisiche osservate dalla superficie in profondità informa sull'evoluzione termo-barometrica del sistema. La mineralogia secondaria ha inoltre grande importanza nell'efficienza dei pozzi produttivi dove il grado di cristallizzazione/dissoluzione deve essere opportunamente valutato per mantenere a livelli accettabili il rapporto costi/benefici.

**GEORISORSE MINERARIE** - molte fasi di interesse economico si ritrovano disperse nella matrice della roccia ospite con abbondanze di pochi punti percentuali. Tali fasi sono rilevabili grazie al particolare spettro diffrattometrico. La variazione areale delle concentrazioni del minerale di interesse nella formazione rocciosa può essere stabilita misurando un gran numero di campioni, prelevati secondo criteri geologico-vulcanologico-giacimentologici, al fine di individuare le porzioni più ricche e produttive.

**BENI CULTURALI** - le analisi XRD sono basilari per la caratterizzazione di reperti di interesse storico-artistico-archeologico, anche considerando i vari contesti potenzialmente di estrema ricchezza in tali materiali in cui interagisce e opera l'Osservatorio Vesuviano.

**AMBIENTE** - La diffrattometria a raggi X infine è indispensabile per poter evidenziare preliminarmente in maniera veloce ed univoca, durante un qualsiasi studio di matrici naturali e artificiali, la presenza di eventuali fasi nocive per la salute umana (i.e. minerali fibrosi). La diffrattometria a raggi-X (XRD), la microscopia elettronica a scansione accoppiata all'uso della microsonda (SEM/EDS/WDS) e la spettroscopia FT-IR sono infine i metodi analitici diretti più comunemente impiegati per la caratterizzazione di suoli e l'identificazione di contaminazioni a metalli pesanti.

## Ringraziamenti

L'acquisizione del diffrattometro è stata finanziata dai fondi PON VULCAMED. L'acquisto e l'installazione hanno beneficiato del contributo legale della dott. Agata Sangiannantonio e dell'architetto Enrico Vertech, grazie al supporto del Direttore Scientifico dott. Marcello Martini e del Direttore Amministrativo dott. Giuseppe Patrizi. Gli autori ringraziano la dott. Giuseppina Balassone (Dipartimento di Scienze della Terra, dell'Ambiente e delle Risorse, Università di Napoli Federico II) per le preziose indicazioni durante la fase di acquisizione del diffrattometro, il dott. Mauro Di Vito, l'editore ed il revisore.

## Bibliografia

- Aguilar-Ruiz J., Arrabal-Polo M.A., Sierra M., (2012). *Application of Mineralogical Techniques in the Study of Human Lithiasis*. *Ultr.Path.*, 36, pp. 367-376. doi: 10.3109/01913123.2012.729879.
- Artioli G., Alberti G., Cagossi G., Bellotto M., (1991). *Quantitative determination of crystalline and amorphous components in clinoptilolite-rich rock by Rietveld analyses of X ray powder diffraction*

- profiles*. Atti I Convegno Nazionale di Scienza e Tecnologia delle zeoliti, Collella C. & De Frede, Napoli, pp. 261-270.
- Arzilli F., Piochi M., Mormone A., Agostini C. and Carroll M.R., (2014). *Pre-eruptive magma conditions and unrest timescales during the Monte Nuovo eruption (Campi Flegrei, Southern Italy): integrating textural, chemical and CSD results by experimental and natural trachytes*. In progress
- Balassone G., Toscano M., Cavazzini G., De Bonis A., D’Orazio L., Joachimski M., Weihe H., Mondillo N., Mormone A., Petti C., Solpietro A., (2013). *The history of the “Virgin with Child” sculpture (Ottaviano, Naples, southern Italy): hypotheses from archaeometric multi-technique investigations*. J. Cult. Her. ISSN: 1296-2074. doi: 10.1016/j.culher.2013.09.002.
- Barnett M.O., Harris L.A., Turner R.R., Henson T.J., Melton R.E., Stevenson R.J., (1995). *Characterization of Mercury Species in Contaminated Floodplain*. Water, Air and Soils Pollution, 8, pp 1105-1108.
- Beaufort D., Meunier A., (1994). *Saponite, corrensite and chlorite-saponite mixed-layers in the sancerre-couy deep drill-hole (France)*. Clay Min., 29, pp. 47-61.
- Bellotto M., Cristiani C., (1991). *Quantitative X-ray diffraction Rietveld analysis of low coal temperatures ashes*. Mater. Sci. Forum, 79-82, pp.745-750.
- Bish D.L., Howard S.A., (1988). *Quantitative phase analysis using the Rietveld method*. J. Appl. Cryst., 21, pp.86-91.
- Bish D.L., Post J.E., (1993). *Quantitative mineralogical analyses using the Rietveld full pattern fitting method*. Am. Mineral., 78, 932-940.
- Bish D.L., Von Dreele R.B., (1989). *Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in Kaolinite*. Clays and Clay Minerals., 37, 289-296.
- Boni, M., Gilg, H.A., Balassone, G., Schneider, J., Allen, C.R., Moore F., (2007). *Hypogene Zn carbonate ores in the Angouran deposit, NW Iran*. Min. Dep., 42, pp.799-820.
- Carnevali R., Gualtieri A., Passaglia A., (1994). *Quantitative determination of zeolites component in Italian pyroclastites by the Rietveld analyses of powder patterns*. Mat. Eng., 5, pp.211-221.
- Castaldi P., Silvetti M., Santona L., Enzo S., Melis P., (2008). *XRD, FTIR, and thermal analysis of bauxite ore-processing waste (red mud) exchanged with heavy metals*. Clays and Clay Minerals, 56, pp. 461-469.
- Chettouh-Harrache D., Amar A., Taleb S., Bouhacina N., Auberthie R., (2004). *Factitious lithiasis: case report from Western Algeria*. Sante, 14, pp. 257-60.
- Chinchón J.S., Ayora C., Aguado A., Guirado F., (1995). *Influence of weathering of iron sulfides contained in aggregates on concrete durability*. Cem. Con. Res., 25, pp.1264-1272.
- Chipera S.J., Bish D.L., (2001). *Baseline studies of the clay minerals society source clays: powder X-Ray diffraction analyses*. Clays and Clay Minerals. Vol. 49, pp. 398-409.
- Clark, D., Sutton W., Lewis D., (1997). *Microwave: theory and application in materials processing*. IV. Am. Ceram. Soc., pp.61-96.
- Cline J.P., Von Dreele R.B., Toby B.H., Filliben J.J., (1997). *The recertification for SRM 676 for amorphous content*. Fifth European Powder diffraction Conference EPDIC-5, Abstracts. Parma. Italy, 25-28 May.
- Cullity B.D. (1978). *Elements of X-Ray Diffraction*, 2<sup>nd</sup> ed.: Addison-Wesley, 555pp.
- Diehl S.F., Hofstra A.H., Koenig A.E., Emsbo P., Christiansen W., Johnson C., (2010) *Hydrothermal zebra dolomite in the Great Basin, Nevada - attributes and relation to Paleozoic stratigraphy, tectonics, and ore deposits*. Geosph., 6, pp. 663-690.
- El Goresy A., Dubrovinsky L., Sharp T. G., Saxena S.K., Chen M. A., (2000). *Monoclinic Post Stishovite Polymorph of Silica in the Shergotty Meteorite*. Sci., 288, 5471, pp. 1632-1634. doi: 10.1126/science.288.5471.1632
- Foresti E., Gazzano M., Gualtieri A.F., Lesci I.G., Lunelli B., Pecchini G., Renna E., Roveri N., (2003). *Determination of low levels of free fibres of chrysotile in contaminated soils by X-ray diffraction and FTIR spectroscopy*. Anal. Bioanal. Chem., 376, Issue 5, pp 653-658.
- Frost R. L., Wain D.L., Martens W.N., Reddy B.J., (2007) *The molecular structure of selected minerals of the rosasite group – An XRD, SEM and infrared spectroscopic study*. Polyhedron, 26, Issue 2, pp 275-283.
- Garavelli A., Laviano R., Vurro F., (1997). *Sublimate deposition from hydrothermal fluids at the Fossa Crater, Vulcano, Italy*. Eur J Min., 9, pp. 423-432.
- Gualtieri A., Norby P., Hanson J., Hriljac J., (1996). *Rietveld Refinement using Synchrotron X-ray Powder Diffraction Data Collected in Transmission Geometry using an Imaging-Plate Detector: Application to Standard m-ZrO<sub>2</sub>*. J. Appl. Cryst., 29, pp. 707-713.

- Gualtieri A., (2000). *Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld-RIR method*. J. Appl. Cryst. 33, pp. 267-278.
- Gorog S., (2000). *Identification and determination of impurities in drugs. Pharmaceutical and biomedical analysis*, 4, Elsevier Science, Amsterdam.
- Han S., Smith J.V., Pluth J., Richardson J.W., (1990). *Crystal structure of MAPO-20 sodalite: theoretical analysis of three-color ordering of Mg, Al and P in a sodalite unit*. Eur. J. Min., 2, pp. 787-798.  
<http://www.quantanalitica.com/xrd.html>
- Hasanoğlu H. C., Gokirmak M., Baysal T., Yildirim Z., Koksall N., Onal Y., (2003). *Environmental Exposure to Asbestos in Eastern Turkey*. Archives of Environmental Health: Int. J., 58, Issue 3, pp. 144-150. doi:10.3200/AEOH.58.3.144-150
- Kristmannsdóttir H., (1982). *Alteration in the IRDP Drill Hole Compared With Other Drill Holes in Iceland*. J. Geoph. Res., 87, pp. 6525-6531.
- Klug H.P. and Alexander L.E., (1974). *X Ray Diffraction Procedures*, 2<sup>nd</sup> ed.: wiley, new York, 966pp.
- Le Guern F., Bernard A., (1982). *A new method for sampling and analyzing volcanic sublimates application to Merapi Volcano, Java*. J. Volc. Geoth. Res., 12, pp. 133-146.
- Monaco H.L., Rizzi M., Coda A., (1995). *Structure of a complex of two plasma proteins: transthyretin and retinol-binding protein*. Sci., 268, pp. 1039-1041.
- Mondillo N., Boni M., Balassone G., Joachimski M., Mormone A., (2014). *The Jabali nonsulfide Zn-Pb-Ag deposit, western Yemen*. Or. Geol. Rev. doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.02.003
- Moore, D.M., Reynolds, R.C., (1989). *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. 332 pp. ISBN0-19-505170-X
- Mormone A., Tramelli A., Di Vito M.A., Piochi M., (2011). *Hydrothermal alteration minerals in buried rocks at the Campi Flegrei Caldera, Italia: a possible tool to understand the rock-physics and to assess the state of the volcanic system*. Per. Mineral., 80, 385-406. doi: 10.2451/2011PM0027
- Nishino T., Miyazaki H., Nakamae K., (1809). *X-ray diffraction of polymer under load at cryogenic temperature*. Rev. Sci. Instrum., 73. doi.org/10.1063/1.1453501
- O'Neill H., Dollase W.A., (1994). *Crystal structures and cation distributions in simple spinels from powder XRD structural refinements: MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and the temperature dependence of the cation distribution in ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*. Phys. Chem. Min., 20, pp 541-555.
- Piochi, M., Bruno P.P., De Astis G., (2005). *Relative roles of rifting tectonics and magma ascent processes: inferences from geophysical, structural, volcanological, and geochemical data for the Neapolitan volcanic region (southern Italy)*. Geochem. Geophys. Geosyst. 6. doi:10.1029/2004GC000885.
- Piochi M., Kilburn C., Di Vito M.A., Mormone A., Tramelli A., Troise C., De Natale G. (2014). *The volcanic and geothermally active campi flegrei caldera: an integrated multidisciplinary image of its buried structure*. Int. J. E. Sci., in press. doi:10.1007/s00531-013-0972-7
- Ringe D., Petsko G.A., (1986). *Study of protein dynamics by X-ray diffraction*. Meth. Enzym., 131, pp. 389-433.
- Rosi M. and Sbrana A., (1987) *Phlegrean Fields: Petrography*. Quaderni de La Ricerca Scientifica.114, 9, pp. 60-79.
- Rye O.S., (1977). *Pottery manufacturing techniques: X-Ray studies*. Arc., 19, Issue 2, pp. 205-211.
- Sakharov B.A., Lindgreen H., Salyn A., Drits V.M., (1999). *Determination of illite-smectite structures using multispecimen x-ray diffraction profile fitting*. Clays and Clay Minerals, 47, pp.555-566.
- Scarlett V.Y., Madsen I.C., Manias C., Retallack D., (2001). *On-line X-ray diffraction for quantitative phase analysis: Application in the Portland cement industry*. Powder Diffraction , 16, pp. 71-80.
- Scorzelli R.B., Danon J., (1985). *Mössbauer Spectroscopy and X-Ray Diffraction Studies of Fe-Ni Order-Disorder Processes in a 35% Ni Meteorite (Santa Catharina)*. Phys. Scr. 32, pp.143-152. doi:10.1088/0031-8949/32/2/010
- Taylor J.C., Pecover S.K., (1988). *Quantitative analyses of phases in zeolite bearing rocks from full X-ray Diffraction profile*. Aust. J. Phys., 41, pp 323-335.
- Winter J. .K., Ghose S., Okamura F.P., (1977). *A high-temperature study of the thermal expansion and the anisotropy of the sodium atoms in low albite*. Am. Min., 62, pp. 921-931.
- Wu Y., Zhang A., Wu L., (2009). *Structure identification and separation of the primary impurities in sophoridine*. Chin. J. Pharm. Anal., 7, 120.
- Zelenski M., Bortnikova S., (2005). *Sublimate speciation at Mutnovsky volcano, Kamchatka*. Eur. J. Mineral. 2005, 17, pp.107-118.



**Coordinamento editoriale e impaginazione**

Centro Editoriale Nazionale | INGV

**Progetto grafico e redazionale**

Daniela Riposati | Laboratorio Grafica e Immagini | INGV

© 2014 INGV Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia

Via di Vigna Murata, 605

00143 Roma

Tel. +39 06518601 Fax +39 065041181

**<http://www.ingv.it>**



**Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia**