ISTITUTO LOMBARDO
ACCADEMIA di SCIENZE e LETTERE



# Rendiconti

## CLASSE DI SCIENZE MATEMATICHE E NATURALI

Vol. 145
(2011)

Istituto Lombardo di Scienze e Lettere

MILANO
ISSN 1974-6989

ISTITUTO LOMBARDO - ACCADEMIA di SCIENZE e LETTERE

# RENDICONTI

CLASSE DI SCIENZE MATEMATICHE E NATURALI

Vol. 145
(2011)

Istituto Lombardo di Scienze e Lettere

MILANO

ISTITUTO LOMBARDO - ACCADEMIA DI SCIENZE E LETTERE

# RENDICONTI

CLASSE DI SCIENZE MATEMATICHE E NATURALI

*Responsabile scientifico*
Leone Corradi Dell'Acqua

Comitato di redazione
*Gianpiero Sironi*
*Angelo Stella*
*Leone Corradi Dell'Acqua*
*Giuseppe Frasso*

*Pubblicato con il contributo di*
Fondazione A. Baselli
Politecnico di Milano
Università degli Studi dell'Insubria, Varese
Università degli Studi di Milano
Università degli Studi Milano-Bicocca
Università degli Studi di Pavia

ISSN 1974-6989
Copyright 2014



PAGEPress Publications
via G. Belli 7
27100 Pavia, Italy
T. +39.0382.1751762
F: +39.0382.1750481

# GLI IDROCARBURI TRA IMPATTO ECONOMICO, RICERCA E PROSPETTIVE

ROBERTO ANIELLO CALABRÒ (*)

Nota presentata dal m.e. Giuseppe Cassinis
(Adunanza del 20 gennaio 2011)

SUNTO. – Gli idrocarburi rappresentano l'unica fonte energetica non rinnovabile su cui si basa l'economia mondiale e che ne condiziona anche lo sviluppo. I principali paese produttori sono localizzati in medio-oriente per quanto riguarda il petrolio e la Russia ed ancora il medio oriente per il gas. La ricerca petrolifera è iniziata a metà del 1800 e ha avuto uno sviluppo significativo durante la seconda guerra mondiale prima e durante lo sviluppo post bellico, legato alla ricostruzione. La formazione degli idrocarburi è legata alla presenza di rocce a grana fine (argilliti) della sostanza organica (1-14%), di origine vegetale (alghe e foglie) ed animale (microorganismi). Quando le rocce che contengono questa sostanza organica sono soggette a carichi litostatici elevati e la temperatura raggiunge circa 90°, la sostanza organica comincia a trasformarsi ed a temperatura di circa 120°, comincia a formarsi prima il petrolio e ad una temperatura di circa 140°, si genera il gas. Dopo la generazione gli idrocarburi si accumulano in rocce porose (reservoir), caratterizzate da una geometria che ne permetta l'accumulo. Soprastante al reservoir è sempre presenta una roccia a grana fine ed impermeabile che non consente agli idrocarburi di disperdersi. Negli ultimi anni, si è cominciato ad investire anche sugli idrocarburi non convenzionali, rappresentati in particolare modo dalle gas shale e dal "oil sand". Ad oggi le riserve di idrocarburi accertate sono pari a 1333 di miliardi di barili di olio e 187.490 miliardi di metri cubi di gas, per una durata stimabile in circa 50 anni. Se agli idrocarburi convenzionali sommiamo quelli non convenzionali le riserve disponibili e se teniamo conto dei consumi attuali, possiamo stimare che avremo ancora idrocarburi per circa 100 anni.

***

(*) Edison S.p.A. Foro Bonaparte 31, 20121 Milano, Italy.
E-mail: roberto.calabro@edison.it

ABSTRACT. – Fossil fuels are the only non-renewable energy sources on which the world economy is based directly affect development. The main producer countries are located in the Middle-East (oil) and Russia and Middle East (gas). The oil search began in 1860 and has had a significant development during the Second World War, and in particularly in the post-war development, linked to the reconstruction. The formation of hydrocarbons is linked to the presence of fine-grained rocks (shales and limestone) that contain organic matter (1-14%), of vegetable (such as algae and leaves) and animal origin (microorganisms). When the rocks that contain this organic substance are buried subjected to high lithostatic load and the temperature reaches about 90°C, the organic matter begins to be transformed and at a temperature of about 120°C, begins to form oil, and at a temperature of about 140°C, gas is generated. After generation and migration the hydrocarbons accumulate in porous rocks (reservoirs), characterized by a geometry structures allowing their accumulation. Above the reservoir there should be a fine-grained and impermeable rock, that does not allow oil to disperse. In recent years, oil & gas companies have started to invest on non-conventional hydrocarbons, in particular, represented by shale gas and oil sands. To date, proven oil reserves amounted to 1.333 billion barrels of oil and 187.490 billion cubic meters of gas, reserves estimated to last for about approximately 50 years. If we add unconventional hydrocarbon reserves available and take into account the current consumption rate we could estimate that we would have oil for about 100 years more.

## 1. INTRODUZIONE

La civiltà industriale dipende in larga misura dai derivati del petrolio. Solo negli anni Settanta la riduzione delle forniture petrolifere costrinse i paesi industrializzati a cercare prodotti alternativi al petrolio, sia nel settore della produzione di energia, sia in quello industriale.

Malgrado le crisi petrolifere degli ultimi decenni, gli idrocarburi rappresentano tutt'ora la principale fonte energetica non rinnovabile e per la loro importanza condizionano pesantemente l'economia mondiale in ogni filiera produttiva.

Anche se le riserve sono ancora significative, la formazione degli Idrocarburi è un processo molto complesso e il loro accumulo è avvenuto sempre in particolare aree petrolifere come risultato della perfetta integrazione tra fenomeni fisici, chimici e geologici. Alla base di tutto vi è naturalmente la deposizione di sostanza organica, costituita da microorganismi e materiale vegetale, in ambienti marini o deltizi privi di ossigeno. La successiva compattazione associata all'espulsione dell'acqua, al progressivo seppellimento ed aumento di pressione e temperature (120°C-150°C), porta la sostanza organica a trasformarsi ed a generare idrocarburi, in un processo chimico-fisico che può durare anche deci-

ne di milioni di anni. Contemporaneamente alla generazione, gli idrocarburi tendono a migrare verso l'alto o lateralmente a causa della loro bassa densità. Se durante la migrazione trovano delle strutture dove possono accumularsi, danno origine a veri e propri giacimenti. Nel caso in cui invece raggiungano la superficie, si disperdono e non danno origine ad alcun accumulo.

## 2. Brevi cenni storici

Dal punto di vista storico le prime testimonianze dell'uso del petrolio risalgono alla civiltà cinese (3000 anni fa) ma alcuni riferimenti si trovano anche nel Vecchio Testamento (Genesi), fino ad arrivare nel Medioevo, come descritto nel Milione di Marco Polo, dove sono riportate notizie in merito al commercio di idrocarburi nell'area dell'odierno Azerbaigian.

In tempi più recenti, le testimonianze dell'uso degli idrocarburi li abbiamo in Galizia nel XVI secolo, dove l'olio veniva usato come medicinale e per le lampade, in Birmania, dove nel secolo XIX si producevano circa 200.000 barili l'anno e nel Nord America, dove Samuel Kier (commerciante ed inventore canadese), commercializzava il petrolio sia come sostanza medicinale che come combustibile per lampade.

Anche se gli idrocarburi erano già conosciuti dall'uomo, la storia moderna della ricerca e del loro sfruttamento inizia ufficialmente con la metà dell'ottocento, quando il 27 Agosto del 1859 il colonnello Edwin Laurentine Drake, perforò il primo pozzo petrolifero a Titusville (Pennsylvania) (*Fig. 1*).

Il pozzo raggiunse una profondità di circa 25 m, con una produzione giornaliera di circa venti barili di olio.

È sempre in questo periodo che il petrolio, per essere trasportato, veniva messo nei barili di whisky che avevano una capacità di circa 159 litri (42 galloni).

Bisogna aspettare la prima guerra mondiale, però, per registrare un utilizzo massiccio degli idrocarburi, fino a raggiungere un consumo di circa 15 milioni di barili nel 1920.

I principali Paesi produttori nei primi decenni del secolo scorso erano gli USA, il Canada, la Russia, il Messico, l'Australia, la Germania e la Romania.

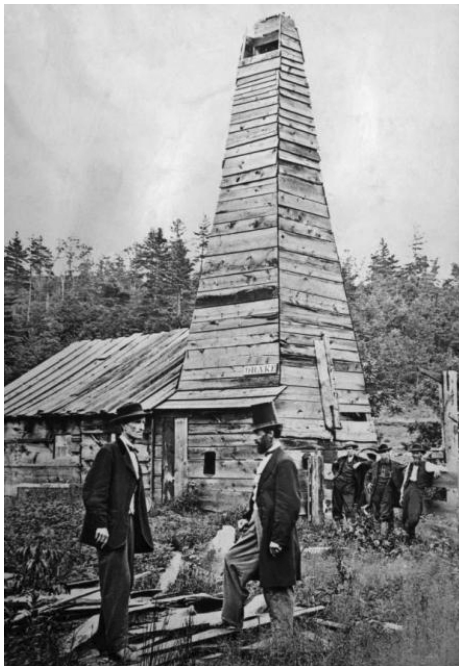


*Fig. 1 – Foto del 1859 relativa al primo pozzo perforato dal Colonnello Edwin Laurentine Drake (a destra).*

Negli anni ‘40 del secolo scorso, si registrò un aumento della produzione grazie ad un secondo gruppo di paesi, rappresentato da: Arabia Saudita, Iran, Iraq, Bahrein, Brunei, Ecuador e Venezuela.

Tra gli anni quaranta e settanta del novecento, entrarono sul mercato anche il Kuwait, il Qatar, la Nigeria, la Libia, l’Algeria, l’Angola, il Gabon e la Norvegia.

L’aumento significativo dei paesi produttori è strettamente legato all’utilizzo di metodologie di indagini sempre più sofisticate, come ad esempio la sismica a riflessione, la magnetotellurica, gli studi da satelliti, all’utilizzo di computer sempre più veloci e potenti, allo sviluppo di software dedicati, che hanno consentito la gestione di milioni di informazioni al secondo e allo sviluppo delle tecnologie legate alla perforazione, sfruttamento e trasporto degli idrocarburi.

Ciò ha permesso di allargare la ricerca anche alle aree marine (*offshore*), riuscendo a perforare pozzi a profondità del fondo marino di 3000 m e alle aree artiche.

## 3. Gli idrocarburi

L'obiettivo della ricerca petrolifera è quello di valutare il potenziale petrolifero di una determinata area e quindi di riconoscere nel sottosuolo la presenza di eventuali trappole, dove possono essersi accumulati degli idrocarburi.

A tal proposito, i geologi del petrolio definiscono "*Prospect*" quelle trappole nelle quali la probabilità di fare una scoperta è particolarmente alta, mentre con il termine "*Lead*" definiscono le aree in cui potenzialmente potrebbero esserci degli idrocarburi, ma dove è necessario comunque un supplemento di indagine.

L'accumulo degli idrocarburi in una trappola è il risultato di una perfetta integrazione e della somma di alcune condizioni geologiche.

Più in particolare:

1. presenza di rocce ricche in sostanza organica con percentuale variabile dal 1 al 15%, sottoposte a condizioni di temperatura e di pressioni tali da favorire la generazione di idrocarburi;
2. espulsione degli idrocarburi e loro migrazione;
3. presenza di rocce serbatoio (*reservoir*) caratterizzate da alta porosità e permeabilità dove gli idrocarburi possono accumularsi;
4. esistenza di coperture impermeabili che permettano all'olio accumulato di non disperdersi nelle rocce adiacenti;
5. integrità della roccia serbatoio e della copertura nel tempo, in modo che eventi tettonici deformativi successivi all'accumulo non causino la dispersione degli idrocarburi.

## 4. Le rocce madri

Le rocce madri hanno un ruolo fondamentale nella generazione degli idrocarburi in quanto contengono quella sostanza organica che sottoposta a determinate condizioni di temperatura e pressione può dare origine a gas e petrolio.

Le rocce madri (o *source rock*) sono rappresentate in genere da rocce silicoclastiche a grana fine (argilliti) o carbonatiche, caratterizzate da un alto contenuto in sostanza organica variabile dal 1 al 15%, valore espresso dal TOC (*Total Organic Carbon*).

La deposizione di queste rocce avviene in un ambiente marino o lacustre (*Fig. 2*), caratterizzato da bassa energia e da scarso contenuto

di ossigeno, in condizioni quindi in cui la materia organica può essere conservata (condizioni anaerobiche).

L'assoluta mancanza di ossigeno impedisce infatti i processi di ossidazione chimica e quindi la rapida decomposizione della materia organica.

In alcuni casi i batteri presenti negli ambienti anaerobi, durante la fase di attacco della sostanza organica, producono solfuro di idrogeno ($H_2S$) come per esempio nelle rocce madri carbonatiche, dove questo processo è molto più accentuato.

Gli oli che si ottengono da queste rocce madri sono spesso caratterizzati da un alto tenore in solfuri.

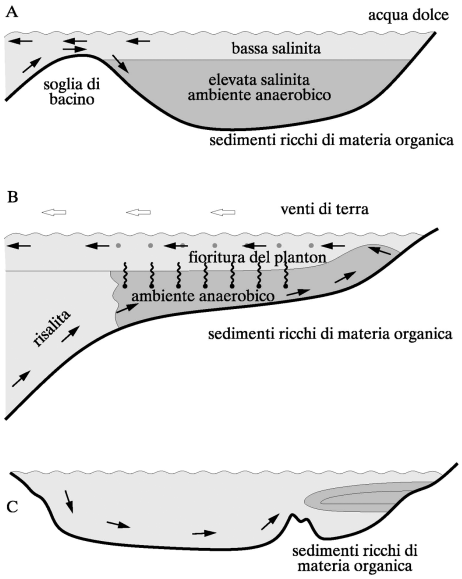



*Fig. 2 – Schema semplificato dell'ambiente di sedimentazione della sostanza organica, in un ambiente a scarsa ossigenazione che darà origine alle source rock. (Demaison G.J., Moore G.T., 1980, modificato).*

## 5. La sostanza organica

La formazione degli idrocarburi è strettamente collegata alla disponibilità di atomi di carbonio, i quali devono essere "preservati" dall'azione dell'ossigeno in quanto ne causerebbe la trasformazione in ossidi di carbonio e altri composti organici.

I principali produttori di carbonio organico possono essere sia organismi di origine animale e vegetale, quali il plancton e il fitoplancton (diatomee, dinoflagellati, nano plancton), sia parti cellulari delle alghe, lipidi, membrane, cuticole, spore e pollini.

Il contributo degli organismi più grandi, come i pesci e gli animali terrestri è trascurabile, mentre le piante ad alto fusto, che sono più resistenti alla degradazione atmosferica e quindi hanno più tempo a disposizione per trovare un ambiente capace di preservarle, in genere danno vita a depositi di carbone.

La trasformazione della sostanza organica, in *kerogene* e poi in idrocarburi avviene grazie al progressivo seppellimento e al contestuale aumento della temperatura e della pressione, processo che può durare da qualche decina a un centinaio di milioni di anni.

Negli ultimi decenni la geochimica ha permesso di caratterizzate meglio il kerogene (*Tab. 1*), attraverso una determinazione del rapporto del contenuto degli atomi di idrogeno (H), carbonio (C) e ossigeno (O). Sulla base di queste analisi è stato possibile distinguere 5 diversi tipi (*Tab. 1*):

- il kerogene di tipo I è costituito in gran parte da sostanza organica amorfa, cyanobatteri, alghe e parti di piante terrestri. Ha un rapporto H/C >1,4 e un rapporto O/C <0,15 L'ambiente di deposizione è tipicamente di tipo lacustre o transizionale (delta fluviali). Da questo kerogene si genera solitamente dell'olio;
- il kerogene di tipo II è costituito da sporinite (pollini e spore), cutinite (cuticole di piante terrestri), resine (piante terrestri da animali in decomposizione) e da leptinite (lipidi di piante terrestri e da alghe). Ha un rapporto H/C <1,25 e un rapporto O/C compreso tra 0,03 e 0,18. La tendenza di questo kerogene è quella di produrre olio e una parte significativa di gas;
- il kerogene II-S è uguale al precedente ma con un alto tenore in zolfo;
- il kerogene di tipo III è costituito da piante terrestri, cellulosa, carboidrati che costituiscono la parte rigida delle piante terrestri, lignina, terpeni e fenoli. Ha un rapporto H/C <1 e un rapporto O/C compreso tra 0,03 e 0,3. Generalmente questo kerogene produce carbone o gas;
- il kerogene di tipo IV contiene materia organica in parte decomposta nella forma di idrocarburi aromatici policiclici. Questo kerogene non produce mai idrocarburi.

*Tab. 1*

| Tipo di Kerogene | Indice di idrogeno | Indice di ossigeno | Rapporto H/C | Materia organica | Ambiente deposizionale | Prodotti principali |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 700-1000 | 10-40 | 1,4 | Algale amorfa raramente terrestre | Anossico lacustre raramente marino | Olio |
| II | 350-700 | 20-60 | 1,2-1,4 | Algale amorfa terrestre | Anossico marino | Olio |
| II/III | 200-350 | 40-80 | 1-1,2 | Mista marina terrestre | Transizionale deltizio | Olio/Gas |
| IV | 50-200 | 50-150 | 0,7-1 | Terrestre vitrinite algale alterata | Piattaforma scarpata | Gas |
| V | <50 | 20-200 | 1,4-0,7 | Altamente ossidata rimaneggiata | Altamente ossidata ovunque | Gas secco |

I processi che portano alla trasformazione della sostanza organica in kerogene e poi in idrocarburi sono quindi da mettere in relazione al gradiente di temperatura e di pressione. Più in particolare, a circa 1 km di profondità e ad una temperatura di almeno 50°C, comincia la diagenesi, processo attraverso il quale i sedimenti tendono a litificarsi e a perdere l'acqua contenuta nei pori.

Con il progressivo seppellimento e quindi aumento di temperatura e pressione, si può arrivare ad un vero e proprio metamorfismo di basso grado (6-7 km - T 200°C).

Durante la diagenesi il sedimento e la materia organica, subiscono quindi una compattazione consentendo ai batteri presenti nel terreno di "fermentare" la sostanza organica, producendo anidride carbonica e idrocarburi.

Al termine della diagenesi la sostanza organica è in parte ossidata, in parte riciclata dai microrganismi, in parte è stata fermentata producendo metano ed infine parte si trasforma in kerogene.

A seguito di un ulteriore incremento della temperatura si arriva alla fase di catagenesi dove il kerogene passa allo stato amorfo in cui

sono presenti macromolecole formate principalmente da carbonio ed idrogeno, con una piccola percentuale di ossigeno, zolfo e azoto.

Ad un successivo aumento della temperatura, il *kerogene* continua a trasformarsi eliminando le molecole più leggere e relativamente ricche di O e H, assumendo una struttura più ordinata e stabile.

Nella fase finale della catagenesi il *kerogene* completa la sua maturazione a circa 120°C/150°C e diversi km di profondità con pressioni che possono raggiungere le 1000 atmosfere.

A queste condizioni avviene il *cracking*, indotto dal solo aumento di temperatura.

Durante questa fase il *kerogene* subisce la rottura della macromolecola originale formando molecole di idrocarburo che, essendo molto meno dense della macromolecola di partenza, tenderanno a migrare verso l'alto e ad accumularsi laddove troveranno delle barriere rocciose impermeabili (trappole).

Il *kerogene* rimanente si arricchirà sempre più in carbonio, con un numero sempre minore di atomi suscettibili di rottura.

Il *cracking* inizialmente produce solo petrolio, nelle fasi conclusive, invece, genera gas e condensati (composti leggeri in forma gassosa nel sottosuolo e liquidi alle condizioni ambientali).

La produzione di petrolio avviene entro un determinato intervallo di temperatura: una minima di circa 60°C e ad una profondità di circa 2000-2500 m, in cui inizia la fase di diagenesi al cui termine si genera il *kerogene*, ed una massima tra i 120°C-150°C in cui il kerogene subisce il fenomeno di *cracking*.

Queste sono le due soglie termiche che delimitano la cosiddetta finestra dell'olio, ossia l'intervallo di profondità e temperatura calcolate con un gradiente geotermico medio in cui la roccia madre produce la massima quantità di petrolio.

Alla soglia del metamorfismo (circa 5-6 Km di profondità e temperatura di circa 200°C) il kerogene diventa un residuo carbonioso grafitico. In queste condizioni non esiste alcuna possibilità di generare ulteriore petrolio.

## 6. La migrazione

La migrazione è uno dei processi più importanti che permette agli idrocarburi di muoversi dall'area di generazione (*kitchen*) a

quello di accumulo (*Fig. 3*), ed avviene in seguito al progressivo aumento del carico litostatico che ha come effetto un aumento della pressione e quindi la compattazione delle rocce, con diminuzione della porosità.

In genere le principali rocce madri sono quelle argillose, che per loro composizione, contengono una grande quantità di acqua.

Con il progressivo seppellimento l'acqua e gli idrocarburi contenuti vengono espulsi (si stima che a 2000 m di profondità si possa espellere il 90% di fluidi, con una perdita di volume del 50% circa.

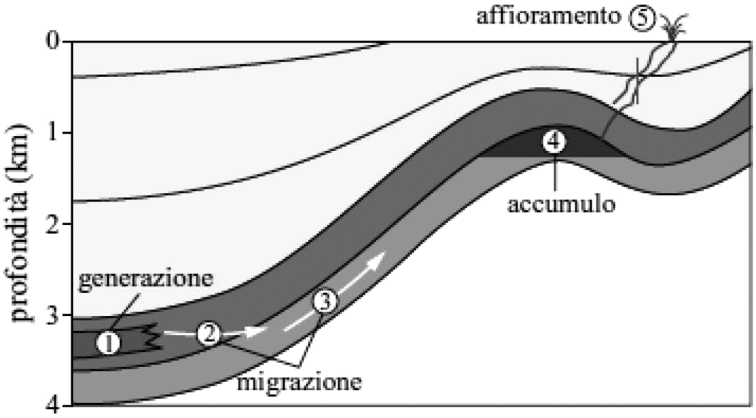



*Fig. 3 – Schema semplificato dei rapporti laterali tra area di generazione degli idrocarburi (1), migrazione laterale (2 e 3) ed accumulo. Occasionalmente, gli idrocarburi possono trovarsi in superficie, come manifestazioni (5). (AA.VV., 2005, modificato).*

L'olio, essendo più leggero, migra o lateralmente o verso l'alto all'interno delle vicine rocce permeabili e secondo le ipotesi più accreditate può avvenire o per spostamento di goccioline di solo olio o di olio ed acqua.

La migrazione può avvenire in tre diversi modi:

- migrazione primaria: all'interno della roccia madre attraverso micro e macrofratture;
- migrazione secondaria: consiste nello spostamento degli idrocarburi nella roccia serbatoio attraverso i pori delle rocce permeabili adiacenti;
- dismigrazione: l'ultimo tipo di migrazione avviene nel caso in cui le

rocce serbatoio e quelle che costituiscono la copertura (*seal*), vengano profondamente deformate da eventi tettonici per cui gli idrocarburi migrano ancora una volta fino a trovare nuovi *reservoir*.

In ogni caso, nel processo di migrazione un ruolo significativo viene svolto dal gas, che favorisce il trasporto dell'olio verso la roccia serbatoio.

Un aspetto di particolare importanza riguarda la distanza di migrazione, come per esempio nel caso del giacimento di Danish North Sea Basin (Mare del Nord), dove gli idrocarburi per migrare dall'area di generazione a quella di accumulo, hanno percorso circa 74 km.

## 7. Reservoir

Gli idrocarburi, subito dopo la generazione, iniziano il processo di migrazione fino a quando non trovano una roccia "serbatoio" in cui si possono accumulare (*Fig. 4*).

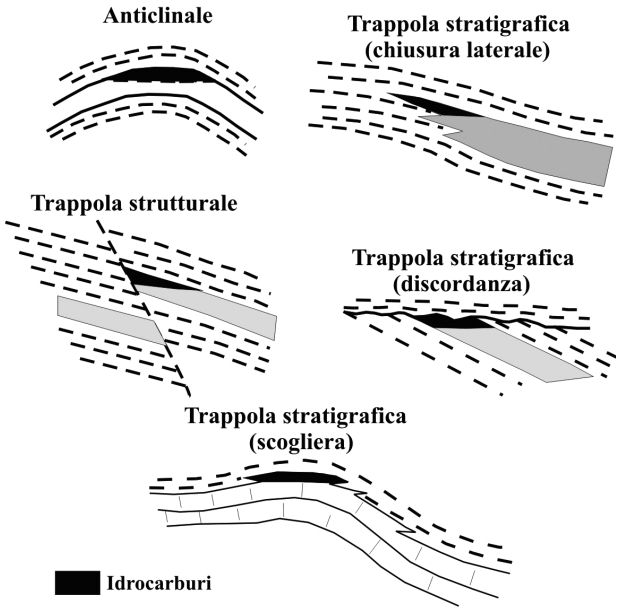



*Fig. 4 – Esempi di tipi di trappole, dove si possono accumulare gli idrocarburi.*

Le caratteristiche che deve avere un *reservoir* (petrofisica), perché possa accumulare idrocarburi, sono strettamente legate alla porosità (percentuale dei pori presenti) ed alla permeabilità (capacità della roccia di farsi attraversare da un fluido), quest'ultima influenzata dalle interconnessioni dei pori e delle fratture.

Quasi la totalità dei *reservoir* sono di origine sedimentaria e quindi di natura detritica (clastica) o costituita da carbonato di calcio (rocce carbonatiche).

Le rocce di origine clastica possono essere incoerenti (es. sabbie) o coerenti (es. arenarie) e provengono ambedue dallo smantellamento di rocce preesistenti.

La granulometria può variare da 0,1 mm (es. argille) ad oltre 2 mm (es. sabbie) ed appare evidente come la porosità della roccia sia fortemente condizionata dalle dimensioni e dalla eterogeneità dei granuli.

Le rocce carbonatiche si generano in diversi ambienti; molto importanti ai fini degli accumuli di idrocarburi sono quelle che derivano dall'azione di organismi costruttori che danno origine a grandi barriere coralline o a vere e proprie scogliere, rappresentando dei *reservoir* ideali, caratterizzati da porosità e permeabilità particolarmente elevate.

In casi particolarmente rari, gli idrocarburi sono stati rinvenuti anche in altri tipi di rocce (magmatiche o metamorfiche) ma a causa delle caratteristiche petrofisiche di queste rocce (bassa porosità e permeabilità) non hanno mai avuto un'importanza economica significativa.

Le zone in cui gli idrocarburi si accumulano vengono definite "trappole" e possono essere classificate in strutturali o stratigrafiche.

Le trappole strutturali sono caratterizzate da una particolare conformazione geometrica della roccia nel sottosuolo (*Fig. 4*).

I *reservoir* infatti, devono avere una forma concava verso il basso ed essere limitati superiormente da una roccia a grana fine di natura argillosa o gessosa, che per le sue caratteristiche petrofisiche costituisca un livello impermeabile al passaggio di ogni tipo di fluido (*seal*).

Il limite inferiore della trappola può essere dato da un livello impermeabile, ma più spesso è caratterizzato dalla presenza di acqua salata (acquifero), secondo una normale stratificazione che dall'alto in basso prevede: gas, condensati, petrolio, acqua.

Il passaggio idrocarburi/acqua è quasi sempre orizzontale è viene definito come tavola acqua/gas o tavola acqua/olio.

Le trappole stratigrafiche (*Fig. 4*) vengono suddivise in primarie, contemporanee al sedimento e secondarie, originatesi dopo la sedimentazione.

Tra gli esempi più significativi del primo gruppo, ricordiamo le scogliere carbonatiche e i canali fluviali e deltizi.

Nel primo caso la roccia biocostruita ha in genere un'alta porosità ed una elevata permeabilità. Spesso, associati a questi *reservoir*, è possibile riconoscere anche la presenza delle rocce madri (*source rock*).

Nel secondo caso, invece, si tratta di più o meno spesse sequenze clastiche deposte all'interno di incisioni sottomarine, provocate da forti correnti fluviali erosive.

Le correnti successive, più deboli, o i cambi di energia delle correnti erosive suddette favoriscono la deposizione all'interno degli stessi canali (es. Delta del Nilo - Egitto) o al loro sbocco sulle piane marine abissali.

Le trappole stratigrafiche secondarie si formano in coincidenza di discordanze (*Fig. 4*) a seguito di eventi tettonici (sollevamenti seguiti da erosioni o mancate deposizioni), successivamente ricoperte da sedimenti più recenti. Un esempio di questo tipo di trappole sono i giacimenti ad olio dell'Algeria Orientale, ubicati in coincidenza della discordanza ercinica, all'interno dei depositi del Trias superiore (es. Illizi basin).

## 8. Rocce di copertura

Le rocce di copertura o "*seal rock*", sono costituite da rocce di origine sedimentaria a grana molto fine, in genere di tipo argillitica, che hanno la proprietà di impedire il passaggio dei fluidi, costituendo una vera e propria barriera invalicabile.

Dal punto di vista della ricerca petrolifera le rocce di copertura devono essere caratterizzate da una permeabilità trascurabile, molto bassa, non superiore a $10^{-4}$ darcy.

Oltre alla bassissima permeabilità, al di sotto delle *seal rock* non deve essere presente un gradiente di pressione particolarmente alto, per non compromettere la tenuta stessa della copertura, inoltre devono avere una elevata plasticità.

Appare evidente che anche lo spessore delle rocce di copertura influenza in modo significativo la tenuta.

Non vi sono regole precise, tanto che in caso di provincie petrolifere poco deformate è sufficiente un "seal" di pochi metri (es. Arabia Saudita) mentre in altre aree si possono raggiungere spessori dell'ordine di diverse centinaia di metri (es. Romania).

È evidente che la migliore efficienza delle rocce di copertura viene raggiunta nel caso in cui abbiano una grande estensione laterale, una composizione litologica molto omogenea ed una plasticità elevata.

Le migliori rocce che rispondono a queste caratteristiche petrofisiche sono le argilliti e le evaporiti che, anche se sottoposte ad elevate sollecitazioni tettoniche, tendono a deformarsi plasticamente senza mai fratturarsi.

## 9. Le analisi del potenziale minerario e del rischio associato

Malgrado i diversi tipi di studio che possono essere condotti in una determinata area, la probabilità di scoperta è sempre molta bassa (circa il 10%) ed è quindi inevitabile che prima di perforare un pozzo si cerchi di tenere conto del rischio associato.

Per questo motivo è prassi comune utilizzare modelli statistico-probabilistici per definire la percentuale di successo in una determinata area.

I parametri utilizzati tengono naturalmente conto della presenza della roccia madre, della porosità, della permeabilità, dalla presenza di una trappola e di una copertura impermeabile e soprattutto delle caratteristiche petrofisiche della roccia serbatoio. Se manca uno solo di questi elementi, la probabilità di fare una scoperta è praticamente nulla. La realtà spesso è molto complessa, in quanto entra in gioco anche l'efficienza di ogni singolo elemento.

## 10. La valutazione dei giacimenti e il calcolo delle riserve

Nel momento in cui viene scoperto un nuovo giacimento di idrocarburi, devono essere eseguiti degli studi in modo da definire la dimensione, il tipo di idrocarburo contenuto (gas od olio), la temperatura, la pressione, la porosità e la permeabilità nella roccia che contiene gli idrocarburi ed anche delle rocce circostanti.

Vengono anche condotti alcuni test che permettono di valutare la capacità produttiva dei *reservoir* al fine di pianificare le modalità e i tempi della produzione.

Un discorso a parte merita il calcolo delle riserve di un potenziale giacimento, in quanto una scoperta di idrocarburi è veramente tale nella misura in cui esistano le condizioni economiche per una messa in produzione e quindi per lo sviluppo.

Solo gli accumuli economicamente producibili possono essere considerati "riserve".

Per valutare i volumi di idrocarburi producibili in una determinata area bisogna calcolare:

- il volume di roccia che contiene gli idrocarburi (*Rock Volume)*;
- il *Net Pay* che rappresenta lo spessore mineralizzato;
- la porosità;
- la saturazione in acqua (Sw);
- il fattore di recupero (RF).

Il limite di questo tipo di valutazione è che spesso i valori di alcuni parametri sono il risultato di una valutazione regionale o statistica, e non del singolo *prospect* in esame.

Spesso, infatti, nel caso della porosità, della saturazione in acqua o della dimensione del giacimento, si utilizzano approcci probabilistici, caratterizzati da un valore minimo, medio e massimo.

L'approccio esplorativo al calcolo dei volumi è quindi di tipo statistico, i parametri suddetti e il tasso di variabilità (min, med, max) vengono inseriti in alcuni software di calcolo dedicati (es. REP – LogCom E&P Ltd), che forniscono una stima degli idrocarburi in posto secondo una curva di distribuzione.

Quando si valuta una determinata area, riveste un ruolo particolarmente significativo capire qual è la percentuale di idrocarburi recuperabili. A tal proposito la geologia e l'ingegneria del petrolio distinguono le riserve in accertate (*proved*), probabili (*probable*) e possibili (*possible*):

1. le riserve accertate sono quelle per le quali si ha una certezza del recupero;
2. le riserve probabili sono quelle che si suppone possano essere recuperate anche se ancora mancano degli studi di giacimento che lo confermino;
3. le riserve possibili sono quelle incerte dal punto di vista tecnico.

Un'ulteriore complessità è data dalla modalità del recupero degli idrocarburi, in quanto può avvenire per:

1. recupero primario, utilizzando la pressione esistente nel giacimento; il tasso di recupero primario si aggira in media sul 20%;
2. recupero secondario, mediante l'estrazione assistita con pressurizzazione artificiale del giacimento, e con l'iniezione di gas inerti o di acqua; il tasso di recupero arriva al 30-35%;
3. recupero terziario, mediante l'estrazione assistita sia con pressurizzazione artificiale del giacimento, sia con riscaldamento del greggio in situ, mediante l'iniezione di vapor d'acqua, oppure utilizzando prodotti chimici fluidificanti; il tasso di recupero giunge in tal caso al 40-45%.

Nel caso degli idrocarburi gassosi contenuti in un *reservoir* sabbioso, la percentuale recuperabile è in media del 70% circa anche se in qualche caso si può raggiungere l'80-90%.

Una volta calcolati i volumi e le riserve, rimane da valutare il potenziale giacimento anche dal punto di vista economico, per esprimere la redditività dell'investimento necessario per sviluppare l'accumulo.

Il risultato finale di quest'analisi è il cosiddetto EMV (*Expected Mentary Value*) che tiene conto delle variabili geologiche, tecniche ed economiche del progetto.

## 11. Idrocarburi non convenzionali

Nel corso degli ultimi decenni, grazie al notevole progresso della tecnologia, la ricerca petrolifera si è indirizzata anche verso quegli idrocarburi definiti non convenzionali.

Secondo recenti stime si ipotizza che le riserve di idrocarburi liquidi sono pari a circa 1.200 miliardi di barili; per quelli gassosi le riserve sarebbero pari a circa 1.224 miliardi di metri cubi.

Gli idrocarburi non convenzionali sono oggi rappresentati dagli oli pesanti, dalle oil sands e dalle *gas shale*.

L'olio pesante è caratterizzato da un alto contenuto in zolfo e azoto e da una bassa mobilità, si riviene in genere in depositi sabbiosi e a profondità modesta.

Il giacimento più rappresentativo è quello di Faja del Orinico in Venezuela che stime recenti hanno valutato avere riserve pari a 1.200 miliardi di barili, pari a quelle di olio convenzionale oggi certificate in tutto il mondo.

Questi idrocarburi non convenzionali sono immersi in sabbie con una porosità media del 30% poste ad una profondità di circa 600m.

Le *Oil Sands* sono sabbie incoerenti e a bassa porosità che contengono olio, uno degli esempi più significativi si trova in Canada, nello stato dell'Alberta, nel giacimento Athabasca che è il più grande al mondo con queste caratteristiche. È costituito da livelli di sabbia spessa circa 60 m, con una profondità variabile da 0 m a 600m e si estende su un'area di circa 144.000 $km^2$ con riserve pari a circa 1.7 trillioni di barili.

Le *shale gas* sono delle rocce scistose a grana molto fine estremamente compatte (argilliti) che contengono idrocarburi gassosi in grande quantità. Per potere produrre questo gas è necessario procedere con la fratturazione della roccia, mediante l'immissione di acqua ad alta pressione.

Le *shale gas* insieme al "*tight gas*" (sabbie compatte) e al "*coalbed methane*" (carbone) rappresentano ormai un'opportunità per molti paesi; ad esempio lo sviluppo e la produzione di questo tipo di gas negli Stati Uniti rappresenta circa il 60% delle riserve *onshore* tecnicamente recuperabili, secondo le stime del Dipartimento dell'Energia.

I giacimenti più importanti di *shale gas* negli Stati Uniti sono il Barnett in Texas, l'Haynesville in Luosiana e Texas, il Fayetteville in Arkansas e il Marcellus in Pennsylvania e in alcuni stati limitrofi.

In particolare, il Marcellus viene considerato il più importante, tra i principali *player* con riserve pari a circa 14.800 miliardi di metri cubi di gas.

Accanto agli oli tradizionali, nel corso delle ricerche petrolifere, sono sempre stati individuati giacimenti di oli pesanti e molto viscosi, che non venivano sempre messi in produzione a causa della mancanza di una tecnologica economicamente adeguata.

Nel corso degli ultimi decenni la percentuale di olio non convenzionale è aumentata in modo evidente, fino a raggiungere il 10% circa della produzione mondiale. Questo consistente aumento è stato possibile grazie all'applicazione di nuove modalità di produzione, come ad esempio il *Cycle Steam Stimulation* (CSS), che consiste nell'immettere nei giacimenti grandi quantità di vapore in modo ciclico, con risultati significativi, grazie anche allo sviluppo della tecnologia per la perforazione di pozzi orizzontali.

Un'altra tecnologia applicata di recente è la *Cold Heavy Oil*

*Production with Sand* (CHOPS) che consente di produrre olio a viscosità non molto alta senza l'utilizzo di fluidi ad alte temperature, od ancora con la metodologia S*team Assisted Gravity Drainage* (SAGD) che consiste nel favorire un drenaggio dell'olio per gravità grazie all'uso del vapore.

## 12. Acquisizione di un titolo minerario e tipologia di contratti

Per potere operare in una determinata area è necessario acquisire un "titolo minerario" il quale viene identificato geograficamente da un sistema di coordinate.

La titolarità può essere ottenuta in tre diversi modi ed in particolare per:

1. partecipazione ad una gara internazionale (*bid round*) in cui ogni compagnia presenta una proposta e lo stato seleziona quella che garantisce il miglior investimento;
2. accordo con un'altra compagnia petrolifera che detiene le operazioni in quel blocco (*farm out*);
3. trattativa diretta con uno Stato;
4. mediante la presentazione di un'apposita Istanza di Permesso (Italia).

Il primo tipo di possibilità, attraverso gara internazionale, è molto diffuso ma può presentare degli aspetti problematici legati alla frequenza, qualità, disponibilità di aree.

La politica del *farm-out* (cessione di una parte o della totalità di una quota di un titolo minerario) è legata alla necessità di alcune compagnie di ridurre la loro esposizione finanziaria verso un singolo permesso di ricerca.

L'opzione più economica è rappresentata dalla trattativa diretta con un governo, questo consente ad una compagnia di investigare una determinata area senza nessun tipo di obbligo e di spesa.

È evidente l'impegno di consegnare allo Stato copia di tutti i lavori effettuati in modo anche da opzionare eventuali aree di interesse.

L'acquisizione di un permesso esplorativo prevede, in genere, una vigenza articolata in tre fasi distinte.

Nel primo periodo, che ha una durata in genere di 4 o 5 anni, la

compagnia ha l'obbligo del rispetto degli impegni presi, che normalmente consistono nell'acquisizione di sismica a riflessione 2D o 3D e di un pozzo esplorativo.

Il passaggio al periodo successivo comporta una riduzione dell'area originaria del Permesso di ricerca di una percentuale del 25-30% (*Relinquishment*).

I due periodi successivi non sono obbligatori ma sono legati ai risultati della prima fase e se una compagnia petrolifera decide di accedervi, deve assumersi altri obblighi che comportano ulteriori impegni finanziari.

In generale, durante il periodo di ricerca, le compagnie devono eseguire degli studi geologici e geofisici per verificare la presenza o meno di tutti quegli elementi che consentono di valutare il potenziale petrolifero dell'area in esame.

La perforazione di uno o più pozzi esplorativi permette di verificare o meno la presenza di un giacimento e quindi delle potenziali riserve presenti.

Nel caso di una scoperta si passa poi allo sviluppo del giacimento, con la perforazione di altri pozzi e con la realizzazione delle infrastrutture necessarie per la produzione e il trasferimento (*pipeline*) verso i siti di trattamento.

Appare quanto mai ovvio che i rapporti tra compagnia petrolifera e un Paese, in riferimento alle attività esplorative e, in caso di successo, di produzione, devono essere regolate da differenti tipi di contratti, ed in particolare:

*Royalty* e tasse (*Concession Agreement*): vengono versate allo Stato royalty in percentuale sulla quantità di idrocarburi prodotti (es 8-10%) e pagate le tasse sul reddito;

*Production Sharing Agreement*: la Compagnia assume i rischi della ricerca ed i costi e gli investimenti di sviluppo vengono recuperati, in caso di produzione, per una certa percentuale (oil cost, es 40%). La produzione rimanente viene divisa tra Compagnia e Società di Stato secondo percentuali variabili in funzione della produzione (*profit split*) (es 70/30 fino a 85/15). In questi tipi di contratti vengono normalmente riconosciuti bonus di produzione;

Contratti di *buy-back*: la Compagnia opera come Società di servizio ed in caso di successo viene remunerata per i costi e gli investimenti sostenuti con una quota di produzione fino ad ottenere una redditività predefinita.

## 13. I COSTI DELL'ESPLORAZIONE PETROLIFERA

La valutazione dei costi per la sola fase esplorativa non è così semplice come possa sembrare, anche perché sono parametri estremamente variabili e dipendono dal paese in cui si opera, dall'ubicazione del permesso di ricerca in mare (*offshore*) o in terra (*onshore*), dalla topografia del terreno, dalla disponibilità dell'attrezzatura nell'aree limitrofe e dalla profondità dell'obiettivo da raggiungere.

L'impatto maggiore sui costi è dato dagli studi geofisici ed in particolare dall'acquisizione sismica e dalla perforazione dei pozzi esplorativi (*Fig. 5*).

Per quanto riguarda l'acquisizione sismica, il costo cambia in funzione non solo del tipo (2D o 3D), ma anche della conformazione topografica (collina o pianura) e dell'ambiente (marino o terrestre).

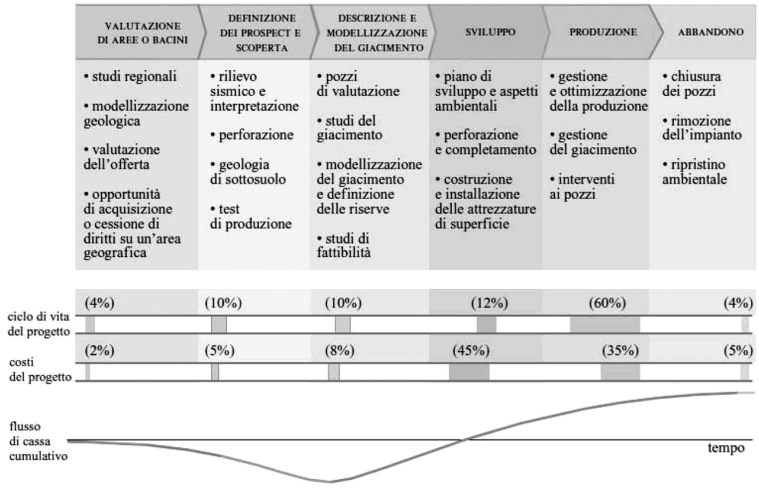



*Fig. 5 – Schema semplificato delle diverse fasi della ricerca petrolifera. (Edison, 2001).*

Per fare un esempio, in Italia l'acquisizione sismica 2D in mare ha un costo medio di circa 20.000 $//km, all'estero (bacino Mediterraneo) di circa 25.000 $//km. L'acquisizione di sismica 3D può costare anche 45.000$ kmq.

L'acquisizione in terra dipende naturalmente dalla topografia, in pianura il costo di acquisizione è di circa 7.000 $//km, in un ambiente collinare o montuoso può raggiungere anche i 20.000 $//km.

È quanto meno ovvio che l'acquisizione 3D abbia costi di acquisizione molto più alti, arrivando anche a 15.000 $//kmq e 20.000 $//kmq in terra.

Anche i costi relativi alla perforazione dei pozzi dipende da molti fattori, tra i quali l'ubicazione (*onshore* o *offshore*) e il Paese dove si opera.

La perforazione di un pozzo esplorativo nel deserto egiziano con un obiettivo a circa 3500 m di profondità costa circa 1,5 milioni di dollari, un pozzo in Algeria e con caratteristiche geologiche molto simili, può costare anche 15 milioni di dollari.

Se il pozzo è ubicato in mare (offshore), l'utilizzo di una piattaforma (*semisub*) costa mediamente 500.000$/giorno, mentre una nave attrezzata per la perforazione (*drillship*) arriva fino ad 1 milione $/giorno. Per quanto riguarda invece i *jack-up* i costi attuali sono dell'ordine dei 70.000$/giorno.

## 14. Le riserve di olio

Trattare questo argomento richiede necessariamente l'utilizzo di informazioni attendibili che tengano anche conto delle certificazioni internazionali che vengono rilasciate alle compagnie petrolifere, da apposite società internazionali di valutazione.

Uno degli *annual report* più diffusi ed utilizzati, è quello redatto dalla *British Petroleum* (BP) e pubblicato ogni anno (*BP Statistical Review of World Energy*, June 2011) e che si riferisce alle informazione relative al 2010.

Per quanto riguarda le riserve di petrolio alla fine del 2010, risultavano certificate circa 1.333,1 miliardi di barili, con un incremento negli ultimi 30 anni di circa il 32% (*Fig. 6*).

In questo contesto è da rilevare che le riserve maggiori sono localizzare in Arabia Saudita (264,6 Miliardi di barili), in Iran 137,6, in Iraq 115 e in Kuwait 101. In Africa le riserve maggiori sono in Libia (44 miliardi di barili), in Nigeria (37,2), in Angola (13,5) e in Algeria (12,2). Nel continente americano abbiamo il Venezuela con 172,3 miliardi di barili e il Brasile con 12,9. Per quanto concerne l'Italia, sono state accertate riserve per 1 miliardo di barili di petrolio.

I paesi produttori che hanno registrato una riduzione nelle riserve sono il Messico e gli USA.

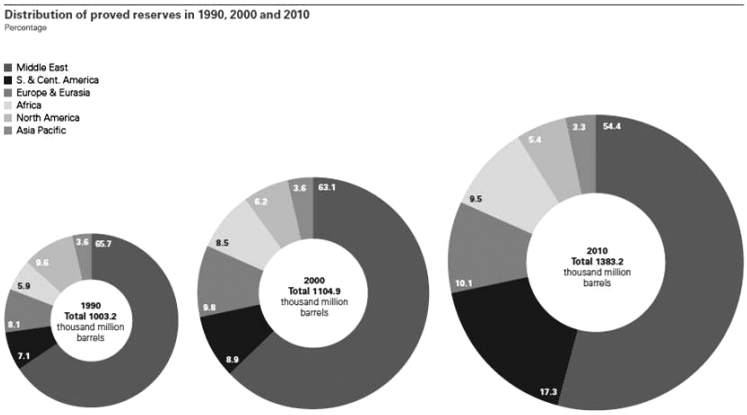



*Fig. 6 – Distribuzione delle riserve dell'olio nel 1990, 2000 e 2010 (valore espresso in percentuale). (British Petroleum, 2011, modificato).*

## 15. Le riserve di gas

Le riserve di Gas nel mondo ammontano nel 2010 a circa 187.490 miliardi di metri cubi con un incremento rispetto al 1989 di circa il 50% (*Fig. 7*).

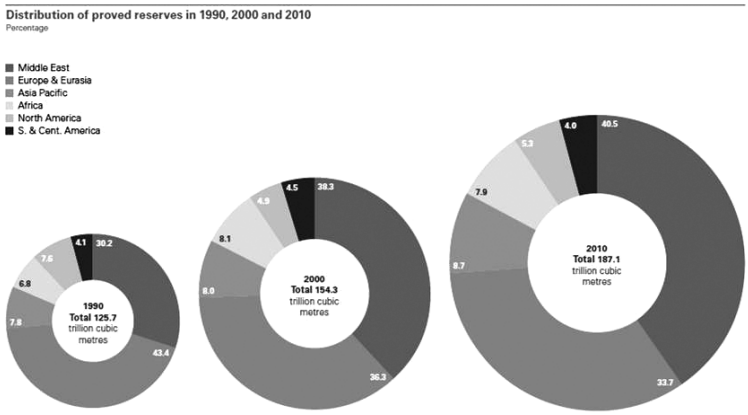



*Fig. 7 – Distribuzione delle riserve del gas nel 1990, 2000 e 2010 (valore espresso in percentuale). (British Petroleum, 2011, modificato).*

La maggior parte delle riserve sono localizzate nel medio-oriente (40,8%) e nell'Europa centro-orientale (33,7%).

I paesi con le riserve più importanti sono rappresentati dalla Russia (44 trilioni metri cubi), l'Iran (29,6) e il Qatar (25,3).

## 16. I CONSUMI

La recessione economica ha influito sulla riduzione dei consumi di idrocarburi soprattutto nel 2009 con una percentuale di circa 1,1%, che si è tradotta anche con una diminuizione di $CO_2$ immessa nell'atmosfera, pari ai livelli del 1998. Nel 2010 invece si è registrata una lieve ripresa, soprattutto nell'estremo oriente (*Fig. 8*).

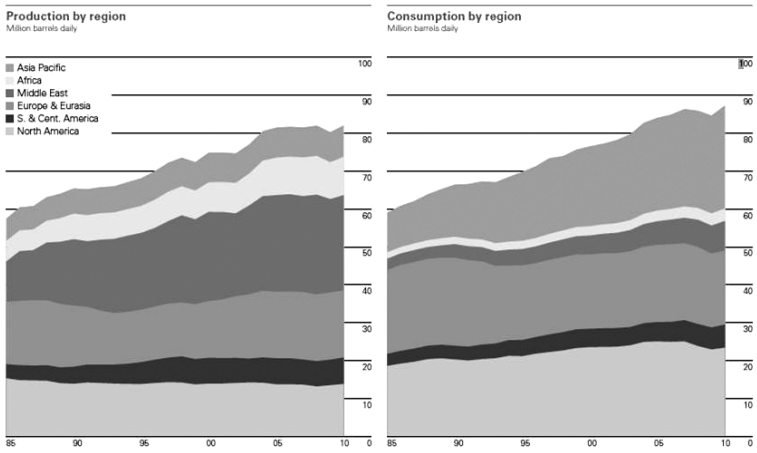



*Fig. 8 – Il primo grafico indica la produzione/giorno di olio suddivisa per regione tra il 1986 e il 2010; il secondo grafico indica il consumo/giorno, sempre per lo stesso periodo di tempo. (British Petroleum, 2011, modificato).*

Il consumo di olio negli ultimi 20 anni, è aumentato progressivamente da circa 60 milioni di barili/giorno del 1984, a circa 83 milioni barili/giorno del 2009, raggiungendo gli 87 milioni barili/giorno nel 2010.

La riduzione dei consumi nel 2009 pari a circa 1,2 milioni di barili (-1,7%) è da riferire alla recente crisi economica, con un calo dei consumi in alcuni paesi anche del 10% (Giappone, Irlanda e Bielorussia). A livello continentale, la riduzione dei consumi più marcata si è avuta

in America Settentrionale (-4,7%), in Europa (-4,2%) e Medio Oriente (-3,8%).

Con il 2010, la lieve ripresa economica ha comportato un aumento consistente dei consumi in Cina (+10%), a Singapore (+11%), in Vietnam (+10%) e in Qatar (+18%).

Per quanto riguarda il consumo di gas (*Fig. 9*) durante il 2009 sono stati utilizzati circa 2950,2 miliardi di metri cubi, con una riduzione dei consumi rispetto all'anno precedente di circa il 2,1%. Questo calo si è registrato in tutti i continenti con percentuale diversa, ma in modo più marcato in Europa (-6,8%), in Medio Oriente (-4,4%), in America Meridionale (-4,2%), nell'Asia del Pacifico (-3,4%) e nel Nord America (-1,2%).

Anche per il gas nel 2010 si registra un aumento dei consumi con circa 3169 miliardi di metri cubi, con un incremento percentuale rispetto al 2009 pari al 7,4%.

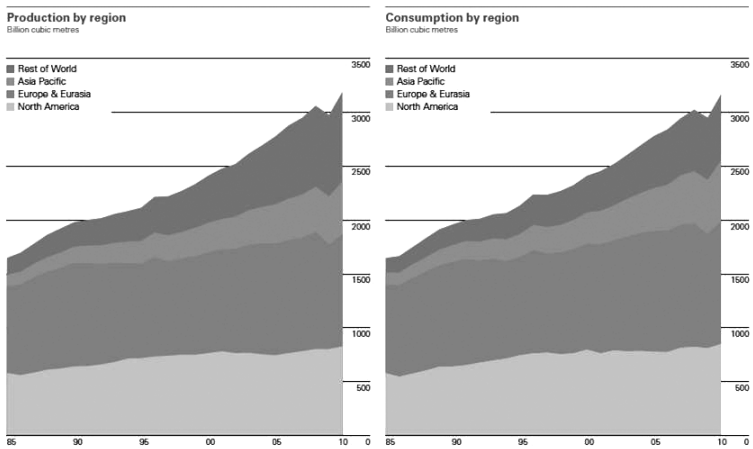



*Fig. 9 – Il primo grafico indica la produzione/giorno di gas divisa per regione tra il 1986 e il 2010; il secondo grafico indica il consumo/giorno, sempre per lo stesso periodo di tempo. (British Petroleum, 2011, modificato).*

## 17. L'evoluzione del prezzo del petrolio

La ricerca petrolifera fin dagli albori, è sempre stata interessata da un andamento ciclico e allo stesso modo, anche il petrolio è stato soggetto a forti oscillazioni del prezzo (*Fig. 10*). Nel secolo XIX con l'inizio della

prima fase esplorativa (1861) il costo del petrolio era molto alto, pari a quasi 8$ al barile. I valori sono rimasti relativamente alti fino al 1880 circa quando l'Unione Sovietica ha messo in produzione i primi campi. La prima vera e propria riduzione del prezzo del greggio coincide con la crisi economica del 1929, con il prezzo che raggiunge i 10$ al barile.

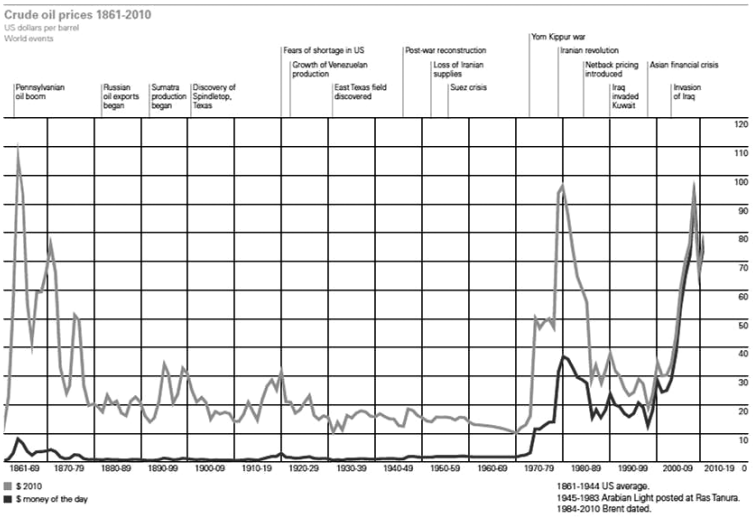



*Fig. 10 - Il grafico indica il costo del petrolio tra il 1861 e il 2009. È possibile osservare due curve, la curva chiara è riferita al costo attualizzato del barile, quella più scura al valore reale della vendita nell'anno in questione. (British Petroleum, 2011, modificato).*

Tra il 1930 e il 1969, il valore del barile oscilla sempre tra i 10$ e i 20$ e solo con la Guerra del Kippur e la Rivoluzione Iraniana, si registra un consistente aumento del prezzo, fino a raggiungere nel 1980, i 38$ al barile.

Successivamente a questi eventi, la prima invasione del Kuwait e la crisi asiatica del 2000, hanno prodotto un'ulteriore oscillazione, fino a toccare nel 1999, i 35$ al barile.

La seconda invasione dell'Iraq ha prodotto un ulteriore aumento del costo del petrolio, fino a raggiungere il prezzo di oltre 90$. Con l'inizio del 2009 il prezzo del barile era pari a 40$ per poi raggiungere i 70$ nella metà di novembre dello stesso anno. Con il 2010, il prezzo si è in qualche modo stabilizzato sui 115-120 $ al barile.

## 18. Gli idrocarburi e gli scenari futuri

Quanto dureranno ancora gli idrocarburi nessuno può affermarlo con certezza. Possiamo certamente ammettere che le riserve accertate e certificate al 2010 sono pari a 1.383 miliardi di barili per il petrolio. Il consumo giornaliero nel mondo è pari a circa 87 milioni di barili, pari a circa 32 miliardi di barili in un anno.

Per quanto riguarda il gas, le riserve accertate sono pari a 187 trilioni di metri cubi e nel 2010 sono stati consumati circa 3170 miliardi di metri cubi.

Se non vi fossero ulteriori scoperte e tenendo conto delle riserve e dei consumi si avrebbero idrocarburi sufficienti per circa 60 anni. È tuttavia importante rilevare che in queste valutazioni non rientrano gli idrocarburi non convenzionali, che non vengono ancora adeguatamente sfruttati sia per gli alti costi che per il forte impatto ambientale.

Per fare alcuni esempi, nel giacimento *oil sands* di Athabasca (Canada) sono stati stimate riserve pari a circa 178 miliardi di barili, estraibili senza l'ausilio di tecnologie speciali od ancora il giacimento *oil sands* di Orinoco (Venezuela), dove sono stati stimate riserve recuperabili pari a 513 miliardi di barili.

La stessa valutazione deve essere fatta anche per gli idrocarburi gassosi non convenzionali, dove sulla base di una stima approssimativa, si ipotizzano riserve potenziali pari a 180.000 miliardi di metri cubi.

Rimane certamente l'incertezza legata alle riserve reali certificate e all'autonomia che l'intero sistema produttivo mondiale può avere fino all'esaurimento completo degli idrocarburi.

A tal proposito, nel 1956, un geofisico americano della Shell che lavorava in Texas (Marion King Hubbert), ha cercato di valutare la durata degli idrocarburi tenendo conto della produzione annuale e delle riserve di idrocarburi sia convenzionali che non, in modo da prevedere quando si sarebbe giunti al picco di produzione, oltre il quale gli idrocarburi vanno in esaurimento. Sulla base di questa ipotesi (curva di Hubbert), il picco è stato raggiunto proprio in questi anni, per cui le prossime scoperte non saranno più sufficienti a rimpiazzare gli idrocarburi consumati.

## BIBLIOGRAFIA DI RIFERIMENTO


AA.VV. *Enciclopedia degli Idrocarburi*, Istituto dell'Enciclopedia Italiana Treccani, (2005).

P.A. Allen & J.R. Allen, *Basin analysis. Principles and applications*. Oxford, Blackwell, (1990).

D.R. Baker, *Organic geochemistry of Cherokee Group in southeastern Kansas and northeastern Oklahoma*, American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 46 (1962), 1621-1642.

R.A. Baker, H.M. Gehman, W.R. James, D.A. Whit, *Geological field number and size assessments of oil and gas plays*, American Association of Petroleum Geologists. Bulletin, 68 (1984), 426-437.

A.W. Bally, R. Catalano, J. Oldow, *Elementi di tettonica regionale. Evoluzione dei bacini sedimentari e delle catene montuose*, Bologna, Pitagora (1985).

Z. Berger, *Satellite hydrocarbon exploration. Interpretation and integration techniques*, Berlin-New York, Springer (1994).

T. Bernhardsen, *Geographic Information Systems. An introductio*n, Chichester, John Wiley (2002).

K.K. Bissada, L.W. Elrod, C.R. Robison, L.M. Darnell, H.M. Szymczyk and J.L. Trostle, *Geochemical inversion. A modern approach to inferring source-rock identity from characteristics of accumulated oil and gas*, Energy Exploration and Exploitation, 11 (1993), 295-328.

P. Blanc, J.Connan, *Crude oils in reservoirs. The factors influencing their composition*, in: Bordenave M.L. (edited by) Applied petroleum geochemistry, Paris, Technip (1993), 149-174.

J.M. Bourdaire, R.J. Byramjee & R. Pattinson, *Reserve assessment under uncertainty. A new approach,* Oil & Gas Journal, June, 135-140 (1985).

M.L. Bordenave, J. Espitaliè, P. Leplate and J.L. Oudin, *Screening techniques for source rock evaluation*, in: Bordenave M.L. (edited by) Applied petroleum geochemistry, Paris, Technip (1993), 217-278.

British Petroleum, *Statistical review of world energy: full report. What's inside?* (2011).

L. Cagniard, *Basic theory of the magnetotelluric method of geophysical prospecting*, Geophysics, 18 (1953), 605-635.

J.D. Campbell, *Analysis and Management of Petroleum Investments: Risk, Taxes, and Time*, 2nd Ed., CPS Publishing, Norman, OK (1991).

J. Connan, *Molecular geochemistry in oil exploration,* in: Bordenave M.L. (edited by) Applied petroleum geochemistry, Paris, Technip (1993), 175-206.

J.P. Castagna, M.M. Backus (editors), *Offset-dependent reflectivity. Theory and practice of AVO analysis*, Tulsa (OK), Society of Exploration Geophysicists (1990).

J.L. Clayton, P.J. Swetland *Subaerial weathering of sedimentary organic matter,* Geochimica et Cosmochimica Acta, 42 (1978), 305-312.

J. Connan, A.M. Cassou, *Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 44 (1980), 1-23.

E.C. Capen, *The difficulty of assessing uncertainty*,Journal of Petroleum Technology, 28 (1976), 843-850.

E.C. Capen, *Dealing with exploration uncertainties*, in: Steinmetz R. (edited by) *The business of petroleum exploration*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, 29-61 (1992).

F.E. Cotton, *Investment indicators for profitability analysis must reflect recent economic development*, Gas Journal», October (1983).

G.J. Demaison, G.T. Moore, *Anoxic environments and oil source bed genesis*, American Association of Petroleum, Geologists. Bulletin», 64 (1980), 1179-1209.

W.G. Dow, D.I. O'Connor, *Kerogen maturity and type by reflected light microscopy applied to petroleum exploration*, in: Staplin F.L. et al., How to assess maturation and paleotemperatures, Tulsa (OK), Society of Economic Paleontologists and Mineralogists (1982), 133-157.

S.A. Drury, *Image interpretation in geology*, London, Allen & Unwin (1987).

A.E. Dunstan, B.T. Brooks, *The science of petroleum. A comprehensive treatise of the principles and practice of the production, refining, transport and distribution of mineral oil*, London, Oxford University Press (1938).

Eni, *Enciclopedia del petrolio e del gas naturale*, Roma, Colombo, 8v (2007).

W.A. England, A.S. Mackenzie, D.M. Mann, T.M. Quigley, *The movement and entrapment of petroleum fluids in the subsurface*, Journal of the Geological Society, 144 (1987), 327-347.

D.J. Forman, A.L. Hinde, *Improved statistical method for assessment of undiscovered petroleum resources*, American Association of Petroleum Geologists. Bulletin, 69 (1985), 106-118.

D.J. Forman, A.L. Hinde, *Examination of the creaming methods of assessment applied to the Gippsland basin, offshore Australia*, in: Rice D.D. (edited by) Oil and gas assessment. Methods and applications, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, 101-110 (1986).

N.H. Foster, E.A. Beaumont (edited by), *Remote sensing*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists (1992).

T.C. Frick, R.W. Taylor, *Petroleum production handbook*, New York, McGraw-Hill, 2v (1962).

R.A. Gallun, J.W. Stevenson, *Fundamentals of oil and gas accounting*, Tulsa (OK), PennWell (1986).

J.B. Gustavson, D.J. Murphy, *Risk analysis in hydrocarbon appraisal*, in: Proceedings of the Society of Petroleum Engineers hydrocarbon economics and evaluation (1989).

B. Horsfield *Practical criteria for classifying kerogens. Some observations from pyrolysis-gas chromatography*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 53 (1990), 891-901.

J.M. Hunt, *Petroleum geochemistry and geology*, New York, W.H. Freeman (1996).

R.W. Jones, *Comparison of carbonate and shale source rocks*, in: J. Palacas (edited by) Petroleum geochemistry and source rock potential of carbonate rocks, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists (1984), 163-180.

S.D. Killops, V.J. Killops, *An introduction to organic geochemistry*, New York, John Wiley (1993).

H.D. Klemme, *Field size distribution related to basin characteristics*, Oil & Gas Journal, December, 168-176 (1983).

H.D. Klemme, *Giant oil fields related to their geological setting. A possible guide to exploration*, Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 23 (1975), 30-66.

C.R. Landis, J.R. Castaño, *Maturation and bulk chemical properties of a suite of solid hydrocarbons*, Organic Geochemistry, 22 (1995), 137-149.

A.I. Levorsen, *Geology of petroleum, San Francisco* (CA) - London, W.H. Freeman (1967).

D. Leythaeuser, H.S. Poelchau, *Expulsion of petroleum from Type III kerogen source rocks in gaseous solution. Modelling of solubility fractionation*, in: England W.A., Fleet A.J. (edited by) Petroleum migration, London, Geological Society Special Publication, 59 (1991), 33-46.

L.B. Magoon, W.G. Dow, *The petroleum system*, in: Magoon L.B., Dow W.G. (edited by) The petroleum system. From source to trap, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists (1994), 3-24.

F.D. Mango *The origin of light hydrocarbons in petroleum. A kinetic test of the steady-state catalytic hypothesis*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 54 (1990), 1315-1323.

C.D. Masters, E.D. Attanasi, and D.H. Root, *World petroleum assessment & analysis*, in: Proceedings of the 14th World petroleum congress, Stavanger (Norway), Chichester-New York, John Wiley, 529-541 (1994).

L. Mattavelli, T. Ricchiuto, D. Grignani, M. Schoell, *Geochemistry and habitat of natural gases in Po basin, Northern Italy*, American Association of Petroleum Geologists. Bulletin, 67 (1983), 2239-2254.

D. Maune (edited by), *Digital elevation model technologies and applications*, Bethesda (MD), American Society for Photogrammetry and Remote Sensing (2001).

A.S. McKenzie, T.M. Quigley *Principles of geochemical prospect appraisal*, American Association of Petroleum Geologists. Bulletin, 72 (1988), 300-415.

R.E. Megill, *An introduction to risk analysis*, Tulsa (OK), PennWell (1984).

R.E. Megill, *History of exploration expenditure in the United States*, in: Steinmetz R. (edited by) The business of petroleum exploration, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, 13-20 (1992).

K.E. Peters, J.M. Moldowan *The biomarker guide. Interpreting molecular fossils in*

*petroleum and ancient sediments*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice Hall (1993).

F.J. Pettijohn, *Sedimentary rocks*, New York, Harper & Brothers (1957).

P.R. Rose, *Dealing with risk and uncertainty in exploration. How can we improve?*, American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 71 (1987), 1-16.

Royal Dutch Shell Group of Companies, *The petroleum handbook*, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, Elsevier, (1987).

M. Schoell, *Genetic characterization of natural gases*, American Association of Petroleum Geologists. Bulletin, 67 (1983), 2225-2238.

W.K. Seifert, J.M. Moldowan *Use of biological markers in petroleum exploratio*n, in: Johns R.B. (edited by) Methods in geochemistry and geophysics, Amsterdam-Oxford, Elsevier, v. XXIV (1986), 261-290.

W.K. Seifert, J.M. Moldowan, *Applications of steranes, terpanes, and monoaromatics to the maturation, migration, and source of crude oils*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 42 (1978), 77-95.

R.C. Selley, *Elements of petroleum geology,* San Diego (CA), Academic Press (1998).

R.E. Sheriff, *Encyclopedic dictionary of applied geophysics*, Tulsa (OK), Society of Exploration Geophysicists (2002).

D. Sluijk, M.H. Nederlof, *Worldwide geological experience as a systematic basis for prospect appraisal*, in: Demaison G., Murris R.J. (edited by) Petroleum geochemistry and basin evaluation, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, 15-26 (1984), symposium, Dallas (TX), 9-10 March, SPE.

B.P. Tissot, D.H. Welte, *Petroleum formation and occurrenc*e, Berlin, Springer (1984).

K.F.M. Thompson, *Classification and thermal history of petroleum based on light hydrocarbons*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 47 (1983), 303-316.

D.W. Van Krevelen *Coal. Typology, chemistry, physics, constitution*, Amsterdam, Elsevier (1961).

D.W. Waples, T*he kinetics of in-reservoir oil destruction and gas formation. Constraints from experimental and empirical data, and from thermodynamics*, Organic Geochemistry, 31 (2000), 553-575.

D.W. Waples, T. Machihara *Biomarkers for geologists. A practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists (1991).

D.H. Welte, B. Horsfield, D.R. Baker (editors) *Petroleum and basin evolution*, Berlin, Springer (1997).

P.R. Wolf, B.A. Devitt, *Elements of photogrammetry with applications in GIS*, Boston (MA), McGraw-Hill (2000).

R.D. Woods, *Long-term trends in oil and gas discovery rates in lower 48 states*, American Association of Petroleum Geologists. Bulletin, 69 (1985), 1 321-1326.

Istituto Lombardo (Rend. Scienze) 145, 33-46 (2011)

# SU ALCUNI *MATEMATICI* NEL SECOLO DEI LUMI IN LOMBARDIA

Nota del m.e. GIANNANTONIO SACCHI LANDRIANI (*)

(Adunanza del 3 febbraio 2011)

SUNTO. – La tensione culturale che ha caratterizzato il XVIII Secolo è richiamata in questa nota per sottolineare l'opera ed il carattere di alcuni protagonisti, che svolsero la loro attività in Milano dedicandosi essenzialmente a discipline *matematiche*. Il corsivo allude alla circostanza che il loro campo d'azione spaziò, secondo un costume proprio dei sapienti scientifici di quel tempo, dalla matematica alla fisica, a problemi di ingegneria, alla statica delle costruzioni, alle opere idrauliche, alla meccanica celeste. Milano era, come noto, sede di grandi conquiste sociologiche, giuridiche, economiche e politiche, ad opera soprattutto dei fratelli Pietro ed Alessandro Verri e di Cesare Beccaria, che diedero vita all'*Accademia dei Pugni*, alla rivista *Il caffè,* e animarono la corrispondenza con gli Illuministi di massima fama quali d'Alembert, Voltaire, Diderot. Anche l'architettura fu segnata da ben note ancor oggi opere insigni, come ad esempio il Teatro alla Scala del Piermarini. E non si possono dimenticare lo scultore Antonio Canova (statua di Napoleone in Brera), e il grande fisico Alessandro Volta, che chiudono il secolo. Alcuni *matematici* protagonisti in Lombardia del Secolo dei Lumi, meritano di essere ricordati per l'operosità degna d'ogni riguardo, ma non segnata da grande fama. La citazione della Lombardia è doverosa perché sostegno all'attività scientifica è da attribuirsi all'Università di Pavia, ateneo sede dei personaggi ricordati in questa sede. Si tratta della filantropa cattolica Maria Gaetana Agnesi (Milano 1713-1799), del Gesuita Ruggero Boscovich (Ragusa 1711-Milano 1787), del Barnabita Paolo Frisi (Melegnano 1728-Milano 1784), dell'Abate Lorenzo Mascheroni (Bergamo 1750- Parigi 1800). In questa nota si vogliono tracciare alcuni brevi cenni biografici, peraltro già in parte noti, di questi studiosi. S'intendono altresì sottolineare in bibliografia opere ed autori che in qualche misura, anche indiretta, hanno influito sulla loro attività.

***

(*) Politecnico di Milano.
E-mail: giannantonio.sacchi@polimi.it ; giansacchi.landriani@gmail.com

ABSTRACT. – During the XIX century in Milano took place, expecially thanks to Cesare Beccaria, Pietro and Alessandro Verri, the developement of the so called "civil economy", the crucial discipline of european Enlightenment. In addition, some mathematics, such as M.G. Agnesi, R. Boscovich, P. Frisi and L. Mascheroni, wrote important works spreading the new teories. However their fame among their contemporaries started to die down with the passing of time, also because coevals of J.L. Lagrange, L. Eulero, J. D'Alembert, still considered indisputed masters.

## 1. MARIA GAETANA AGNESI

M. Gaetana Agnesi (*Fig. 1*), primogenita di una facoltosa famiglia, nasce a Milano nel 1713.

Dotata di straordinaria intelligenza, poco più che ventenne parla e scrive correttamente in italiano, tedesco, francese, latino, greco, spagnolo ed ebraico. A partire dal 1737 si dedica a studi di Filosofia e Matematica (Elementi di Euclide, Logica, Metafisica, Fisica generale e sperimentale).



*Fig. 1 – M. Gaetana Agnesi.*

Nel 1738 pubblica una raccolta di 191 tesi, derivate da pubbliche discussioni, dal titolo *Propositiones Philosophicae*, collezione enciclopedica in cui sostiene, tra l'altro, la convinzione che anche le donne debbano essere istruite.

Studia l'opera de l'Hôpital *Traité Analytique des Sections Coniques* e ne scrive un commento che non risulta pubblicato.

Dal 1740 si dedica allo studio dell'Analisi matematica.

Nel 1748 pubblica, sollecitata da Riccati,[1] le *Instituzioni Analitiche ad uso della Gioventù Italiana* (*Fig. 2*), opera dedicata all'Imperatrice Maria Teresa. Seguirono: una edizione francese nel 1775 ed una edizione inglese nel 1801.




*Fig. 2 – Le Instituzioni Analitiche.*

Vengono trattate: la teoria delle equazioni algebriche, elementi di geometria analitica piana, calcolo differenziale, regole di integrazione, equazioni differenziali. Nel trattato viene presentata la versiera, curva cubica razionale di equazione cartesiana $y=a^3/(a^2+x^2)$, simmetrica rispetto all'asse delle *y*, avente come asintoto la retta y=0 e un massimo nel punto *A(0,a)*. L'area compresa tra la curva e l'asse delle *x* è espressa da $S=\pi a^2$ (*Fig. 3*).

[1] Jacopo Riccati (Venezia 1676-Treviso 1754). Si dedicò a problemi di matematica, fisica, idrologia, scienze naturali, storia, filosofia, teologia, pedagogia, architettura, economia. Essenziali i suoi contributi all'analisi matematica soprattutto per l'equazione differenziale $y'=A(x)y^2+B(x)y+C(x)$, all'integrazione della quale si dedicarono Daniele Bernoulli (1700-1782) ed Eulero (1707-1783).

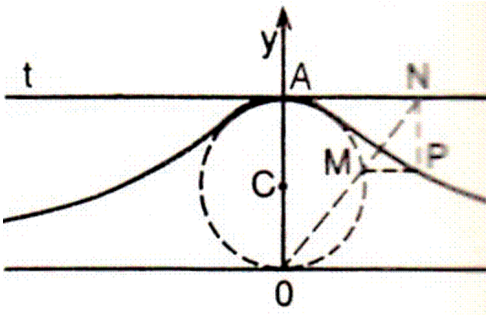



*Fig. 3 – La versiera.*

La versiera viene ordinariamente attribuita a Gaetana Agnesi, anche se alcuni autori la ritengono scoperta dal matematico camaldolese Guido Grandi (1671-1742). L'attribuzione sembra dovuta alla pubblicazione dell'Agnesi nella sua citata opera.

Gaetana Agnesi rifiutò la cattedra offertale dall'Università di Bologna e a soli 34 anni abbandonò l'attività scientifica per dedicarsi completamente ad opere assistenziali.

## 2. Ruggero Giuseppe Boscovich

Il Gesuita Ruggero Boscovich (*Fig. 4*) nasce a Ragusa nel 1711 e trascorre la sua vita, ad eccezione di 10 anni passati in Francia, in Italia, dove muore in Milano nel 1787. La sua attività riguardò diverse discipline, forse in armonia con la diffusa cultura enciclopedica. Nel 1740 ebbe l'incarico di insegnamento delle matematiche al Collegio Romano. Affrontò anche problemi di idrografia ed ingegneria. Ne sono testimonianza i suoi studi sulla statica della Cupola di San Pietro, delle guglie del Duomo di Milano, della Biblioteca di Vienna. Esercitò funzioni di diplomatico papale in Europa dal 1750 al 1753 e Benedetto XIV gli affidò il rifacimento delle Carte dello Stato Pontificio.

Nel 1759 si reca in Francia ed in Inghilterra dove viene nominato membro della Royal Society. Nel 1763 compie un viaggio a Costantinopoli per osservare il passaggio di Venere di fronte al Sole. Pubblica successivamente un trattato di *Filosofia Naturale*. Nello stesso anno 1763 viene nominato professore di Matematiche a Pavia e nel 1764 è invitato a tracciare i piani del nuovo Osservatorio di Brera del

quale curerà la realizzazione. Successivamente assume la direzione dell'Istituto d'Ottica della Marina francese. Nel 1785 pubblica *L'optique et l'astronomie* (*Fig. 5*) e nello stesso anno torna a Milano per dedicarsi all'Osservatorio di Brera.

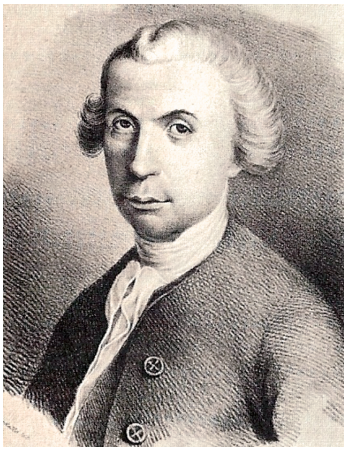


*Fig. 4 – Ruggero Boscovich.*

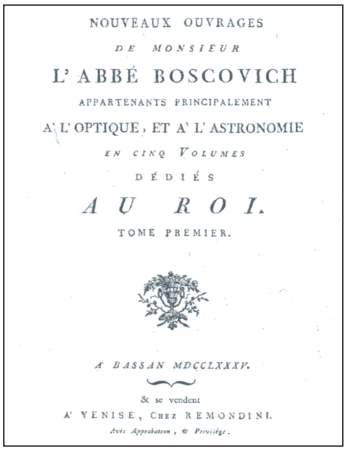

NOUVEAUX OUVRAGES
DE MONSIEUR
L' ABBÉ BOSCOVICH
APPARTENANTS PRINCIPALEMENT
A L' OPTIQUE, ET A L' ASTRONOMIE
EN CINQ VOLUMES
DÉDIÉS
AU ROI.
TOME PREMIER.
A BASSAN MDCCLXXXV.
& se vendent
A VENISE, CHEZ REMONDINI.
Avec Approbation, & Privilège.

*Fig. 5 – Il trattato del 1785.*

Nel 1782 fa parte dei fondatori dell'Accademia dei XL.

Gli si può attribuire il merito d'essere stato in Italia uno dei più fermi sostenitori delle teorie gravitazionali di Newton. Si trattò di un vigoroso divulgatore scientifico; tuttavia si espresse con trattazioni, soprattutto di meccanica celeste, di non facile interpretazione e povere di quella chiarezza che il suo impegno avrebbe probabilmente preteso.

Moltissime (77 sino al 2011) le edizioni nazionali di opere di Boscovich, il che testimonia quanto sia stata preziosa la sua eredità culturale essenzialmente nell'astronomia e nella meccanica del sistema solare.

## 3. Paolo Frisi

La figura del barnabita Paolo Frisi (*Fig. 6*) è stata decisamente apprezzata in ambito internazionale pur avendo a suo carico una produzione scientifica che definiremmo erudita, ma non dotata di particolare originalità. Ha coltivato molteplici argomenti quali la filosofia

matematica, l'idraulica, la meccanica celeste, la geodesia, l'algebra, la geometria analitica, il calcolo differenziale. Probabilmente l'eccessiva ampiezza di orizzonti ha caratterizzato la sua notorietà, la sua fama di grande divulgatore soprattutto di Newton e di Eulero. Nel 1764, a soli 36 anni è stato nominato professore delle Scuole Palatine, collaboratore del *CAFFÈ*, consigliere del primo ministro dell'imperatrice Maria Teresa, Kaunitz. Nel 1766 compie un viaggio in Europa e soggiorna a lungo in Parigi dove stringe rapporti con scienziati e filosofi. Con D'Alembert terrà, negli anni a seguire, un ricco carteggio. Nel 1773 è socio dell'Académie des Sciences di Parigi, dopo essere stato accolto nel 1757 dall'Accademia Imperiale di Pietroburgo e dalla Royal Society di Londra.

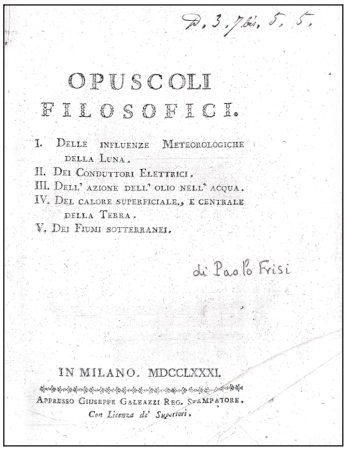
Nel 1758 risulta essere stato chiamato dalle accademie delle scienze di Berlino, di Copenaghen, di Berna, e di aver goduto di una pensione *ad honorem* dall'Imperatrice d'Austria.

Fu consultato in tema di gestione di canali ed altri corsi d'acqua, e fu incaricato di redigere il tracciato del Naviglio Milano-Pavia. Pubblicò nel 1781 gli *Opuscoli filosofici*, trattato il cui sommario (*Fig. 7*) esibisce compiacimento di singolare ampiezza culturale.

La notevole fama in vita non gli valse grande memoria dei posteri.



*Fig. 6 – Paolo Frisi.*



OPUSCOLI
FILOSOFICI.

I. Delle influenze Meteorologiche della Luna.
II. Dei Conduttori Elettrici.
III. Dell' azione dell' olio nell' acqua.
IV. Del calore superficiale, e centrale della Terra.
V. Dei Fiumi sotterranei.

di Paolo Frisi

IN MILANO. MDCCLXXXI.
Appresso Giuseppe Galeazzi Reg. Stampatore.
*Con Licenza de' Superiori.*

*Fig. 7.*

## 4. Lorenzo Mascheroni

Lorenzo Mascheroni (*Fig. 8*) inizia la sua attività come professore di eloquenza e successivamente di filosofia al Collegio Mariano di Bergamo. Dal 1786 al 1797 ricopre la cattedra di Algebra e Geometria all'Università di Pavia.

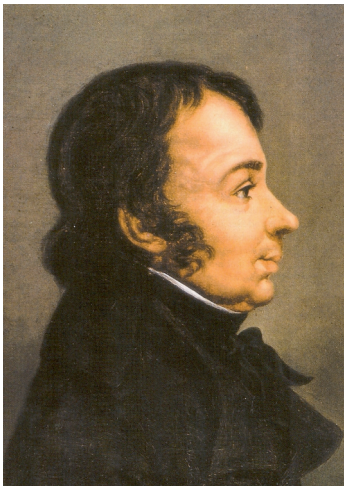


*Fig. 8 – Lorenzo Mascheroni.*

Mascheroni contribuisce validamente all'interpretazione matematica dell'Ingegneria Civile, ed in particolare della statica delle strutture. Ne è testimonianza il trattato *Nuove Ricerche sull'equilibrio delle volte*. Attento studioso dell'opera di Eulero pubblica nel 1790 (allora cattedratico all'Università di Pavia) *Annotationes ad calculum integralem Euleri*. È probabilmente di questo periodo la definizione della cosiddetta *Costante di Mascheroni:*

$$\gamma = \lim_{n\to\infty}\left(\sum_{k=1}^{n}\frac{1}{k} - \ln n\right) \cong 0{,}57721$$

Costante che era stata definita anche da Eulero, per cui molti autori preferiscono citarla come costante di Eulero-Mascheroni. Si tratta di un valore notevole quale $\pi$ ed $e$ base dei logaritmi naturali. Significativo risultato della teoria dei numeri e valido strumento in problemi di fisica matematica.

Nel 1797 pubblica *La geometria del compasso*, opera nella quale mostra come operazioni di geometria possano essere compiute valendosi soltanto del compasso.

Fervente Bonapartista è membro nel 1797 del Governo della Repubblica Cisalpina. Nel 1798 fa parte della commissione Internazionale dei Pesi e delle Misure.

Oltre che matematico, del quale sono mostrati in figura i frontespizi dei già citati trattati (*Figg. 9, 10, 11*) è anche poeta e di lui si ricorda in particolare *Invito a Lesbia Cidonia* del 1793, in cui si illustrano in versi, peraltro non fortunati quanto le opere fisico matematiche, i gabinetti scientifici dell'Università di Pavia.


NUOVE RICERCHE
SULL' EQUILIBRIO
DELLE VOLTE
DELL' ABATE
LORENZO MASCHERONI
*Professore di Filosofia nel Collegio Mariano Acc. Ecc., e corrispondente dell' Accademia di Padova.*
*Quid velit, & possit rerum concordia discors.*
Horat. ad Iccium.
BERGAMO
PER FRANCESCO LOCATELLI
1785.

*Fig. 9.*


ADNOTATIONES
AD
CALCULUM INTEGRALEM
EULERI
*In quibus nonnulla Problemata ab* EULERO *proposita resoluuntur*
AUCTORE
LAURENTIO MASCHERONIO
IN R. ARCHIGYMNASIO TICINENSI MATHESEOS PROF.
ACAD. PATAVINAE AC D. MANTUANAE SOCIO.
TICINI.
EX TYPOGRAPHIA PETRI GALEATII
PRAESID. REI LITTER. PERMITT.
ANNO MDCCXC.

*Fig. 10.*


LA GEOMETRIA
DEL
COMPASSO
DI
LORENZO MASCHERONI.
PAVIA anno V della Repubblica Francese.
*Presso gli Eredi di Pietro Galeazzi*
( 1797 )

*Fig. 11.*

## 5. Considerazioni e congetture

Maria Gaetana Agnesi, Ruggeri Boscovich, Paolo Frisi, Lorenzo Mascheroni furono insigni cittadini e degni uomini di cultura. Alcuni interrogativi sorgono inquadrando le loro personalità nel clima culturale del loro tempo.

Un primo quesito che si offre alla nostra attenzione consiste nella circostanza che si è trattato di quattro religiosi cattolici.

Di Gaetana Agnesi di può dire che fu una sorta di suora laica dedita esclusivamente, dopo i suoi trent'anni, ad opere caritatevoli, in particolare nell'Istituto assistenziale Trivulzi, alla fondazione del quale collaborò e nel quale prese dimora sino al termine della sua vita. Durante il periodo giovanile, di intensa attività matematica, fu vista molto benevolmente dal Vescovo di Bologna, Cardinal Lambertini (assunto al Pontificato col nome di Benedetto XIV), che le propose la cattedra alla Felsinea Università. Cattedra da lei rifiutata.

Di Ruggero Boscovich si può ricordare che fu Gesuita, che si dedicò soprattutto a problemi di astronomia un centinaio d'anni dopo la triste vicenda galileiana e fu attento studioso dell'opera di Newton. Ricevette incarichi in tema di geografia e cartografia nonché di carattere diplomatico dal Papa.

Paolo Frisi fu Barnabita di Sant'Alessandro in Milano ed ebbe corrispondenza fittissima con D'Alembert, Diderot, Voltaire ed in generale con gli ambienti Illuministi del tempo. Visse episodi difficili nei rapporti con il proprio Ordine, non però in tema d'impostazione culturale ma semmai d'osservanza delle regole della Comunità. Ricevette in vita, come abbiamo visto innumerevoli titoli d'onore ed accoglienza da parte di prestigiose Accademie Scientifiche europee.

Quanto a Lorenzo Mascheroni, abate, possiamo osservare che la sua attività di politico e di diplomatico sotto l'egida di Napoleone fu tanto intensa da uguagliare quella di matematico.

Pur essendo vicini come impostazione culturale, e la passione per le scienze esatte lo dimostra, Agnesi, Boscovich, Frisi e Mascheroni non incapparono in richiami delle autorità ecclesiastiche. Il che ci spinge a formulare due semplici congetture.

La prima è che gli ordini ai quali appartenevano erano per antica tradizione depositari di patrimoni culturali ingenti e quindi la possibilità di lavorare e studiare in condizioni di tranquilla riservatezza era assicurata, con la benevola comprensione dei superiori. Non va dimen-

ticato che grande protettore delle scienze fu, come già è stato osservato, Papa Benedetto XIV.

La seconda è che personalità cattoliche, attirate da un'intensa attività culturale, avevano forse trovato nella matematica una disciplina al riparo da eventuali accuse di eresia. Osservazione tuttavia, per quanto riguarda Boscovich, non del tutto calzante, tenuto conto della di lui intensa attività quale astronomo. Disciplina sulla quale non era del tutto svanita l'ombra del Cardinale Bellarmino.

Una ulteriore osservazione può alludere alla circostanza che i loro contemporanei li avevano considerati degni di grande prestigio. Tuttavia la loro fama di *matematici*, si è appannata. I matematici moderni citano talvolta la Versiera di Gaetana Agnesi e la Costante di Mascheroni, la cui originalità deve però essere condivisa rispettivamente con Grandi e con Eulero.

Paolo Frisi è ricordato soprattutto per quanto riguarda la meccanica dei fluidi ed in particolare l'idraulica. L'ampio carteggio con D'Alembert costituisce un insieme di documenti il cui interesse è sostanzialmente prezioso nell'ambiente degli studiosi di storia dell'ingegneria e della meccanica applicata.

Un'ultima considerazione riguarda la presenza durante il XVIII secolo di veri giganti della matematica e della fisica matematica, come Eulero,[2] Lagrange,[3] D'Alembert[4] che lasciarono una traccia tanto

---

[2] Leonhard Eulero (Basilea 1701-Pietroburgo 1783). Allievo di Jean I Bernoulli, nel 1727 è membro dell'Accademia di Pietroburgo, nel 1744 direttore della classe di matematica all'Accademia di Prussia, nel 1766 all'Accademia Russa di Pietroburgo. Cultore di Aritmetica ed Algebra, dal 1736 si dedica ad analisi infinitesimale, geometria, meccanica analitica, astronomia. Successivamente ('36-'55) indaga sulla distinzione tra derivate ordinarie e derivate parziali, sull'integrazione delle equazioni differenziali a coefficienti costanti, e sui fondamenti del calcolo delle variazioni. Nel 1770 ottiene un premio sulla teoria dei moti della luna dall'Académie des Sciences di Parigi.

[3] Giuseppe Luigi Lagrange (Torino 1736-Parigi 1813). Dal 1756 è professore presso la Regia Accademia d' Artiglieria e Genio di Torino, nel 1758 figura tra i fondatori della Privata Società Scientifica, l'attuale Accademia delle Scienze, di Torino. Nel 1766, proposto da Eulero su sollecitazione di D'Alembert, è chiamato a succedere ad Eulero alla Accademia Prussiana, nel 1787 è chiamato all'Académie des Sciences di Parigi. Nel 1793 è nominato presidente della Commissione del Sistema metrico decimale. E nell'anno successivo collabora alla fondazione dell'Ecole Polytechnique, dove (nel '97) è il primo professore di analisi matematica. E' nominato Conte da Napoleone

profonda da essere ancora oggi degna d'indagine scientifica. Studiosi rigorosi e critici di grandi scienziati (quali Galileo (1564-1642), Newton (1642-1727), Leibnitz (1646-1716), Daniele Bernoulli (1700-1782) aggiunsero contributi originali a quelli lasciati dai loro illustri predecessori.

Lasciarono un'ombra tanto estesa da oscurare i pregi di eruditi che pur operarono con intenso ed onesto impegno.[5]

---

Bonaparte ed è sepolto al Panthéon di Parigi. Si era dedicato alla definizione del calcolo delle variazioni, alla teoria delle funzioni, alla meccanica celeste. Opera fondamentale può ritenersi *Mécanique Analytique*, la cui prima edizione è del 1788, contenente espressioni fondamentali dal Principio dei Lavori Virtuali, alla definizione dei *moltiplicatori di Lagrange*, ai capitoli su *les libraisons de la lune* e alla stabilità del sistema solare.

[4] Jean-Baptiste D'Alembert Le Rond (Parigi 1717-1783). Nel 1730 è eletto membro dell'Académie des Sciences di Parigi, e nel 1772 ne diviene Secrétaire Perpétuel. Memorabili i suoi studi sulle Corde vibranti, sulla dinamica dei solidi, sulla formulazione (1773) del cosiddetto Principio di D'Alembert, che consente di interpretare un sistema dinamico con metodi propri della statica. A partire dal 1749 si dedica a problemi di meccanica celeste ed in particolare alla precessione degli equinozi. Sono intensi i carteggi con Lagrange, Eulero, Frisi, Voltaire, Rousseau, Beccaria, Federico II. Il suo alto prestigio deriva anche dalla pubblicazione, con Diderot, a partire dal 1751 de l'Encyclopedie recante il suo Discours Préliminaire des éditeures.

[5] È opportuno ricordare alcuni dei grandi magnati della scienza matematica dell'epoca: Papa Benedetto XIV (1657-1758), Maria Teresa d'Austria (1717-1780), Giuseppe II d'Austria (1741-1790), Federico II il Grande di Prussia (1721-1786), Caterina II di Russia (1729-1796), Luigi XVI di Francia (1754-1793), Napoleone I Bonaparte (1769-1821).

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

M.G. Agnesi, *Propositiones Philosophicae, quas crebris disputationibus domi habitis coram clarissimis viris explicabat extempore, et ab objectis vindicabat*. Milano, 1738.

M.G. Agnesi, *Istituzioni analitiche ad uso della gioventù italiana,* voll. 2, Milano, 1748 **IL**.

M.G. Agnesi, *Analytical Institutions in four books…,*Vol. I, Engl.Transl.

F. Algarotti, *Opere Scelte, Volume Secondo contente: Dialoghi Sopra l'Ottica Neutoniana, Poesie Epistole*, Odi. Potzdam 1752. Ed. Milano, 1823 **IL**.

R.J. Boscoivch, *De motu corporis attracti in centrum immobile viribus, decrescentibus in ratione distantiarum reciproca duplicata in spatii non resistentibus*. Roma, Typis Komarek, 1743. **IL**.

R.J. Boscovich*, De inequalitatibus quas Saturnus et Jupiter sibi mutuo videntur inducere presertim circa tempus conjunctionis*. Roma, 1756 **IL**.

R.J. Boscovich, *Elementorum universae matheseos Tomus I continens: Geometriam Planam, Aritmeticam Vulgarem, Geometriam Solidarum, Trigonometriam Planam, & Sphericam*, Venetiis, 1757 **IL**.

R.J. Boscovich, *Tomus II continens: Algebram Finitam*, Venetiis, 1757 **IL**.

R.J. Boscovich, *Tomus III continens: Sectionum Conicarum Elementa nova quadam methodo concinnata & Dissertatitionem de Transformatione Locorum Geometricorum, ubi de Continuitatis lege, ac de quibusdam Infiniti Mysteriis*. Venetiis, 1757 **IL**.

R.J. Boscovich, *Del porto di Rimini*, Raccolta da Autori Italiani… del moto dell'acque, tomo VII, Bologna, 1823 **IL**.

R.J. Boscovich, *De solis ac lunae defectibus*. Libri V. Venetiis, 1761 **IL**.

R.J. Boscovich, *Theoria philosophiae naturalis redacta ad unicam legem virum in natura existentium,* Venezia, 1763 **IL**.

R.J. Boscovich*, Opera pertinentia ad opticam et astronomicam maxima ex parte nova et omnia huiusque inedita*. Bassani, 1785 **IL**.

M. Bossi e P. Tucci Eds, *Bicentennial commemoration of R.G. Boscovich*, Milano, 1988 **IL**.

J. D'Alembert Le Rond, *Traité de l'equilibre et du movement des fluids*. *Pour server de suite a Traité de dynamique*. Paris, 1744 **IL**.

J. D'Alembert Le Rond*, Recherches sur la précession des équinoxes et sur la mutation de l'axe de la terre dans le système newtonien*, Paris, 1749 **IL**.

J. D'Alembert Le Rond et D.J. Diderot*, Encycolpedie ou Dictionnaire Raisonné des Sciences, Des Arts et Métiers*, Paris, 1751 **IL**.

J. D'Alembert Le Rond, *Recherches sur différens points importants du système du monde*, 3 voll. Paris, 1754-1756 **IL**.

J. D'Alembert Le Rond, *Recherches sur different points importants du système du mond*, Paris, 1754 **IL**.

J. D'Alembert Le Rond, *Traité de Dynamique*, Paris, 1758 **IL**.

J. D'Alembert Le Rond, *Histoire des membres de l'Académie françoise morts depuis 1700 jusqu'au 1771*, Amsterdam, 1787, 5 voll. di 6, **IL**.

L. Eulero, *Mechanica sive motus scientia analytice exposita*, Petropoli, Acad. Scientiarum, 2 voll., 1736 **IL**.

L. Eulero*, Lettres a une princesse d'Alemagne sur divers sujets de physique et de philosophie… avec une introduction et des notes par Emil Saisset*. Paris, 1843 **IL**.

L. Eulero*, Methodus inveniendi lineas curvas maxima minive proprietate gaudentes, sive solutio problematis isoperimerimetrici latissimo sensu accepti*, Lausanne et Genevae, 1744 **IL**.

L. Eulero, *Eléments d'algèbre*, 2 voll., Lyon, 1774 **IL**.

L. Eulero, *Introductio in anlysis infinitorum*, 2 voll. Lausanne, 1748 **IL**.

L. Eulero, *Theoria motus corporum solidorum seu rigidorum*, Rostochii, 1765 **IL**.

L. Eulero*, Institutionum calculi integralis*, 4 voll., Petropoli, 1768-1794 **IL**.

L. Eulero, *Saggio di una difesa della divina rivelazione; traduzione de tedesco coll'aggiunta dell'esame dell'argomento dedotto dall'abbreviamento dell'anno solare e planetario*, Pavia, 1777 **IL**.

L. Eulero, *Institutiones calculi differentialis cum eius usu in analysis finitorum ac doctrina serierum*, Ticini, 1787 **IL**.

P. Frisi, *Elogio di Bonaventura Cavalieri, Donato Silva, Galileo Galilei, Isacco Newton*, Milano, 1829 **IL**.

P. Frisi, *Dei fiumi, dei torrenti, dei canali navigabili*, Raccolta da Autori Italiani… del moto dell'acque, tomo VI, Bologna, 1823 **IL**.

P. Frisi, Opuscoli filosofici: *I. Dell'influenze metereologiche della Luna; II. Dei conduttori elettrici; III. Dell'azione dell'olio nell'acqua; IV. Del caloer superficiale e centrale della Terra; V. Dei fiumi sotterranei*, Milano, 1781**IL**.

P. Frisi, *Elogio di Maria Teresa Imperatrice*, I quaderni di Palazzo Sormani n.4, Milano, 1981.

A.F. Frisi, *Elogio storico di D.$^{A}$ Maria Gaetana Agnesi*, Milano 1799, ristampa critica a cura di Arnaldo e Giuseppina Masotti, Milano, 1965 **IL**.

Galluzzi M., *Paolo Frisi, d'Alembert et le milieu scientifique de Milan*, Storia delle Scienze matematiche, n° 2, Pisa, 2008.

A.Gigli Berzolari *Lorenzo Mascheroni*, Milano, 2001 **IL**.

J.L. Lagrange*, Méchanique Analitique*, 1$^{ere}$ Ed. Paris, 1788 **IL**.

J.L. Lagrange, *Théorie des fonctions analytiques, contenant les principes du calcul differentiel, dégagés de toute conmsidération d'infintement petits ou évanouissans, de limites ou de fluxions et réduits a l'analyse algébrique des quantités finies,* Priarial an V **IL**.

J.L. Lagrange, *Mécanique Analytique*, 2$^{eme}$ Ed. 2 vol. Paris, 1815 **IL**.

L. Mascheroni, *Adnotationes ad calculum integralem Euleri, in duos partes divisos*. Ticini, 1790-92. **IL**.

L. Mascheroni*, La geometria del compasso*, Pavia, 1797. **IL**.

L. Mascheroni*, Problemi di Geometria colle dimostrazioni aggiunte dal cittadino Sacchi*, Milano, 1802. **IL**.

L. Mascheroni, *Problemi di Geometria*. Milano, anno X. Legato con: 1) Puissant. L.: *Recueil de propositions de géometrie* e con Johns Colson, London, 1801 **IL**; 2)Boucharlat J.L.*: Remarques sur l'algebre*. **IL**.

L. Mascheroni*, Invito a Lesbia Cidonia ed altre poesie*, Milano, 1887; Torino, 1915. **IL**.

A. Masotti, *Matematica e matematici nella storia di Milano*, Rend. Seminario matematico e Fisico di Milano, Vol.XXXIII, Pavia, 1963.

A. Masotti, *Maria Gaetana Agnesi*, Rendiconti del seminario matematico e fisico, Vol. 14, Milano, 1940 **IL**.

L. Pepe, *Lorenzo Mascheroni, memorie analitiche*, Bergamo, 2000 **IL**.

L. Pepe, *Istituti nazionali, Accademie e Società scientifiche nell'Europa di Napoleone*, Firenze, 2005.

L. Pepe, *Rinascita di una scienza. Matematica e matematici in Italia (1715-1814)*, Bologna, 2007.

A. Piccato, *Dizionario dei termini matematici*, Milano, 1987.

E. Proverbio E. (a cura di) Acc.Sc.XL, INAF, Osservatorio Brera, Pontif. Univ. Gregoriana, Ed. Naz*. Opere di Boscovich*, 2006 **IL**.

Le voci recanti la sigla **IL** sono relative ad opere custodite nella biblioteca della nostra Accademia di Scienze e Lettere.

The works marked **IL** are collected at the Istituto Lombardo library.

# MODELLI SPAZIO-TEMPORALI DI DIFFUSIONE, PREVISIONE E CONTROLLO DELLE EPIDEMIE DI COLERA: DAL SUDAFRICA AD HAITI

MARINO GATTO (*), LORENZO MARI (**), ANDREA RINALDO (***)

Nota presentata dal s.c. Marino Gatto
(Adunanza del 14 aprile 2011)

SUNTO. – Capire, predire e controllare le dinamiche del colera e di altre malattie idrotrasmesse sono obiettivi cruciali delle politiche sanitarie. Modelli quantitativi atti a prevedere l'evoluzione di un'epidemia e valutare i possibili scenari d'intervento sono particolarmente utili nel corso di un'emergenza sanitaria, quando è indispensabile agire tempestivamente e allocare risorse in modo efficiente. Tali modelli devono essere spazialmente espliciti, perché le epidemie di malattie idrotrasmesse mostrano pattern spaziali eterogenei. Sono qui presentati metodi e modelli epidemiologici spazialmente espliciti per la previsione in tempo reale di epidemie di colera e per la progettazione di strategie d'intervento per la loro prevenzione e controllo. Sono brevemente descritte le applicazioni a due epidemie di colera in Sudafrica e ad Haiti.

***

ABSTRACT. – Understanding, predicting and controlling the dynamics of cholera and other waterborne diseases are crucial goals of public health policies. Appropriate quantitative models to forecast epidemic development and to evaluate possible intervention

(*) Dipartimento di Elettronica, Informazione e Bioingegneria, Politecnico di Milano, Italy. E-mail: marino.gatto@polimi.it

(**) Dipartimento di Elettronica, Informazione e Bioingegneria, Politecnico di Milano, Italy; Laboratory of Ecohydrology, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland.

(***) Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile ed Ambientale, Università di Padova, Italy; Laboratory of Ecohydrology, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland.

scenarios would be specially needed during epidemic outbreaks, when preparedness and efficient allocation of resources are key to emergency management. Moreover, these tools ought to be spatially explicit, because waterborne disease epidemics usually display spatially inhomogeneous patterns. Here we describe spatially explicit epidemiological models and methods for real-time forecast of waterborne disease epidemics and design of intervention strategies for epidemic prevention and control. Applications to two cholera epidemics in South Africa and Haiti are briefly illustrated.

## 1. Introduzione

Le malattie idrotrasmesse sono infezioni che vengono prevalentemente contratte attraverso il contatto con o il consumo di acqua contaminata. Possono colpire uomini, animali e anche piante. Secondo la World Health Organization (WHO 2008) le malattie diarroiche sono al quinto posto tra le cause di morte (3.7%) comportando più di 2 milioni di morti l'anno. La diarrea è al secondo posto tra le cause di morte dei bambini sotto i 5 anni (*Fig. 1A*). Quasi tutte le malattie diarroiche sono causate da microorganismi patogeni trasmessi attraverso l'acqua. Essi includono protozoi (ad es. *Entamoeba hystolitica*), batteri (ad es. *Vibrio cholerae* e *Shigella dysenteriae*) e virus (ad es. Rotavirus). Il colera è probabilmente la più conosciuta tra le malattie letali diarroiche, anche se altre malattie come il Rotavirus causano più decessi (circa 500.000 nel 2004 secondo WHO). L'andamento dei casi di colera nel ventennio passato (*Fig. 1B*) mostra un incremento in Africa e un decremento in America e Asia. L'epidemia recente più devastante è quella che ha colpito Haiti (Butler 2010; Enserink 2010, Barzilay 2013, MSPP 2013). Iniziata in ottobre 2010, ha avuto il picco in gennaio 2011, mostrando poi un andamento altalenante legato a forzanti idrologiche. All'inizio di maggio 2013 i casi complessivi sono stati più di 650.000 con oltre 8.000 morti.

Giova ricordare alcune delle caratteristiche del colera. La malattia è un'infezione intestinale acuta causata da un batterio, *Vibrio cholerae*, scoperto da Filippo Pacini nel 1854 durante un'epidemia verificatasi a Firenze. Il vibrione produce un'enterotossina, che può provocare diarrea profusa e morte per disidratazione. Oltre 155 sierotipi di vibrione sono conosciuti ma solamente i sierotipi O1 ed O139 (1992, Bangladesh) sono patogeni per l'uomo. Il batterio si trasmette per via oro-fecale, tramite l'ingestione di acqua o cibi contaminati.

Generalmente la dose infettante del batterio è piuttosto elevata (circa un milione di vibrioni). I principali serbatoi sono il comparto acquatico, specie l'acqua salata o salmastra, di cui è un componente naturale, spesso in associazione con fito e zooplancton, e il comparto umano. Il periodo di incubazione della malattia varia tra 2 ore e 5 giorni. Un'importante caratteristica è che il 70-80% degli infetti sono asintomatici, ma producono batteri nelle escrezioni fecali per 7-14 giorni. Tra la restante percentuale, costituita dai sintomatici, solo il 20% sviluppa la malattia in forma acuta con diarrea profusa e disidratazione. La mortalità è bassa in rapporto all'enorme numero di casi che si possono verificare, generalmente intorno all'1%. Il tempo di guarigione è di circa 5 giorni. Gli infetti, sia sintomatici sia asintomatici, sviluppano un'immunità non permanente la cui durata non è facilmente determinabile, ma si aggira intorno a qualche anno.

Capire, predire e controllare le dinamiche del colera e di altre malattie idrotrasmesse sono obiettivi cruciali delle politiche sanitarie. Modelli quantitativi atti a prevedere l'evoluzione di un'epidemia e valutare i possibili scenari d'intervento sono particolarmente utili nel corso di un'emergenza sanitaria, quando è indispensabile agire tempestivamente e allocare risorse in modo efficiente. Tali modelli devono essere spazialmente espliciti, perché le epidemie di malattie idrotrasmesse mostrano configurazioni spaziali eterogenee. Tuttavia, modelli di questo tipo non sono comuni nella letteratura sul colera, né sono abitualmente impiegati nella definizione delle strategie di intervento.

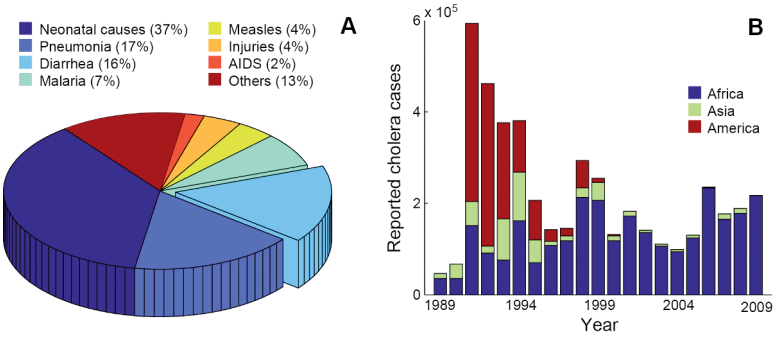



*Fig. 1 – A) Cause più comuni di morte tra i bambini sotto i 5 anni (dalla Fig. 2 in UNICEF/WHO 2009); B) casi di colera dichiarati alla WHO nel ventennio passato.*

## 2. I MODELLI MATEMATICI DEL COLERA

Il modello fondativo fu proposto sul finire degli anni 1970 (Capasso e Paveri-Fontana 1979) e sviluppato per l'epidemia di colera nel Mediterraneo del 1973. Codeço (2001) introdusse poi un modello che considerava tre equazioni differenziali ordinarie dove, in aggiunta ai comparti di suscettibili (S) e infetti (I) che caratterizzano i modelli microparassitologici tradizionali (Anderson e May 1991), una equazione descriveva la dinamica dei batteri (B) in acqua. Estensioni sono state proposte per tener conto ad es. dell'iperinfettività dei batteri appena escreti (Hartley *et al.* 2006), o l'interazione preda-predatore tra i batteri e i loro fagi (Jensen *et al.* 2006). Forzanti stagionali e climatiche sono state introdotte (Colwell 1996; Pascual *et al.* 2002; Lipp *et al.* 2002; Koelle *et al.* 2005; Righetto *et al.* 2012) per includere l'influenza di diversi regimi idrologici sul decorso temporale delle esplosioni epidemiche o di endemismi.

Tutti questi modelli si basano su approssimazioni di campo medio, cioè non considerano la componente spaziale della diffusione della malattia. Tale componente, come mostrato da molti dati nel mondo, è importante perché le epidemie mostrano andamenti spazialmente disomogenei. È pertanto fondamentale considerare in maniera esplicita altri meccanismi, come la propagazione spaziale specificamente legata alla mobilità dell'uomo (o di altri animali) o alle vie d'acqua. Aggiungere la componente spaziale è una delle maggiori sfide della modellistica ecologica (p.e. Walsh *et al.* 2005; Real *et al.* 2005; Tilman e Kareiva 1997; Diekmann e Heesterbeeck 2000). I primi modelli spaziali erano un'estensione degli schemi classici a spazio continuo con trasmissione della malattia su scala locale tramite un nucleo appropriato, o operatori Laplaciani che la diffondevano tra i vicini (Kendall 1965; Durrett e Levin 1994; Sato *et al.* 1994; Rand *et al.* 1995).

La componente spaziale dei processi epidemiologici può essere utilmente descritta anche tramite reti spaziali i cui nodi siano comunità locali e gli archi connessioni spaziali tra essi. Pur essendo estremamente generale nella sua formulazione, tale idea trova un'applicazione specifica nelle reti fluviali, che possono vedersi come corridoi ecologici per la biodiversità, le popolazioni e le malattie idrotrasmesse (Rodriguez-Iturbe *et al.* 2009). I corridoi fluviali possono infatti propagare patogeni dalle regioni costiere a quelle interne e viceversa, e dai siti epidemici

d'entroterra alle aree confinanti (Bertuzzo *et al.* 2008; Akanda *et al.* 2009; Bertuzzo *et al.* 2010). Le reti fluviali conformano la distribuzione delle comunità locali lungo i fiumi e impongono vincoli anisotropici di connettività spaziale che risultano essenziali per una corretta caratterizzazione dei processi ecologici negli ecosistemi fluviali (Bertuzzo *et al.* 2007). L'analisi di tali caratteristiche è quindi particolarmente importante per lo studio delle epidemie di colera. Inoltre, come detto sopra, in molti casi gli individui infetti sono asintomatici e dunque possono inavvertitamente diffondere la malattia muovendosi tra una comunità non ancora infetta e una già infettata.

## 3. Modelli su rete di malattie idrotrasmesse

Recentemente, è stato proposto un approccio spazialmente esplicito per modellizzare la propagazione di patogeni tramite le acque di superficie come un processo reattivo di trasporto lungo reti introducendo dunque il meccanismo primario di infezione (Bertuzzo *et al.* 2008, 2010). La mobilità umana è descritta sia attraverso modelli basati sulla diffusione (Righetto *et al.* 2011) che di tipo gravitazionale (Bertuzzo *et al.* 2011; Tuite *et al.* 2011; Chao *et al.* 2011; Mari *et al.* 2011; Reiner *et al.* 2012).

Una struttura generale (*Fig. 2*) per descrivere le dinamiche delle malattie idrotrasmesse nello spazio e nel tempo è stata sviluppata congiuntamente da ricercatori dell'École Polytechnique Fédérale de Lausanne, del Politecnico di Milano e della Princeton University. Questo approccio è basato su reti multi-strato (Mari *et al.* 2011), in cui i nodi corrispondono alle comunità umane composte da persone suscettibili, infette e guarite con accesso a una riserva d'acqua potenzialmente contaminata (Codeço 2001), mentre gli archi rappresentano strati di connettività spaziale fornita dal trasporto dei patogeni lungo reti fluviali (Bertuzzo *et al.* 2010) e dalla mobilità umana (Mari *et al.* 2012a).

Grazie alla sua flessibilità e applicabilità a casi reali, questo approccio si è mostrato molto efficace nella descrizione di epidemie di colera passate, in particolare quella del KwaZulu-Natal in Sudafrica (Mari *et al.* 2012b, *Fig. 3*) e in corso (Rinaldo *et al.* 2012, *Fig. 4*), così come nella definizione di condizioni di insorgenza per epidemie di malattie idrotrasmesse (Gatto *et al.* 2012).

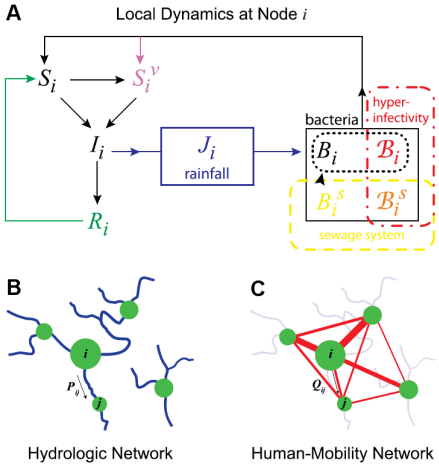



*Fig. 2 – Elementi del modello per le malattie idrotrasmesse. A) Diagramma a blocchi delle dinamiche epidemiologiche locali; B) rappresentazione schematica della rete idrolologica e C) di mobilità umana. I nodi (cerchi verdi) rappresentano comunità umane di diversa grandezza. Le connessioni tra i nodi sono dovute a vie d'acqua, attraverso le quali i patogeni si diffondono per trasporto attivo e passivo, o al movimento di individui suscettibili o infetti.*

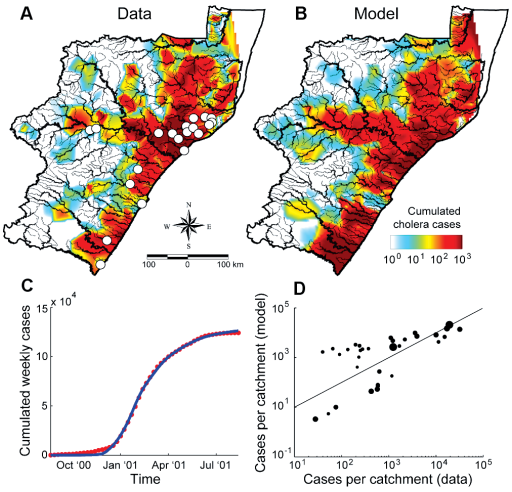



*Fig. 3 – Evoluzione di un'epidemia di colera in KwaZulu-Natal simulata col modello descritto in Mari* et al. *(2012b). A) Casi riportati e B) simulati nel periodo 2000-2001; i punti bianchi nel pannello A individuano la distribuzione spaziale dei primi casi riportati; C) evoluzione temporale dell'epidemia (rosso: casi reali; blu: casi simulati); D) distribuzione spaziale dei casi.*

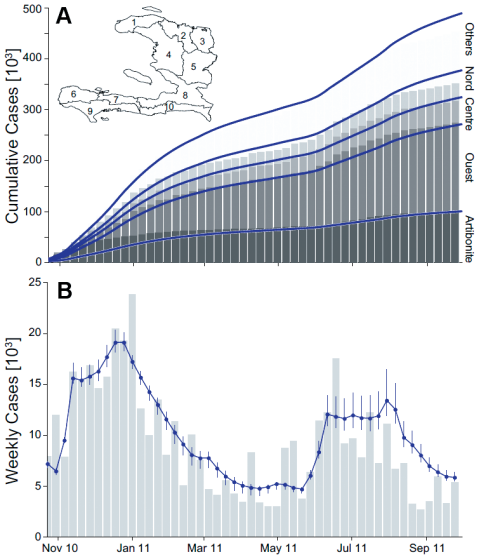



*Fig. 4 – Evoluzione dell'epidemia di colera ad Haiti simulata tra ottobre 2010 e settembre 2011 col modello descritto in Rinaldo* et al. *(2012). A) Casi cumulati (grigio: casi reali; blu: casi simulati) nei quattro dipartimenti maggiormente colpiti dal colera (Artibonite, Ouest, Centre e Nord, numerati come 4, 8, 5 e 2 nella mappa); B) casi settimanali totali.*

## 4. Conclusioni

La simultanea inclusione della rete idrologica e della rete di mobilità umana ha permesso di descrivere e predire la distribuzione spaziale e temporale delle epidemie in Sudafrica e ad Haiti. Analogamente le reti spaziali sono state utilizzate anche per caratterizzare configurazioni di biodiversità (Muneepeerakul *et al.* 2008) e diffusione di specie invasive (Mari *et al.* 2011) dando prova d'essere uno strumento flessibile per l'analisi dei sistemi ecologici.

I modelli spazialmente espliciti possono essere decisivi in termini operativi, in particolare per la previsione dell'evoluzione di un'epidemia e per la progettazione di opportune strategie di intervento. Le misure che possono essere adottate per il controllo delle malattie umane idrotrasmesse possono essere strategiche (prevenzione e sorveglianza) o tattiche (controllo dell'epidemia; Wisner e Adams 2002). Compromessi (costi

contro efficacia) e vincoli (risorse economiche, disponibilità di personale o materiale sanitario) sono sempre presenti nella realtà. I modelli spaziali verranno quindi utilizzati in futuro per identificare in modo quantitativo le strategie di intervento più efficienti nello spazio e nel tempo, sia ex ante che in tempo reale. L'ottimalità delle decisioni potrà essere valutata attraverso metodi multicriteriali (Belton e Stewart 2003) basati su opportune funzioni obiettivo (che tengano conto di vite salvate, ospedalizzazioni evitate, costi di intervento) i cui valori possano essere valutati dal modello. Uno schema di gestione adattativa (Allan e Stankey 2009), che permette l'assimilazione in tempo reale di nuove informazioni disponibili, potrà essere utilizzato per ridurre l'incertezza delle previsioni del modello e delle strategie per il controllo dell'epidemia.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

A. Akanda, S. Jutla, S. Islam, *Dual peak cholera transmission in Bengal Delta: a hydroclimatological explanation*, Geophysical Research Letters 36 (2009), L19401.

C. Allan, G.H. Stankey, *Adaptive environmental management: a practitioner's guide*, Dordrecht, Springer, 2009.

R.M. Anderson, R.M. May, *Infectious diseases of humans: dynamics and control*, Oxford, Oxford University Press, 1991.

E.J. Barzilay, N. Schaad, R. Magloire, K.S. Mung, J. Boncy, G.A. Dahourou, E.D. Mintz, M.W. Steenland, J.F. Vertefeuille, J.W. Tappero, *Cholera surveillance during the Haiti epidemic - The first 2 years*, The New England Journal of Medicine 368 (2013), 599-609.

V. Belton, T. Stewart, *Multiple criteria decision analysis: an integrated approach*, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 2002.

E. Bertuzzo, A. Maritan, M. Gatto, I. Rodriguez-Iturbe, A. Rinaldo, *River networks and ecological corridors: reactive transport on fractals, migration fronts, hydrochory*, Water Resources Research 43 (2007), W04419.

E. Bertuzzo, M. Gatto, A. Maritan, S. Azaele, I. Rodriguez-Iturbe, A. Rinaldo, *On the space-time evolution of a cholera epidemic*, Water Resources Research 44 (2008), W01424.

E. Bertuzzo, R. Casagrandi, M. Gatto, I. Rodriguez-Iturbe, A. Rinaldo, *On spatially explicit models of cholera epidemics*, Journal of the Royal Society Interface 7 (2010), 321-333.

E. Bertuzzo, L. Mari, L. Righetto, M. Gatto, R. Casagrandi, M. Blokesch, I. Rodriguez-Iturbe, A. Rinaldo, *Prediction of the spatial evolution and effects of control measures for the unfolding Haiti cholera outbreak*, Geophysical Research Letters 38 (2011), L06403.

D. Butler, *Cholera tightens grip on Haiti*, Nature 468 (2010), 483-484.

V. Capasso, S.L. Paveri-Fontana, *A mathematical model for the 1973 cholera epidemic in the European Mediterranean region*, Revue d'Epidemiologie et de la Santé Publique 27 (1979), 121-132.

D. Chao, M. Halloran, I. Longini, *Vaccination strategies for epidemic cholera in Haiti with implications for the developing world*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 108 (2011), 7081-7085.

C.T. Codeço, *Endemic and epidemic dynamics of cholera: the role of the aquatic reservoir*, BMC Infectious Diseases 1 (2001), 1.

R.R. Colwell, *Global climate and infectious disease: the cholera paradigm*, Science 274 (1996), 2025-2031.

O. Diekmann, J. Heesterbeek, *Mathematical epidemiology of infectious diseases: model building, analysis and interpretation*, Chichester, Wiley, 2000.

R. Durrett, S.A. Levin, *The importance of being discrete (and spatial)*, Theoretical Population Biology 46 (1994), 363-394.

M. Enserink, *Infectious diseases: Haiti's outbreak is latest in cholera's new global assault*, Science 330 (2010), 738-739.

M. Gatto, L. Mari, E. Bertuzzo, R. Casagrandi, L. Righetto, I. Rodriguez-Iturbe, A. Rinaldo, *Generalized reproduction numbers and the prediction of patterns in waterborne disease*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 109 (2012), 19703-19708.

D. Hartley, J. Morris, D. Smith, *Hyperinfectivity: a critical element in the ability of* V. cholerae *to cause epidemics?*, PLoS Medicine 3 (2006), 63-69.

M. Jensen, S. Faruque, J. Mekalanos, B. Levin, *Modeling the role of bacteriophage in the control of cholera outbreaks*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 103 (2006), 4652-4657.

D. Kendall, *Mathematical models of the spread of infection*, In: *Mathematics and computer science in biology and medicine, Medical Research Council*, London, H. M. Stationery Office, 1965.

K. Koelle, X. Rodó, M. Pascual, Md. Yunus, G. Mostafa, *Refractory periods and climate forcing in cholera dynamics*, Nature 436 (2005), 696-700.

E. Lipp, A. Huq, R.R. Colwell, *Effects of global climate on infectious disease: the cholera model*, Clinical Microbiology Reviews 15 (2002), 757-770.

L. Mari, E. Bertuzzo, R. Casagrandi, M. Gatto, S.A. Levin, I. Rodriguez-Iturbe, A. Rinaldo, *Hydrologic controls and anthropogenic drivers of the zebra mussel invasion of the Mississippi-Missouri river system*, Water Resources Research 47 (2011), W03523.

L. Mari, E. Bertuzzo, L. Righetto, R. Casagrandi, M. Gatto, I. Rodriguez-Iturbe, A. Rinaldo, *On the role of human mobility in the spread of cholera epidemics: towards an epidemiological movement ecology*, Ecohydrology 5 (2012a), 531-540.

L. Mari, E. Bertuzzo, L. Righetto, R. Casagrandi, M. Gatto, I. Rodriguez-Iturbe, A. Rinaldo, *Modelling cholera epidemics: the role of waterways, human mobility and sanitation*, Journal of the Royal Society Interface 9 (2012b), 376-388.

Ministère de la Santé Publique et de la Population, Republique d'Haiti, *Rapports journaliers du MSPP sur l'évolution du choléra en Haiti*, http://www.mspp.gouv.ht/site/index.php (01/05/2013).

R. Muneepeerakul, E. Bertuzzo, H. Lynch, W. Fagan, A. Rinaldo, I. Rodriguez-Iturbe, *Neutral metacommunity models predict fish diversity patterns in Mississippi-Missouri basin*, Nature 453 (2008), 220-224.

M. Pascual, M.J. Bouma, A.P. Dobson, *Cholera and climate: revisiting the quantitative evidence*, Microbes and Infection 4 (2002), 237-245.

D.A. Rand, M. Keeling, H.B. Wilson, I*nvasion, stability and evolution to criticality in spatially extended, artificial host-pathogen ecologies,* Proceedings of the Royal Society of London B 259 (1995), 55-63.

L.A. Real, J.C. Henderson, R. Biek, J. Snaman, T. Lambert Jack, J.E. Childs, E. Stahl, L. Waller, R. Tinline, S. Nadin-Davis, *Unifying the spatial population dynamics and molecular evolution of epidemic rabies virus,* Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 102 (2005), 12107-12111.

R.C. Reiner, A.A. King, M. Emch, M. Yunus, A.S.G. Faruque, M. Pascual, *Highly localized sensitivity to climate forcing drives endemic cholera in a megacity*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 109 (2012), 2033-2036.

L. Righetto, E. Bertuzzo, R. Casagrandi, M. Gatto, I. Rodriguez-Iturbe, A. Rinaldo, *Modelling human movement in cholera spreading along fluvial systems*, Ecohydrology 4 (2011), 49-55.

L. Righetto, R. Casagrandi, E. Bertuzzo, L. Mari, M. Gatto, I. Rodriguez-Iturbe, A. Rinaldo, *The role of aquatic reservoir fluctuations in long-term cholera patterns*, Epidemics 4 (2012), 33-42.

A. Rinaldo, E. Bertuzzo, L. Mari, L. Righetto, M. Blokesch, M. Gatto, R. Casagrandi, M. Murray, S. Vesenbeckh, I. Rodriguez-Iturbe, *Reassessment of the 2010–2011 Haiti cholera outbreak and multi-season projections via inclusion of rainfall and waning immunity*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 109 (2012), 6602-6607.

I. Rodriguez-Iturbe, R. Muneepeerakul, E. Bertuzzo, S. Levin, A. Rinaldo, *River networks as ecological corridors: a complex systems perspective for integrating hydrologic, geomorphologic and ecologic dynamics*, Water Resources Research 45 (2009), W01413.

K. Sato, H. Matsuda, A. Sasaki, *Pathogen invasion and host extinction in lattice structured populations*, Journal of Mathematical Biology 32 (1994), 251-268.

D. Tilman, P. Kareiva, *Spatial ecology: the role of space in population dynamics and interspecific interactions*, Princeton, Princeton University Press, 1997.

A. Tuite, J. Tien, M. Eisenberg, D. Earns, J. Ma, D. Fisman, *Cholera epidemic in Haiti, 2010: using a transmission model to explain spatial spread of disease and identify optimal control interventions*, Annals of Internal Medicine 154 (2011), 593-601.

United Nations Children's Fund, World Health Organization, *The state of the world's children*, New York, UNICEF, 2009.

P.D. Walsh, R. Biek, L.A. Real, *Wave-like spread of Ebola Zaire*, PloS Biology 3 (2005), 1-8.

B. Wisner, J. Adams, *Environmental health in emergencies and disasters: a practical guide*, Genève, WHO Press, 2002.

World Health Organization, *The global burden of disease: 2004 update,* Genève, WHO Press, 2008.

# PRIME MISURE GEODETICHE E GRAVIMETRICHE NEL ‘700 E ‘800

PIETRO BROGLIA (*), LUIGI MUSSIO (**)

Nota presentata dal m.e. Bruno Bertotti
(Adunanza del 14 aprile 2011)

SUNTO. – Nel primo ‘800, a Milano all’Osservatorio di Brera (con Vienna e Praga, una delle tre istituzioni astronomiche dell’Impero austriaco,) è preparato un esperimento per misurare le perturbazioni gravitazionali sul moto di un pendolo semplice, valutando così la densità della terra. Fino ad allora, le ricerche in questo campo, condotte principalmente in Inghilterra (di cui si dà breve menzione), sono poche. Invece negli anni seguenti, un insieme di fattori, dipendenti in primis dalle mutate condizioni politiche, fa venir meno, su scala europea, la collaborazione scientifica nel cui ambito è effettuato l’esperimento gravimetrico. In Italia, i rilievi gravimetrici riprendono verso la fine dell”800 e proseguono nel ‘900, fino agli anni ’60 (cui si fa cenno per concludere).

***

ABSTRACT. – At the beginning of the 19th century, the Observatory of Brera in Milan and the Observatories of Vienna and Prague were the three most important astronomic institutions of the Austrian empire. In the same period, in Milan, an experiment, concerning the measurement of the gravimetric perturbations on the simple pendulum movement, was prepared to evaluate the density of the earth. Indeed until that epoch, few researches in this field were performed only in England. Unfortunately after the positive conclusion of this first experiment, difficult political conditions caused the stop of the cooperation among European institutions and blocked also a possible continuation of these experiments at a European scale. In Italy, gravimetric surveying restarted al the end of the 19th century and it continued until the ‘60s of the 20th century. In the

(*) Osservatorio Astronomico di Brera – INAF, via Emilio Bianchi, 23807 Merate (Lecco), tel. +39.999.1123, fax +39.999.1160. E-mail: pietro.broglia@brera.inaf.it

(**) DIIAR – Politecnico di Milano, piazza Leonardo da Vinci 32, 20133 Milano, tel. +39.02.2399.6501, fax +39.02.2399.6530. E-mail: luigi.mussio@polimi.it

previous context (August 1825), a relevant step was the application, for the data treatment, of the least squares method, just four years after its issue in 1821.

## 1. Generalità

Il settecento italiano ed europeo è un secolo di profonde innovazioni; tuttavia in Italia è caratterizzato proprio dall'età delle riforme, dopo l'epoca della controriforma ed il lungo predominio spagnolo. Con questo spirito, si innovano le città e le campagne, e si dà avvio alle prime forme di manifattura. Proprio per questo, sono necessarie basi cartografiche adeguate, da qui i catasti metrici e le piante geometriche delle città. L'agrimensura ed il disegno cartografico esistono da tempo, ma investire del problema gli astronomi, come già accaduto altrove in Europa, fa sì che il rigore e la precisione, tipiche dell'astronomia, passi per mezzo della geodesia alla cartografia stessa. Dopodichè l'influenza positiva fa scuola ed una nuova branca del rilevamento si apre, grazie alla camera lucida (antesignana della fotogrammetria), con l'acquisizione di panorami e vedute di monumenti e manufatti.

Fondamento di questi rilievi sono le reti geodetiche, rilevate tramite triangolazioni, dove il dimensionamento è ottenuto con lo sviluppo di una base misurata. Un'osservazione, qui marginale, ma importante, constata la pressoché identica precisione con i rilevamenti attuali, al prezzo di lunghe operazioni di misura (ad esempio, addirittura un mese, per la misura di una base della lunghezza di circa dieci chilometri). Un'osservazione centrale, nell'ambito del presente lavoro, e comunque fondamentale, per l'accuratezza delle osservazioni e per gli avanzamenti scientifici delle conoscenze, nell'ambito della geodesia, è il riconoscimento dell'influenza del campo della gravità terreste sulla maggior parte delle misure effettuate. A riguardo, fanno eccezione le misure di distanza e, all'epoca, le singole misure con le aste graduate, in quanto già la loro successione segue l'orizzontale, variabile punto a punto, così come variano le superfici equipotenziali.

La misura della gravità è, da sempre, un problema complesso, perché coinvolge insieme misure assolute e misure relative, dove oggigiorno le seconde sono di più semplice esecuzione delle prime. Tuttavia all'epoca cui si fa riferimento, l'unico modo per avere misure attendibili sull'accelerazione di gravità e, di conseguenza, sui suoi funzionali che

intervengono nella correzione delle misure geodetiche, è il pendolo semplice. Infatti questo, noto il suo periodo d'oscillazione, collega l'accelerazione di gravità del sito, in modo direttamente proporzionale, alla lunghezza della sua asta. Dopodichè la determinazione della lunghezza dell'asta diventa un problema di confronto con differenti regoli di taratura, per poter tener conto anche della dilatazione termica. Per contro, un'informazione derivata, d'eminente valore scientifico, è relativa alla determinazione della densità media della terra.

Le suddette operazioni di taratura richiedono l'esecuzione di calcoli, per ricavare i parametri attesi delle costanti lineari della dilatazione termica, in funzione degli allungamenti misurati e delle temperature di riferimento. Ovviamente tutte le operazioni possono svolgersi per via empirica o semiempirica, ad esempio, facendo medie di dati originari, per poi passare ad altre medie dei quozienti tra coppie di dati corrispondenti. Tuttavia è noto che, in assenza di dati anomali (che solitamente nascondono errori grossolani), il metodo dei minimi quadrati fornisce stime corrette e di minima varianza dei parametri attesi. Questo metodo, noto e di uso comune oggigiorno, è invece una novità del momento, all'epoca cui si fa riferimento. Pertanto il suo uso, nel contesto delle operazioni di taratura, dà al lavoro eseguito spiccate caratteristiche di innovazione ed originalità, come si addice ai lavori scientifici migliori.

## 2. L'esperimento gravimetrico del Carlini

All'inizio dell''800, il Governo del Regno d'Italia istituisce una Commissione, al fine di introdurre in Italia il nuovo sistema di pesi e misure, il sistema metrico decimale, dotandola di campioni di misura delle unità fondamentali del sistema. L'astronomo Barnaba Oriani, presidente della Commissione, della quale è membro Francesco Carlini, raccoglie quanto è utile conoscere sull'argomento nelle "Istruzioni sulle misure e sui pesi", un libro classico che, scrive un secolo dopo Giovanni Celoria, "ancor oggi si può leggere con profitto".[1] Nel 1810, la Commissione pro-

[1] A riguardo, l'appendice di questo lavoro cui si rimanda presenta l'uso del metodo dei minimi quadrati da parte del Carlini, in data 1825, appena quattro anni dopo la formulazione definitiva del metodo, ad opera di Carl Friedrich Gauss.

gramma di ripetere in Milano l'esperienza fatta a Parigi da Jean Borda per determinare la lunghezza del pendolo semplice[2] che batte il secondo di tempo medio, utilizzando i due esemplari del metro campione a sua disposizione. Il macchinista dell'Osservatorio di Brera Joseph Megele inizia la costruzione dell'apparato per eseguire l'esperimento.[3]

Sciolta la Commissione, Carlini rimane depositario dei campioni di misura. La costruzione dell'apparato gravimetrico, interrotta nel 1816 alla morte di Megele, è continuata dal suo successore Carlo Grindel, con l'attenta partecipazione di Carlini.[4] Sono apportati perfezionamenti sia al pendolo per eliminare o ridurre le cause che possono perturbarne il moto, sia ai dispositivi ottici per misurare la sua lunghezza, per confronto con il metro campione, e determinarne il periodo di oscillazione.[5] Numerose sono le misure ottenute via, via che sono apportati i perfezionamenti, tuttavia i risultati non sono mai pubblicati.[6] Poco dopo, nel corso di un'operazione, voluta dai governi di

---

[2] L'esperienze eseguite con il pendolo semplice conducono ad un valore accurato della densità media terrestre ρ solo con misure appropriate. Infatti occorre misurare il suo periodo $T$ e la sua lunghezza $l$, nonché distinguere tra accelerazione di gravità, ad una data distanza dal centro di una sfera, e tre correzioni, dovute allo schiacciamento polare, all'altezza sul livello del mare ed alle masse vicine. Solo con appropriate campagne di misura si possono valutare questi tre contributi aggiuntivi, sottrarli dal periodo osservato e risalire poi alla densità media della terra ρ. Questa è legata alla gravità corretta $g$ dalla relazione: $g=4\pi G\rho R/3$, essendo $G$ la costante universale di gravitazione.

[3] La lunghezza $l$ del pendolo (con periodo d'oscillazione $T$) è legata all'accelerazione di gravità $g$ dalla relazione: $g=4\pi^2 l/T^2$, dove la gravità è ridotta al livello del mare e corretta per la componente della forza centrifuga, in funzione della latitudine del luogo.

[4] Carlini: Osservazioni della lunghezza del pendolo semplice. Eff. Mil. 1824, App., p. 24.

[5] Perfezionamenti sono altresì apportati anche all'apparato di Borda, per evitare ogni possibile accoppiamento meccanico tra il pendolo semplice ed il pendolo di confronto. Le oscillazioni dei due pendoli sono confrontate grazie ad un sistema ottico: un comparatore lineare per mezzo del quale è misurata la lunghezza del pendolo (senza doverlo rimuovere), rispetto al metro campione. Avendo Borda già dimostrato che l'accelerazione di gravità è la stessa per corpi di diversa densità, Carlini utilizza un solo peso – motore, cioè una piccola sferetta di platino, per rendere minimi gli effetti della spinta idrostatica dell'aria.

[6] Celoria: Oriani – Commemorazione, letta il 12 novembre 1911, in Sesto San Giovanni.

Francia, Austria e Piemonte, per collegare le reti geodetiche dei loro paesi, Carlini effettua l’esperimento gravimetrico in una stazione sita su un alto monte ed ottiene una stima della densità media della terra, impresa condotta a termine, fino ad allora, da pochi studiosi.

All’inizio dell”800, su richiesta del Governo francese, in Italia è eseguita una triangolazione geodetica che si estende principalmente nel senso del parallelo da Rivoli, presso Torino, a Fiume.[7] Negli stessi anni, conclusa, alla fine del ‘700 la misura dell’arco di meridiano tra Dunkerque e Formentera sulla cui lunghezza si basa la definizione del metro, il Governo di Francia promuove un’analoga operazione lungo lo stesso parallelo, con gli estremi a Bordeaux ed a Chambery. Il congiungimento con la rete dell’Italia settentrionale permette la misura dell’arco di parallelo tra Atlantico e Adriatico. Pertanto è necessario eseguire una triangolazione sulle montagne che separano la Savoia dal Piemonte, allora nel Regno sardo, impresa fino allora ritenuta quasi impossibile, per l’effettiva difficoltà di stabilire e gestire punti di stazione sui ghiacciai delle Alpi.[8]

Allo scopo, è stabilita una rete di triangoli che si appoggia ad una base geodetica sita in Francia poiché, a torto, si ritiene non sicura la base, misurata mezzo secolo prima in Piemonte, con strumenti molto meno precisi. La parte astronomica dell’operazione volta a fornire la misura della latitudine, della longitudine e dell’azimut di alcuni triangoli della rete è affidata a Giovanni Antonio Amedeo Plana ed a Carlini.[9] Alle determinazioni di longitudine, ottenute con la tecnica dell’accensione di fuochi, partecipano anche astronomi svizzeri, oltre ai colleghi italiani e francesi. L’operazione rende possibile il calcolo della lunghezza dell’arco di parallelo compreso tra Fiume e Bordeaux. L’elaborazione delle misure, ottenute dai due gruppi di ufficiali, è fatta

---

[7] L’operazione, iniziata dagli astronomi di Brera e, tra essi, l’allora ventenne Carlini, estende la Carta del Milanese e del Mantovano alle regioni all’est dell’Adda, ma si rivela superiore alle loro forze ed è continuata e conclusa dagli ufficiali geografi francesi, nel 1811.

[8] L’operazione è eseguita nel 1822 da due gruppi di ufficiali geografi austriaci e piemontesi che, operando separatamente, eseguono i rilievi. Operations géodesiques executées en Italie par les Ingenieursgeographes francais. Connaissance de Tems 1827, p. 385.

[9] Carlini osserva nelle stazione istituite presso l’Ospizio del Moncenisio e sul Monte Colombier (nel Giura), e Plana a Torino.

dagli astronomi Carlini e Plana, ed il confronto tra le posizioni astronomiche e le corrispondenti geodetiche permette di migliorare la conoscenza dell'ellissoide osculatore per l'Europa.[10]

Carlini è indotto ad eseguire l'esperimento gravimetrico nel corso della campagna, oltre che dal comprensibile desiderio di metter a frutto il lungo lavoro di messa a punto dell'apparato pendolare, anche da altri motivi.[11] Già nella seconda meta del '700, un fisico di Torino esegue esperimenti con un pendolo semplice collocato a diverse quote su una montagna della Savoia. I valori ottenuti sembrano indicare un aumento della gravità con l'altezza;[12] tuttavia successive accurate indagini mostrano che si tratta di "una strana invenzione", come scrive Carlini. Inoltre durante i decenni successivi, quando la teoria newtoniana della gravitazione è universalmente accettata, nessuna misura gravimetrica è più eseguita sulle Alpi, al fine di ottenere dati sicuri riguardanti la forza attrattiva dei monti, ricavando poi da questi un valore della densità media della terra.

Questo è lo scopo dell'esperienza di Carlini, resa possibile dal fatto che la stazione sita sul Moncenisio, a 2000 metri di quota, è equipaggiata con strumenti dell'Osservatorio di Brera, come il pendolo a compensazione per conservare il tempo medio ottenuto osservando i passaggi stellari, orologio che con il pendolo semplice ed i dispositivi per la misura della sua lunghezza e del periodo di oscillazione costituiscono l'apparato gravimetrico messo a punto a Brera.[13] Pertanto Carlini è in grado di partecipare a queste nuove ricerche ed inoltre può confrontare i suoi risulta-

---

[10] Opérations géodésiques et astronomiques pour la mesure d'un arc du parallèle moyen exécutées en Piémont et en Savoie par une commission composée d'officiers de l'état général major générale et d'astronomes piémontais et autrichiens.en 1821, 1822, 1823. A Milan de l'Imprimerie impériale et royale, 1825 (2 vol. + atlante).

[11] Operando in una stazione, sita su un alto monte, è possibile misurare l'influenza, sul moto pendolare, indotta dalla massa del monte e valutare così la densità media della terra. Tuttavia fino ad allora, pochi sono gli esperimenti analoghi e discordanti i risultati ottenuti.

[12] Jean-Baptiste Le Rond D'Alembert, coautore della Encyclopedie, con la sua autorità sostiene la validità del risultato, alimentando così per qualche tempo la polemica tra newtoniani e cartesiani sulla legge che governa la forza di gravità.

[13] Nel contempo, è iniziata in Francia una serie di misure gravimetriche lungo lo stesso parallelo, per opera di Jean-Baptiste Biot, misure che negli anni successivi il Biot estende alla Spagna e all'Italia, venendo a Milano nel 1824.

ti con i recenti ottenuti da Jean-Baptiste Biot a Bordeaux, in una stazione sita a livello del mare e di latitudine prossima a quella del Moncenisio.[14] La differenza rispetto al valore ivi ottenuto, dovuta sia alla differente quota che all’effetto attrattivo della massa del Moncenisio, permette una stima della densità media della terra.

Le misure sono eseguite nell’estate del 1821. Essenziale allo scopo è la dettagliata conoscenza della massa del Moncenisio, a quell’epoca ancora del tutto carente. In assenza di una descrizione topografica, Carlini assimila il monte a un segmento di sfera. Riguardo poi alla sua composizione litologica secondo il geologo Hovace Bénédict Saussure il monte è formato principalmente da tre tipi di roccia. Carlini ne esamina molti campioni determinandone le densità ed ipotizza per le tre componenti eguale abbondanza e simile distribuzione nell’interno del monte. Dalla massa del Moncenisio stimata secondo tali assunzioni e dalla misura della gravità ottenuta con il suo apparato, Carlini valuta in 4.39 la densità media della terra. Carlini giudica il suo risultato “in gran parte ipotetico”, riservandosi di correggerlo, non appena disponibile una migliore conoscenza della struttura geologica del monte.

Egli certamente conosce quale importanza le prospezioni geologiche ed i rilievi topografici hanno negli analoghi esperimenti condotti in Inghilterra. E’ da notare che nella sua nota egli descrive dettagliatamente le numerose modifiche apportate all’apparecchio gravimetrico, verosimilmente per sottolineare come il disaccordo tra i suoi risultati rispetto ad altre determinazioni, in particolare al valore ricavato in laboratorio nel 1798 da Henry Cavendish, non è imputabile a imperfezioni strumentali.[15] Oltre alla mancanza di una più attendibile valutazione della massa del Moncenisio, forse un altro motivo sconsiglia Carlini dal

---

[14] Biot: Traité élémentaire d’Astronimie physique, Paris 1844, vol II (pag. 460-502). A p. 465 si legge: ...je partis, vers la fin de 1824, avec mon fils, E. Biot, pour l’Italie et l’Espagne. Nous avions d’abord pour but principal de completer les mésures du pendul sur le grand arc de paralléle qui s’étand aujourd’hui de Bordeaux at Fiume et que l’on peut espérer de voir, dans quelques années, se prolunger jusqu’à la mer Noire. – A Milano i Biot determino la lunghezza del pendolo semplice che batte il secondo in *993.5008 mm*; valore che nel vuoto e ridotto a livello del mare risulta: *993.547642 mm*.

[15] A riguardo, scrive Giovanni Virginio Schiaparelli, per due anni suo collaboratore: (Carlini) ”ebbe molta inclinazione alle operazioni meccaniche, in cui trovava sollievo alla mente stanca dalle continue e profonde meditazioni” (da: Notizie sulla vita e sugli studi di Francesco Carlini in Istituto Lombardo, tornata del 18 dicembre 1862).

riconsiderare in seguito la questione: la consapevolezza, acquisita in quegli anni, sull'esistenza di forti anomalie gravitazionali nella zona dell'esperimento, anomalie che inficiano l'ipotesi allora da tutti accettata, sulla uniformità della struttura della crosta terrestre.[16]

Già a meta '700, su suggerimento di Ruggero Boscovich, Giovanni Battista Beccaria intraprende la misura dell'arco di meridiano compreso tra Andrate e Mondovì. Nel "Gradus Taurinensis" pubblicato nel 1764, egli richiama l'attenzione sulla discordanza di 34" tra le latitudini astronomiche e le latitudini geodetiche misurate nelle due località. Le prime, come noto, sono riferite alle verticali dei luoghi e sono visualizzate dalla direzione del filo a piombo che nella pratica astronomica individua lo zenit strumentale. Rispetto a questo sono misurate le distanze zenitali delle stelle ed è ricavata la latitudine di un luogo. A causa della presenza del monte Rosa, sito a nord di Andrate, e delle Alpi Marittime, poste a sud di Mondovì, le verticali nelle due località sono deviate in direzioni opposte rispetto alle corrispondenti normali all'ellissoide di riferimento.[17]

L'anno successivo, paragonando la latitudine astronomica di Milano e quella da lui ottenuta a Parma con i corrispondenti valori ricavati dalle triangolazioni, Carlini trova una differenza di oltre 20" tra le distanze dei paralleli delle due città ottenute con i due metodi succitati.[18] In questo caso, l'effetto non è imputabile alla vicinanza di montagne, ben lontane dalle due città. Si deve pertanto supporre l'esistenza di anomalie nella densità della crosta terrestre nella zona pia-

---

[16] Le mutate condizioni politiche causano un'interruzione nelle operazioni geodetiche, in quanto, a seguito dei moti del '21, sta allora mutando l'atteggiamento dell'amministrazione austriaca nei confronti delle istituzioni italiane. In particolare, in quell'anno, Fabrizio Ottaviano Mossoti, astronomo a Brera fugge per non essere arrestato dalla polizia austriaca.

[17] La discordanza trovata da Beccaria è attribuita alla scarsa qualità degli strumenti utilizzati, il che induce gli ingegneri geografi francesi a riferire la triangolazione del 1821 alla base sita in Francia. Nello stesso anno, disponendo di strumenti molto più perfezionati di quelli di Beccaria, Carlini ripete la misura dell'arco suddetto e trova una differenza di ben 48" tra le latitudini determinate con i due metodi. Pertanto a Beccaria va riconosciuto il merito di aver per primo evidenziato, otto anni prima dell'inglese Maskelyne, l'esistenza di discordanze tra le direzioni delle verticali astronomiche e le verticali ellissoidiche, ricavate dalle triangolazioni.

[18] Carlini: Differenza tra le latitudini tra Milano e Parma. Eff. Mil. 1823, p. 63.

neggiante, compresa tra le due località, ed è possibile che la stessa causa influenzi anche i risultati ottenuti al Moncenisio.[19] L’esistenza di forti anomalie gravimetriche nel centro-nord d’Italia ha un’ulteriore conferma qualche anno dopo, quando gli ingegneri geografi francesi elaborano tutti i dati raccolti nel corso delle operazioni, come si legge nella loro relazione, a conclusione del confronto delle latitudini derivate dalle triangolazioni con quelle osservate astronomicamente.[20]

Nel fondo Carlini dell’Archivio di Brera è presente un voluminoso incartamento riguardante l’esperimento gravimetrico;[21] invece la strumentazione è solo in parte conservata. Concluse le operazioni nella Savoia e nel Giura, il circolo meridiano portatile, costruito da Carlo Grindel, è acquisito dal Gabinetto fisico di Pavia.[22] Invece il pendolo a tempo medio, opera di Megele, utilizzato al Moncenisio, si trova nell’Esposizione di Brera. Ben poco è rimasto invece del pendolo semplice e curiose sono le vicende di una sua componente. Per diminuire la spinta idrostatica dell’aria sul peso motore del pendolo e la resistenza al suo movimento Carlini sceglie come peso motore una sferetta di platino, il metallo di maggior densità. La sferetta è acquisita a Londra grazie all’interessamento di Wollaston, l’inventore della

---

[19] Di questo fatto, è consapevole Carlini; infatti tra le sue carte, conservate a Brera (C 273, fasc. 2), si legge, in un appunto di sua mano, che “le principali cagioni delle irregolarità del pendolo sono le differenze nella densità degli strati superficiali del globo e delle elevazioni o depressioni del livello del mare. La densità media della terra è stata trovata da:

| | |
|---|---|
| Cavendish | 5.48 |
| Maskeline | 4.56 |
| Playfair e Web | 4.87 |
| Carlini | 4.38 |
| medio | 4.83”. |

[20] “Déterminer expérimentalement le nombre. de ces centres (di attrazione anomala), les limites de leur actions, etc., est un probleme curieux et tres digne d’exercer la sagacite des habiles astronomes de Milan, de Torin, de Padoue et de Rome”: Opérations géodèsiques executées en Italie par les Ingenieurs-géographes francais. Connaissance de Tems del 1827, p. 385 – Puissant: Calcoli relativi anche a Milano per le differenze tra le posizioni dedotte da misure astronomiche e da triangolazioni geodetiche. Connaissance de Tems del 1828, p. 224.

[21] Archivio storico Brera, C 273, C 274.

[22] Biblioteca Italiana, Tomo LXXIV p. 456, 1834.

tecnica di fusione del platino, e del conte d'Aglié, ambasciatore di S. M. Sarda a Londra.[23]

Questi scrive a Plana, direttore della Specola di Torino, come... "il globetto di platino sia riuscito conforme al suo desiderio e non avrei mai sospettato che fosse una rarità, perchè ne ho inteso fare delle ammirazioni da alcuni scienziati di questo paese, e mi fu detto che il signor Pond stesso (John Pond, successore di Nevil Maskelyne alla direzione di Greenwich, rinnova la strumentazione dell'osservatorio: fondamentale il suo contributo nella determinazione delle parallassi stellari) aveva da lungo tempo e invano cercato di averne uno simile". Per circa un secolo la sferetta, del peso di 302 gr e diametro di 31 mm, è conservata tra i cimeli della Specola milanese. Nel 1922, il direttore Emilio Bianchi la aliena impiegando la somma realizzata, Lire 15.000, per acquistare uno spettrografo Zeiss, al fine di avviare moderne ricerche di astrofisica.[24] Attualmente tra i cimeli del pendolo semplice di Carlini, rimane solo il modello in avorio della sferetta.

## 3. I primi esperimenti gravimetrici in Inghilterra

Le ricerche sperimentali, riguardanti la forza di gravità e la misura della densità media della terra, hanno inizio in Inghilterra, anche se già Giovanni Battista Beccaria misura l'influenza della forza attrattiva dei monti sulla direzione della verticale, come ipotizzato da Boscovich. Nella seconda meta del '700, la Royal Society sostiene la proposta avanzata da Maskelyne, direttore dell'Osservatorio di Greenwich, di eseguire un esperimento al fine di dimostrare che la forza, agente tra i corpi celesti, è attiva anche sulla terra. Grazie all'azione rinnovatrice nelle misure astronomiche, dovuta a James Bradley (cui si deve la scoperta della nutazione dell'asse terrestre e della aberrazione della luce, azione resa possibile da costruttori di strumenti quali Jonathan Sisson e Jesse Ramsden), si raggiunge un più elevato standard nella precisione delle misure astronomiche (a riguardo, un'illustrazione in *Fig. 1*).

Nella spedizione all'isola di Sant'Elena, promossa dalla Royal

[23] Archivio storico di Brera, C 110. Copia della lettera da Londra in data 11.8.1819 fu trasmessa da Plana a Carlini.

[24] Giornale di Astronomia, vol. 33, n.4, pp. 16-26, 2007.

Society anche su insistenze di Boscovich,[25] per determinare la parallasse solare con l’osservazione del passaggio di Venere sul sole, Maskelyne utilizza strumenti costruiti da Sisson e Ramsden. Con gli stessi apparecchi, egli ritiene possibile porre in evidenza una perturbazione nella direzione della verticale di un luogo sito nelle vicinanze di una grande massa come quella di un monte. Infatti le latitudini astronomiche misurate in due luoghi posti sullo stesso meridiano e siti uno a sud e l’altro a nord della base di un monte, sono influenzate in senso opposto. Al contrario, le direzioni delle normali all’ellissoide terrestre di riferimento, calcolate negli stessi punti dalle posizioni e misurate mediante triangolazioni geodetiche, non risentono della presenza della montagna ed il loro confronto con le direzioni delle normali astronomiche pone in evidenza l’effetto.

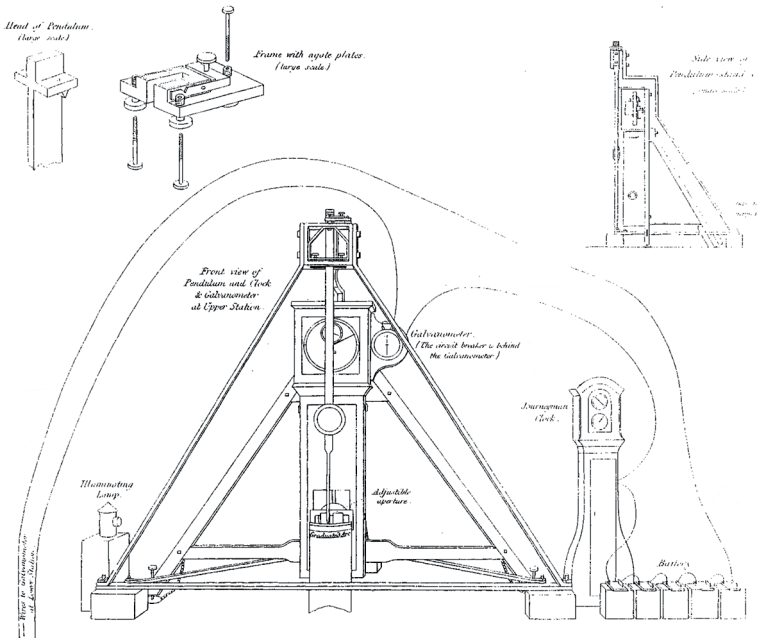



*Fig. 1 – Strumentazione in uso nelle prime campagne gravimetriche.*

25 Philosophical transactions, 51, p. 865.

Il monte Schehallien, sito nella Scozia, appare adatto allo scopo, sia per la forma abbastanza regolare, sia per la lontananza da altre montagne. Maskelyne istituisce alla base del monte due stazioni site sullo stesso meridiano una a nord e l'altra a sud dello stesso e ne determina la latitudine osservando le stesse stelle, oltre una trentina, con un Settore zenitale di Sisson di dieci piedi di raggio. Istituita poi nel pressi del monte una base geodetica esegue una triangolazione, utilizzando un teodolite di Ramsden di 9", determina le posizioni delle due stazioni e calcola le direzioni delle normali all'ellissoide di riferimento. La differenza tra le latitudini astronomiche dei due luoghi risulta di 54.6", mentre dalle misure geodetiche ricava il valore di 42.9". La differenza di ben 11.7" tra i due valori è la prova dell'effetto perturbatore del monte sulla direzione del filo a piombo.[26]

L'esperimento di Maskelyne è eseguito nel 1774. Tre anni più tardi, il geologo James Hutton, in base alle caratteristiche litologiche e geometriche dello Schehallien, valuta la sua densità media pari a 2.5 volte quella dell'acqua e calcola la densità media terrestre in 4.482.[27] Dopodichè all'inizio dell"800, nel corso di un'operazione di più ampio respiro della Mineralogical Survey, John Playfair, geologo e allievo di James Hutton, ottiene un'accurata descrizione dello Schehallien. Il monte risulta composto sostanzialmente di tre tipi diversi di roccia, di densità 2.64, 2.83 e 2.77. Playfair suddivide idealmente il monte in 960 sezioni verticali. Supponendo omogenea ogni colonna, con una densità pari a quella delle rocce superficiali, valuta il contributo di ciascuna all'effetto sulla direzione della verticale e, con i risultati ottenuti da Maskelyne, calcola in 4-559 la densità media della terra.[28]

---

[26] Presentando i risultati alla Royal Society Maskelyne afferma "of consequence they proved the general diffusion of gravity through terrestrial substances, and offered data for determining the medium density of the earth, compared with that of bodies at its surface" Maskelyne si augura poi che le dimensioni e la figura del monte siano determinate con maggior precisione e che la sua densità media sia valutata mediante prospezioni geologiche, in modo da ottenere un sicuro valore per la massa della terra – Maskelyne: An account of observations made on Schehallien for finding its attraction. Phil. Trans. of R.A.S. vol. 65, pp. 500-542, 1775.

[27] Hutton: Phil. Trans. vol. 68, p. 689, 1778.

[28] Playfair: Account of Lithological Survey of Schehallien, made in order to determine the specific Gravity of the Rocks which compose that mountain. Phil. Trans. of R.A.S. for 1811, pp. 347-377 (a p. 356 si trova un riferimento indiretto al lavoro di Hutton).

Negli stessi anni, Henry Cavendish ottiene in laboratorio un nuovo valore (5.48) della densità media terrestre con la bilancia di torsione.[29] Non ritenendo attendibile quel valore, George Biddle Airy progetta un nuovo esperimento in cui è aggirata la difficoltà dovuta alla non sicura conoscenza della massa perturbante, come nell'esperimento allo Shehallion, operando all'interno di un pozzo di una miniera. Una diretta conoscenza degli strati che la compongono fornisce infatti un più attendibile valore della massa agente sul moto del pendolo posto al fondo di una miniera e poi alla sua superficie. Alla meta dell"800, avendo operato in un pozzo profondo 1256 piedi della miniera di carbone di Harton, Airy[30] presenta un'ampia relazione del suo esperimento gravimetrico, riuscito nel 1854, dopo due precedenti infruttuosi tentativi fatti nel 1826 e nel 1828.[31]

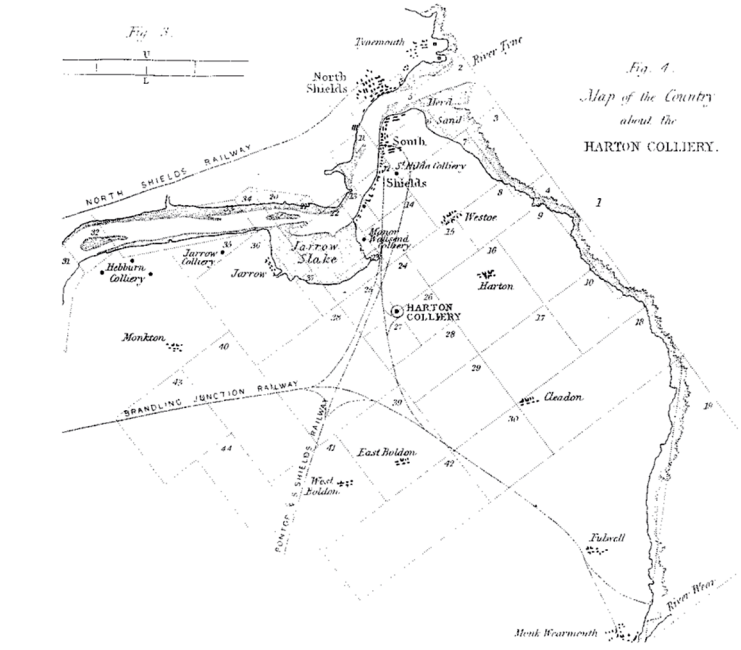
Le *Figg. 2* e *3* presentano due mappe delle zone dei primi rilievi gravimetrici in Gran Bretagna; le successive *Figg. 4, 5* e *6* due profili di anomalie di gravità lungo l'Arco Alpino (da Mantova a Monaco di Baviera e da Graz a Vienna) e carta delle anomalie di gravità nel Mar Adriatico centro-settentrionale.

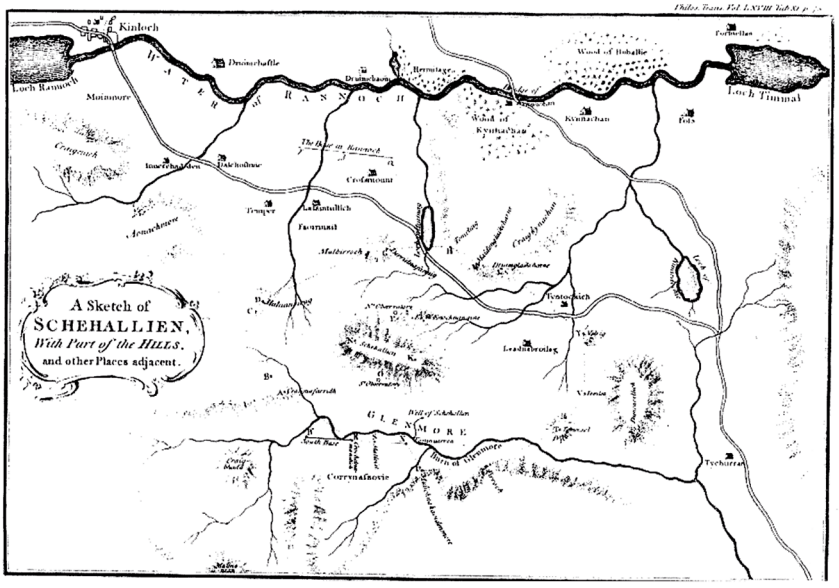
---

29 A riguardo, Schiaparelli scrive, commemorando Carlini: "Sul Moncenisio determinò la lunghezza del pendolo semplice a secondi, all'altezza di circa mille tese sopra il livello del mare; da cui trasse il numero 4.39 per la densità della terra, alquanto minore di quelli dedotti per altra via da Cavendish, Reich, Bally ed Airy" (valore molto discordante rispetto all'attuale valore della densità media della terra, pari a 5.5134 $gr/cm^3$, con un'incertezza pari a ±0.0005) – Con l'eccezione di quello di Cavendish che opera con la bilancia di torsione (ovvero con un metodo di misura del tutto differente), tutti gli altri valori sottostimano il valore della densità media terrestre, prendendo in considerazione solo le masse della crosta terrestre, notevolmente più leggere di quelle interne. – Schiaparelli: Sulle anomalie della gravità. Riv. Geografica It. anno III, 1896.

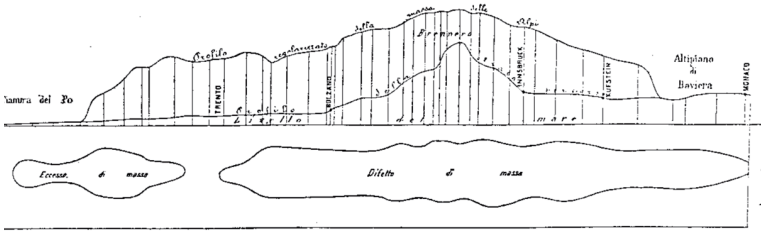
30 Airy si occupa anche di geofisica, proponendo che le catene montuose si comportino come blocchi di diverso spessore galleggianti in equilibrio isostatico in un mantello fluido più denso. In tal modo, egli dà una spiegazione delle anomalie gravitazionali osservate sull'Himalaya.

31 Airy: Phil. Trans. of R.A.S. vol. 146, pp. 297-355, 1856.

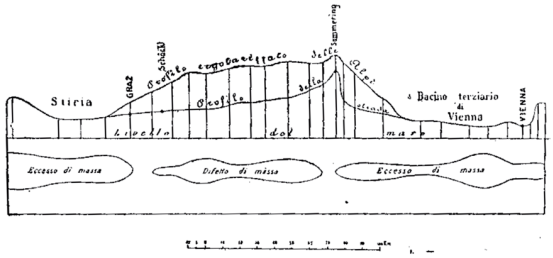


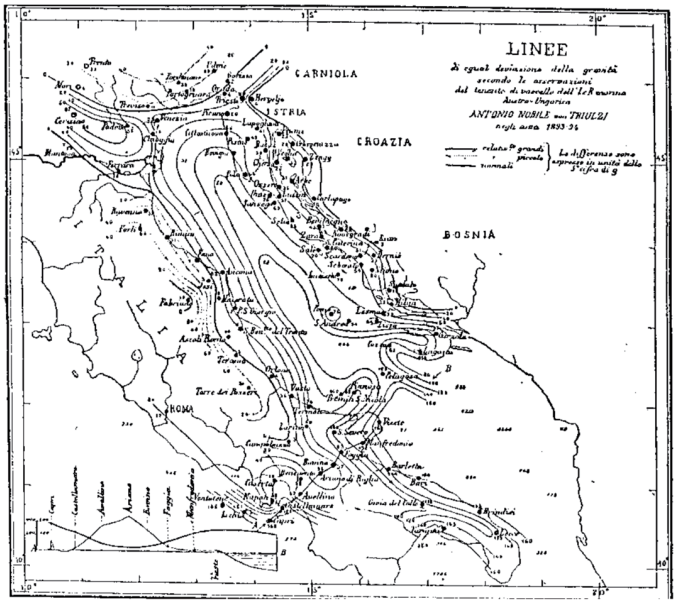

*Figg. 2, 3 – Mappe delle zone dei primi rilievi gravimetrici in Gran Bretagna.*




Anomalie della gravità lungo la via da Mantova a Monaco attraverso le Alpi osservate col pendolo da R. von Sterne




Anomalie della gravità lungo la via da Graz a Vienna attraverso le Alpi, osservate col pendolo da R. von Sterneck.




*Figg. 4, 5, 6 – Profili di anomalie di gravità lungo l’Arco Alpino e carta delle anomalie nel Mar Adriatico.*

## 4. Successivi rilievi gravimetrici in Italia

I rilievi gravimetrici, in Italia, continuano anche nella seconda metà dell"800, con minore frequenza, ma maggiore accuratezza, data la maggiore precisione degli strumenti allora a disposizione, come presentato in una nota dello Schiaparelli.[32] Tra queste, merita menzione la misura della deviazione della verticale, ad opera del prof. Ignazio Porro e del dr. Vincenzo Reina, nel 1885, nella sua componente trasversale (cioè diretta nel senso dei paralleli), tra la Specola di Milano e quella di Torino, perché "non è tutto dovuto all'attrazione delle montagne, ma potrebbe in parte essere attribuito a distribuzioni molto anormali della densità sotterranea nei terreni della valle Padana".[33] Una misura di gravità assoluta è invece eseguita dal prof. Giuseppe Lorenzoni, Direttore della Specola di Padova, nel 1893, per conto della Commissione Geodetica Italiana.[34]

Negli stessi anni 1887-94, una campagna, su vasta scala, dalla Danimarca all'Italia settentrionale è compiuta dalla Marina austriaca.[35] La stessa marina austriaca continua poi i rilievi nel mar Adriatico centro-settentrionale, negli anni 1892-94.[36] Le sopraccitate *Figg. 4, 5* e *6* mostrano due profili di anomalie di gravità lungo l'Arco Alpino, ottenute nella prima delle due campagne, e la carta delle anomalie di gravità nel Mar Adriatico centro-settentrionale, ottenute nella seconda campagna. I rilievi gravimetrici hanno poi una forte ripresa nel primo dopoguerra, con la misura di alcune traverse, e maggiormente nel secondo, con vere e proprie campagne gravimetriche (un esempio in *Fig. 7*). Dopodichè tenuto conto di densità medie della crosta ter-

---

32 G.V. Schiaparelli: Sulle anomalie della gravità. Discorso letto alla Società di Scienze naturali di Milano, il 1° marzo 1896.

33 A riguardo, è oggi ben nota, da rilevi geofisici profondi, la presenza del cosiddetto corpo d'Ivrea la cui densità è superiore a quella media della crosta terrestre.

34 G. Lorenzoni: Determinazione della gravità relativa a Padova, Milano e Roma fatta nell'autunno 1893 mediante l'apparato pendolare di Sterneck. Atti del R. Ist. Veneto, Tomo V, Serie VIII, 1893.

35 Von Sterneck: Die Schwerkraft in den Alpen. Mitteilungen, vol XI, Ist. Geografico Militare di Vienna.

36 Relative Schwerbestimmungen durch Pendelbeobachtungen, ausgefuhrt durch die K.K. Kriegs-marine in der Jahren, 1892-94. Ministero Austriaco della Guerra e marina,, Vienna, 1895.

restre (come mostrato in *Fig. 8*), si è provveduto al calcolo delle anomalie di Bouguer (un esempio è mostrato in *Fig. 9* e la mappa delle stesse riportata in *Fig. 10*).

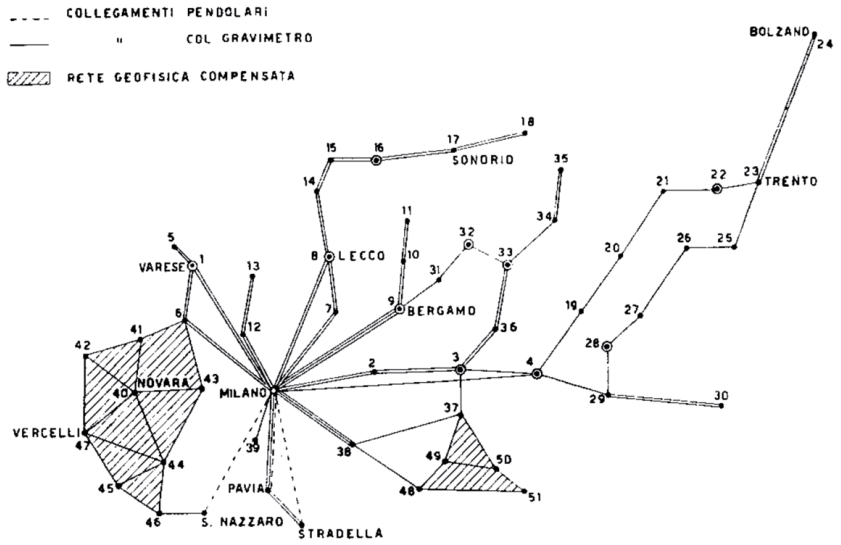
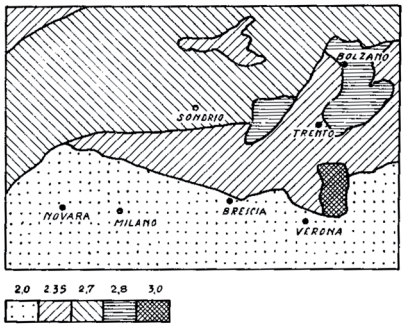



*Fig. 7 – Una campagna gravimetrica nella pianura padana centrale, nelle Prealpi ed Alpi Centrali.*

Ulteriori campagne estendono i rilievi anche all'interno di tutta l'area alpina (come mostrato dal grafico della rete gravimetrica di *Fig. 11*), fino ai confini nazionali per collegarle alle reti degli stati confinanti (nelle *Figg. 12* e *13* sono illustrate due monografie), permettendo un'estensione anche del calcolo delle anomalie di Bouguer a tutta l'area in esame, come riporta la mappa di *Fig. 14*. A riguardo, si ricorda che le anomalie Bouguer, a loro volta, corrette per i contributi delle masse topografiche, sono necessarie per il calcolo del geoide gravimetrico i cui primi calcoli in Italia (affiancati a quelli più speditivi, ma meno precisi, del geoide astro-geodetico) risalgono agli inizi degli anni '80 del 900 e sono terminati al volgere del millennio. Attualmente il geoide italiano ha una precisione media di qualche centimetro, con un errore di stima globale non superiore a pochi decimetri.




I) - Quaternario in genere, alluvioni fluviali antiche e recenti, depositi di litorale e lacustri, morenico
densità media = 2,0

II) - Calcari, calcari marnosi, complessi conglomeratico - arenaceo-calcareo-scistosi
densità media = $2,3_6$

III) - Graniti, scisti cristallini in genere (filladi, gneiss, micascisti)
densità media = 2,7

IV) - Porfidi in generale, porfiriti, dioriti
densità media = 2,8

V) - Basalti, ecc.
densità media = 3,0.

*Fig. 8 – Carta delle densità medie della crosta terrestre desunta da rilievi geologici.*

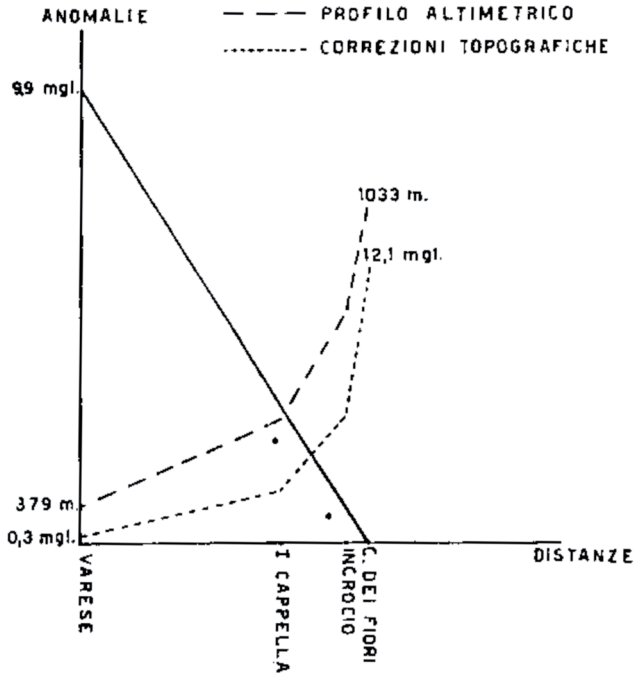



*Fig. 9 – Calcolo delle anomalie di Bouguer.*

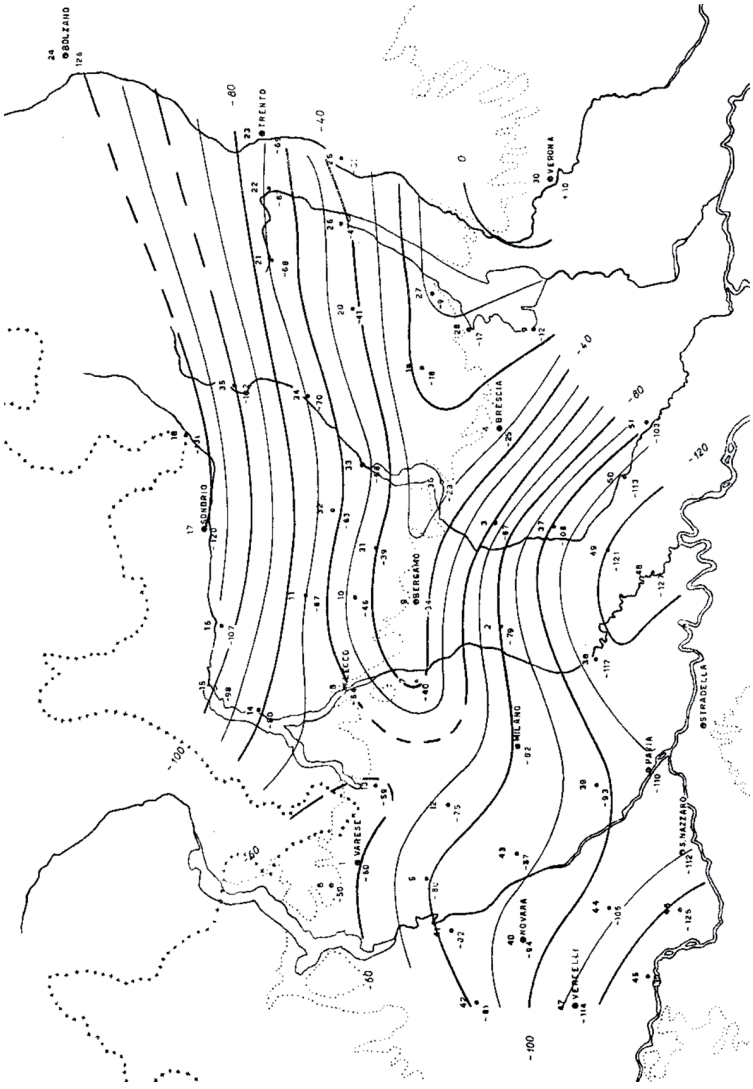



*Fig. 10 – Mappa delle anomalie di Bouguer della pianura padana centrale, delle Prealpi ed Alpi Centrali.*[37]

[37] Mariano Cunietti: 51 Misure di gravità relativa eseguite in Italia settentrionale nel 1949, Rivista Geomineraria, Anno X, n. 2, 1949.

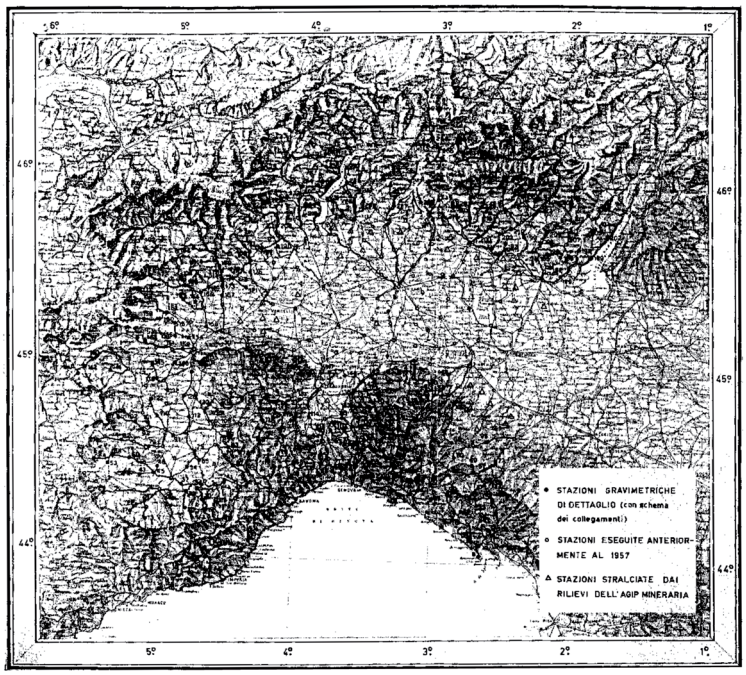



*Fig. 11 – Estensione delle campagne gravimetriche alle zone alpine centro-occidentali.*[38]

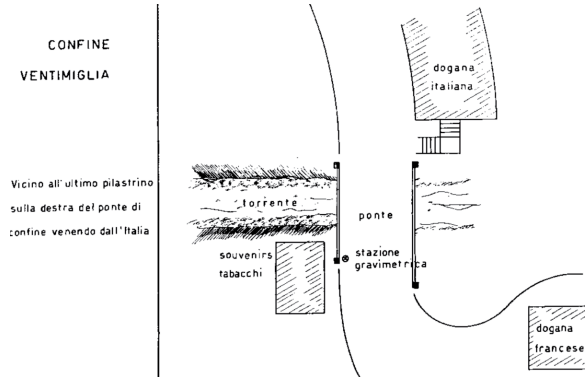



*Fig. 12 – Un esempio di monografia di un caposaldo gravimetrico.*

[38] Giuseppe Inghilleri: Completamento del rilievo gravimetrico nell'Italia nord occidentale. Bollettino di Geodesia e Scienze Affini, anno XVIII, n. 3, 1959.

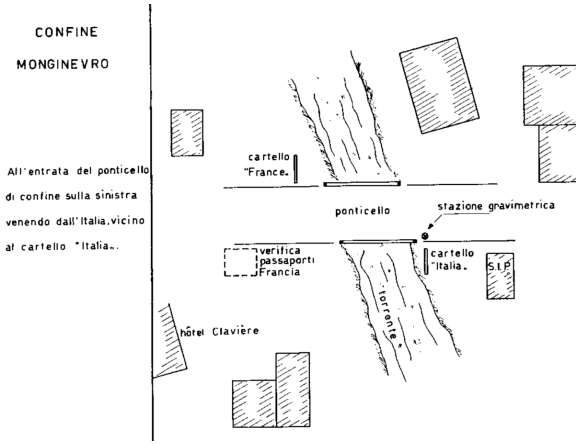



*Fig. 13 – Un esempio di monografia di un caposaldo gravimetrico.*

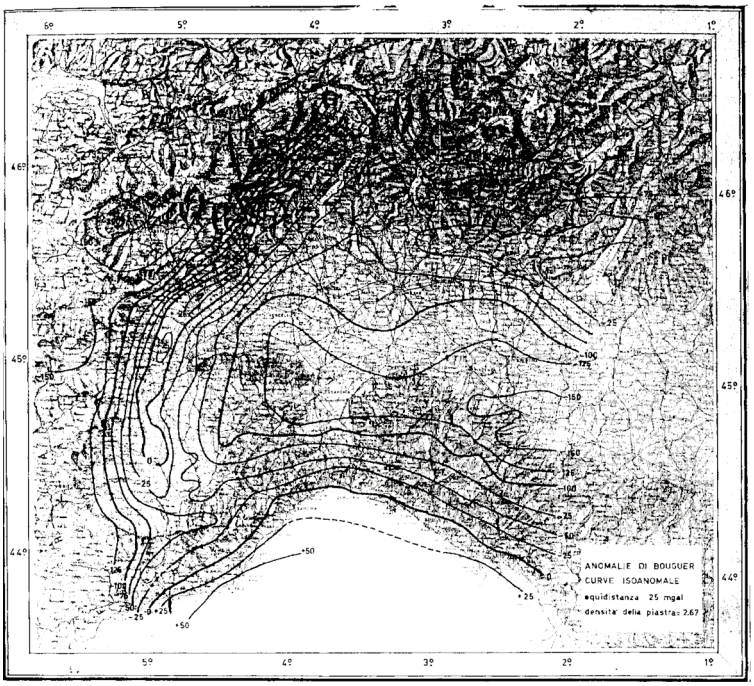



*Fig. 14 – Mappa delle anomalie di Bouguer estesa alle zone alpine centro-occidentali.*

## 5. Appendice – Una delle prime applicazioni dei minimi quadrati a Milano

Nel 1825, ad appena quattro anni dalla definitiva formulazione del metodo dei minimi quadrati, ad opera di Gauss,[39] il Carlini applica questo metodo, per il calcolo di una regressione lineare, allo scopo di eseguire la taratura dell'asta di un pendolo, confrontando tra loro i metalli o le leghe: ottone, ferro ed acciaio, con un metro campione.[40] La tabella di *Fig. A.1*, riporta con la grafia autografa del Carlini, innanzitutto la data dello scritto, poi lo svolgimento completo (facente uso del passaggio ai logaritmi e viceversa per eseguire le moltiplicazioni e le divisioni) del calcolo di un sistema di due equazioni in due incognite.[41]

Non datato, ma verosimilmente coevo, in quanto trovato nello stesso faldone, nello stesso incartamento contenuto in esso, ed addirittura negli stessi cartigli, raccolti insieme, è il calcolo di tutta la regressione, eseguita per la suddetta taratura, come mostrato nelle tabelle delle *Figg. A.2, A.3* e *A.4*. Il primo passaggio esegue il calcolo delle medie, per gruppo d'osservazioni (temperature rilevate e dilata-

---

[39] Il metodo dei minimi quadrati è presentato da Legendre, nel 1805 (che chiama il metodo: *moindres carrés*, da cui il nome attuale: minimi quadrati), e da Gauss, nel 1809, sulla base di un suo manoscritto, del 1795, e sulla scorta di alcuni tentativi infruttuosi di Eulero. Nel 1821, Gauss presenta alcune estensioni del metodo dei minimi quadrati che lo formalizzano, così come è attualmente conosciuto.

[40] L'esperimento al Moncenisio è eseguito nel 1822. Carlini ritiene che l'effetto dell'attrazione della montagna provochi una differenza di 210 $\mu m$, nella lunghezza del pendolo che dà il secondo di tempo solare medio, rispetto ai 993.5 *mm* misurati da Biot a livello del mare, a Bordeaux, come si legge nella sua nota, pubblicata nel 1824. Non potendo confrontare la lunghezza del pendolo direttamente con i campioni del metro di Brera, Carlini costruisce un campione secondario, con tre metalli diversi le cui dilatazioni, in funzione della temperatura, determina per confronto con ben quattro campioni del metro (due di Brera, un terzo del Moscati ed uno della Specola di Torino). In seguito, nel 1825, il Carlini rielabora queste misure applicando il metodo dei minimi quadrati, allora innovativo.

[41] L'appunto, confrontato con le tabelle, presentate nell'immediato prosieguo, sembra quasi un esercizio preliminare, per impratichirsi del nuovo metodo, ma la data e l'autorevolezza del computante danno comunque altissimo rilievo alla sua presentazione. Infatti ancora una volta, merita di essere sottolineata la modernità, per l'epoca, e la completezza scientifica delle ricerche svolte dal Carlini.

zioni termiche dell’ottone, del ferro e dell’acciaio, rispetto al metro campione), per poter poi scrivere, immediatamente sotto, le equazioni della regressione lineare sui valori medi, rispetto alla temperatura osservata.

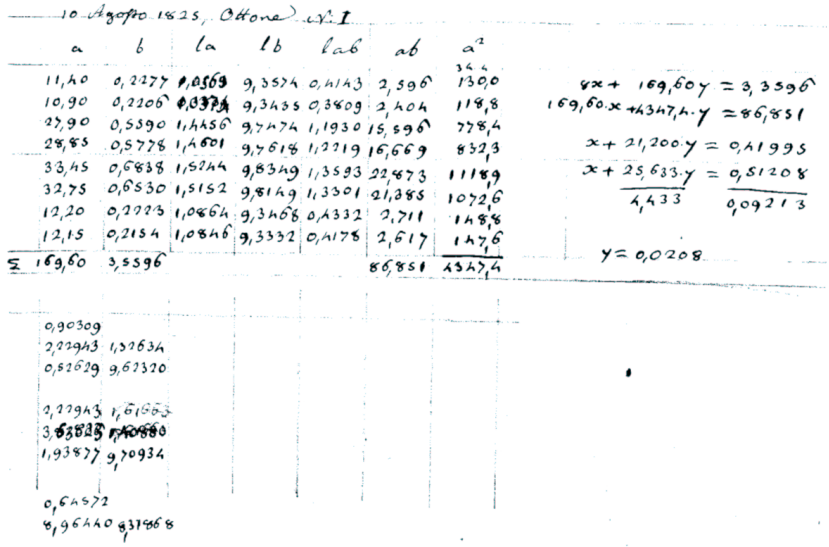



*Fig. A.1 – Calcolo di una regressione lineare per mezzo dei minimi quadrati. (Milano, 10 agosto 1825).*

Dopodichè l’autore procede ad una seconda regressione lineare, per tener conto della dilatazione termica del metro campione, assunta da informazioni a priori, come espressamente scritto. Lo svolgimento è un po’ meno facilmente leggibile, anche e forse soprattutto, per la mancanza di qualche tabella numerica, riassuntiva di alcuni passaggi, ma il significato matematico dell’operazione è comunque inequivocabile.

In ogni caso, è innegabile la correttezza del punto d'arrivo dei calcoli eseguiti, costituito da una tabella a quattro colonne, frutto dell'interpolazione, secondo le regressioni lineari stimate, delle dilatazioni termiche dei metalli e delle leghe: ottone, ferro ed acciaio (usati per l'asta del pendolo), in funzione della temperatura ed indirettamente della dilatazione termica del metro campione, assunta da informazioni a priori.[42]

[42] Le tabelle, appena presentate, sono a testimonianza del percorso d'eccellenza, compiuto dagli astronomi, geodeti e cartografi della Specola di Brera, ed a sostegno di quanto ancora oggi si continua a studiare, nella Scuola di Milano, nell'ambito del trattamento delle osservazioni, sulla scorta anche di così importanti inizi che, fra l'altro, possono annoverare Boscovich e la formalizzazione matematica del metodo della minima somma dei moduli, di derivazione galileiana.

- Dopo Carlini, per primo Schiaparelli, suo immediato successore, nella direzione della Specola di Milano e professore di Geodesia nel neonato Politecnico di Milano, nelle sue opere ponderose, scrive del metodo dei minimi quadrati, passando dall'utilizzo a scopo di ricerca, alla divulgazione alta, anche a scopo didattico.
- Dopodichè all'inizio del '900, su indicazione di Celoria, successore dello Schiaparelli, nella direzione della Specola di Milano e professore di Geodesia nel Politecnico di Milano, è attivato il primo corso di Teoria degli Errori.
- Questo corso è proseguito da Gino Cassinis e, ad esso (immediato predecessore dell'odierno corso di Trattamento delle Osservazioni), fa poi seguito il corso di Teoria e Pratica delle Misure, tenuto da Cunietti e dalla signora Giovanna Togliatti.

Non stupisca invece il non-uso dei minimi quadrati nella compensazioni delle reti, da parte di Carlini e di Cesaris, (ovvero Angelo De Cesaris) ed Oriani che lo hanno preceduto. Infatti:

- in date antecedenti il 1804 (a loro volta, precedenti le prime presentazioni del metodo, da parte di Legendre e Gauss), quando il governo napoleonico intima, agli astronomi di Brera, l'interruzione di tutte le operazioni geodetiche in Lombardia (ad eccezione del controllo della stabilità dei capisaldi),
- l'enorme volume di calcoli, necessari per eseguire le compensazioni delle reti geodetiche, ed un mondo ancora completamente privo di sussidi di calcolo, ad eccezione delle tavole dei logaritmi, sono una giustificazione pienamente sufficiente, a riguardo.

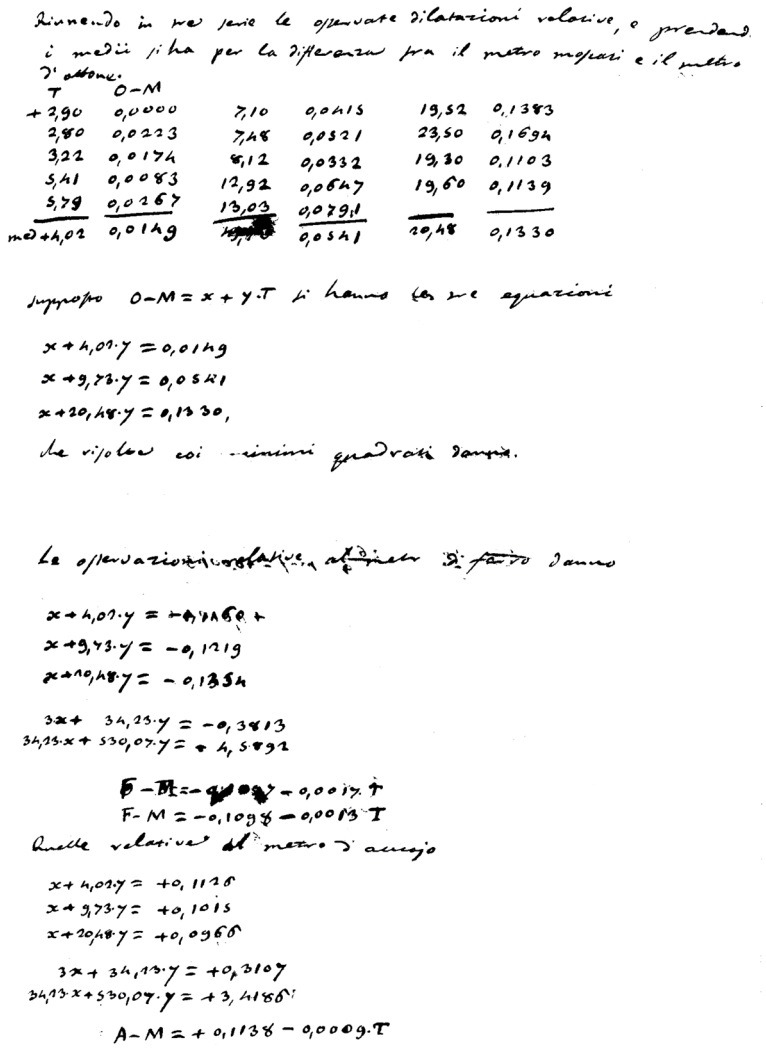



*Fig. A.2 – Calcolo di una regressione lineare (delle dilatazioni termiche rilevate per i metalli e le leghe: ottone, ferro ed acciaio, in funzione della temperatura misurata) con il metodo dei minimi quadrati: stima dei coefficienti della regressione lineare.*

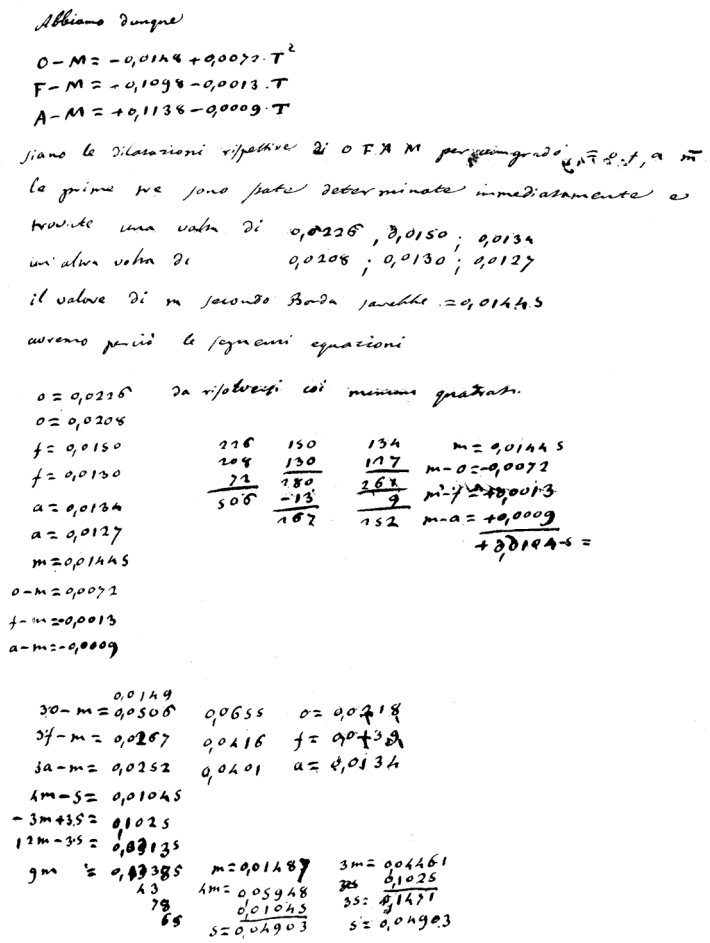


*Fig. A.3 – Sviluppi del calcolo della regressione lineare, per tener conto della dilatazione termica del metro campione, assunta da informazioni a priori. (secondo Borda, cfr. scritto riportato).*

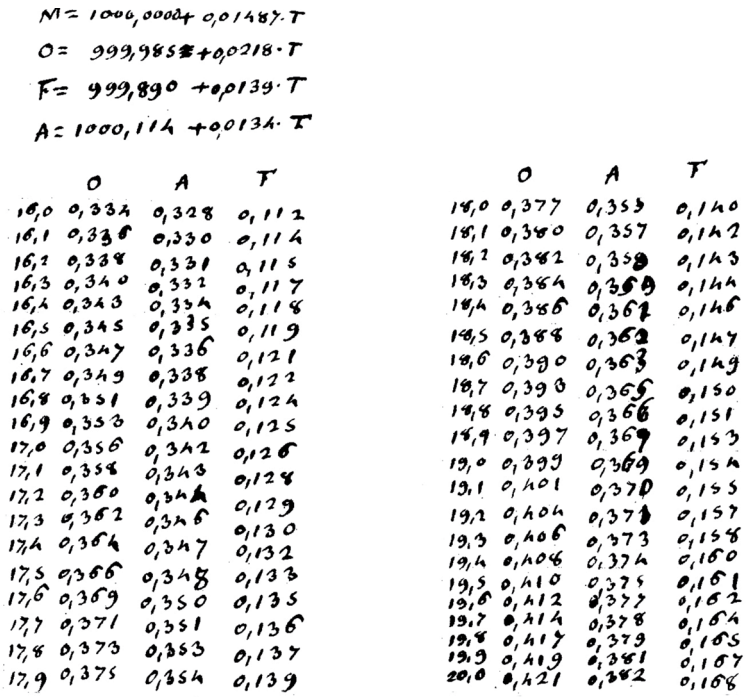



*Fig. A.4 – Interpolazione, secondo le regressioni lineari stimate, delle dilatazioni termiche dei metalli e delle leghe: ottone, ferro ed acciaio, in funzione della temperatura e della dilatazione termica del metro campione, assunta da informazioni a priori.*

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

A. Bordoni, *Geodesia elementare.* Tipografia degli Eredi Bizzoni, Pavia, 1859.

F. Schiavoni, *Principi di Geodesia.* Stabilimento tipografico dell'Unione, Napoli, 1880.

E. Pucci, *Fondamenti di Geodesia.* Vol. I e II. Ulrico Hoepli, Milano, 1883.

N. Jadanza, *Elementi di Geodesia.* Tip. lit. CV. Giorgis, Torino, 1895.

V. Reina, *Corso di Geodesia.* A cura di C. De Caroli e D. Benedetti. Università degli Studi di Roma – La Sapienza, Roma, 1901.

G. Ciconetti, *Geodesia e Topografia.* Stabilimento tipo-litografico del Genio Civile, Roma, 1927.

P. Pizzetti, *Trattato di Geodesia teoretica.* Nicola Zanichelli, Bologna, 1928.

G. Cassinis, *Lezioni di Topografia con elementi di Geodesia.* Libreria Editrice Politecnica – Cesare Tamburini, Milano, 1938.

G. Boaga, *Elementi di Geodesia e Topografia.* CEDAM – Casa Editrice Dott. Antonio Milani, Padova, 1943.

G. Cassinis, *Complementi di Topografia e Geodesia.* Libreria Editrice Politecnica – Cesare Tamburini, Milano, 1955.

L. Solaini, *Topografia.* Libreria Editrice Politecnica – Cesare Tamburini, Milano, 1956.

A. Marussi, *Corso di Geodesia.* Università degli Studi di Trieste, Trieste, 1957.

P. Dore, *Geodesia e Topografia.* Casa Editrice del Prof. Riccardo Pàdron, Bologna, 1960.

C.F. Aquilina, *Lezioni di topografia.* CEDAM – Casa Editrice Dott. Antonio Milani, Padova, 1963.

C. Mazzon, *Lezioni di Geodesia.* Istituto Idrografico della Marina, Genova, 1970.

G. Inghilleri, *Topografia Generale.* UTET, Torino, 1974.

M. Cunietti, *Le misure e il loro trattamento.* CLUP, Milano, 1977.

G. Birardi, *Corso di Topografia.* Pitagora Editrice, Bologna, 1978.

G. Folloni, *Principi di Topografia.* Ed. Patron, Bologna, 1982.

V. Tomelleri *et al.*, *Algoritmi Topografici Unificati.* Edizioni Metria, Padova, 1991.

Istituto Lombardo (Rend. Scienze) 145, 87-95 (2011)

# UNA STORIA POCO NOTA. LE LEGGI RAZZIALI E LA CHIMICA. MILANO 1941

ANGELO ALBINI (*), PAOLA VITA FINZI (*)

Nota presentata dal s.c. Angelo Albini
(Adunanza del 5 maggio 2011)

SUNTO. – Alla chiusura dell'accesso alle università con le leggi razziali, la comunità israelitica milanese reagì istituendo una scuola speciale, in tutto paragonabile a un corso universitario, scegliendo la chimica come materia. Questo tentativo ebbe successo, come descritto ed inquadrato nell'ambiente scientifico e accademico del tempo.

***

ABSTRACT. – The racial laws inhibited the access to universities. The Israelite community in Milan reacted by establishing a special course, perfectly matching a university course, and chose a curriculum in chemistry. This highly successful attempt is presented in the frame of the scientific and academic situation of the time.

Un episodio della cultura milanese ed italiana che forse vale la pena di rievocare per il coraggio e la lungimiranza mostrati in un momento difficile è quello dell'istituzione di corsi universitari di chimica presso l'Istituto Israelitico appunto a Milano nel 1941. Come è ben noto, nel 1938 col Regio Decreto Legge 5 settembre 1938, XVI, n. 1390 «Provvedimenti per la difesa della razza nella scuola fascista» e con

(*) Dipartimento di Chimica dell'Università di Pavia.
E-mail: angelo.albini@unipv.it

quello successivo del 15 novembre 1938 - XVII, n. 1779, «Integrazione e coordinamento in unico testo delle norme già emanate per la difesa della razza nella Scuola italiana» [1] le persone di «razza ebraica» vengono escluse dalle «scuole statali o parastatali di qualsiasi ordine e grado e dalle scuole non governative, ai cui studi sia riconosciuto effetto legale», sia come docenti (art. 1) che come discenti (art. 3).

Pertanto dal 16 ottobre 1938 vengono sospesi dal servizio gli insegnanti di ogni ordine, compresi i professori, gli aiuti e assistenti universitari. Analogamente i liberi docenti di razza ebraica vengono sospesi dall'esercizio della libera docenza (art. 1 della stessa legge). Novantanove professori vengono pertanto sospesi; tra di essi cinque chimici: Cesare Finzi, ordinario di Chimica farmaceutica a Perugia, Giorgio Renato Levi, ordinario di Chimica generale ed inorganica a Pavia, Mario Giacomo Levi, ordinario di Chimica industriale al Politecnico di Milano, Leone Maurizio Padoa, ordinario di Chimica generale ed inorganica all'Università di Modena e Ciro Ravenna, ordinario di Chimica agraria all'Università di Pisa.[2] A questi vanno aggiunti sette liberi docenti privati dell'esercizio (tra cui tre donne).[3] Si tratta di studiosi illustri che ebbero un ruolo rilevante nell'insegnamento, nella ricerca e nello sviluppo dell'industria, il cui allontanamento produce un grave danno allo sviluppo scientifico e tecnologico.

Così pure si stabilisce che «i membri di razza ebraica delle Accademie, degli Istituti e delle Associazioni di scienze, lettere ed arti», incluso ad esempio l'Istituto Lombardo, presieduto allora da un illustre chimico, Giuseppe Bruni,[4] cessino «di far parte delle dette istituzioni a datare dal 16 ottobre 1938-XVI» (art. 2). Sulle vicende collegate all'applicazione delle leggi razziali presso l'Istituto Lombardo è già stato riferito.[5]

La legge peraltro prevede che «le comunità israelitiche possano aprire, con l'autorizzazione del Ministro per l'educazione nazionale, scuole elementari con effetti legali per fanciulli di razza ebraica, e mantenere quelle all'uopo esistenti» (art. 5) e che «scuole d'istruzione media per alunni di razza ebraica potranno essere istituiti dalle comunità israelitiche o da persone di razza ebraica» (art. 6).

Quanto drammatico e sostanzialmente inaspettato sia questo evento per le persone colpite è stato tante volte ricordato. Improvvisamente diventati diversi e messi al bando, con poco o nullo aiuto di quelli che fino al giorno prima erano compagni e amici. Per

usare le parole di uno dei personaggi degli eventi riportati in seguito, Anna Marcella Falco allora studentessa quindicenne del Liceo Manzoni, «Ma diversa da chi? E perché? Non parlo, forse, come tutti gli altri, non mangio, mi vesto, studio, rido e piango come loro?».[6]

A Milano, in presenza di una comunità che aveva superato, con le provincie vicine, le cinquemila persone esisteva una scuola ebraica, che da qualche anno si intitolava Istituto Israelitico Alessandro Da Fano, dal nome del Rabbino Capo di Milano. Qui esistevano già dall'anteguerra asilo e scuola elementare e dal 1931 il ginnasio-liceo. La scuola aveva sede in via Eupili in zona Sempione ed era diretta dal prof. Emilio Schreiber. La comunità, di cui era presidente l'industriale Federico Jarach e vice presidente il prof. Mario Falco, riuscì ad accogliere gli studenti espulsi dalle scuole creando un proprio liceo. Mario Falco ne propose la direzione a Yoseph Colombo, costretto a lasciare la presidenza del liceo scientifico di Ferrara, che si dedicò con grande impegno a questo compito, scegliendo fra gli insegnanti disponibili, purtroppo numerosi perché, come lui stesso, esclusi dalla scuola.[7] Dopo un lavoro febbrile la scuola iniziò la sua attività nel novembre 1938. Era strutturata come il classico sistema del Liceo-ginnasio completo di otto classi, con varianti che offrivano i corsi di liceo scientifico, istituto magistrale, e istituto tecnico.

A partire dall'anno scolastico 1938-39 questa separazione degli studenti è dunque in vigore e la scuola ebraica funziona come una scuola parificata. Negli anni seguenti si manifesta il problema del proseguimento degli studi per i nuovi diplomati, dato che la legge suddetta nel '38 aveva permesso solamente che «in deroga al precedente art. 3 possano essere ammessi in via transitoria a proseguire gli studi universitari studenti di razza ebraica già iscritti nei precedenti anni accademici a Università o Istituti superiori del Regno» (art. 10). I già iscritti poterono quindi continuare a studiare fino alla laurea, seppure la loro posizione fosse difficile ed umiliante, ad esempio nelle prove d'esame erano iscritti in elenchi speciali, ma i più giovani ne erano esclusi. Vi era quindi il problema di chi si era diplomato nel frattempo sia a Milano che in altre scuole ebraiche attive nel paese e desiderava proseguire gli studi. La scuola e le famiglie sentono di dover intervenire anche su questo fronte e sotto la cura del dottor Mario Luzzato e del professor Bruno Schreiber si forma un progetto, come possiamo sentire dalle parole di quest'ultimo in una lettera a Ciro Ravenna del 16.8.1941.[8]

> Il Dr. Giorgio Rossi di Venezia [9] mi ha riferito che Ella sarebbe disposto in linea di massima a collaborare per l'organizzazione dei corsi di cultura superiore che la Scuola Media di Milano ha intenzione di istituire per l'anno scolastico venturo. Mi permetto pertanto di metterLa al corrente di quanto finora è stato preso in considerazione ed è stato fatto in merito. Dopo alcune discussioni su due o tre progetti, uno dei quali si riferiva ad un corso pratico per tecnici di laboratorio nel ramo chimica e biologia e che non si sa ancora se potrà venir effettuato, un gruppo di genitori di ex-allievi della scuola e di aderenti si sarebbe fissato sulla opportunità di iniziare la cosa con l'istituzione dei corsi ufficiali per il primo anno della laurea in chimica pura. Si tratterebbe perciò dei corsi di matematica complementare, di fisica sperimentale e di chimica generale e inorganica; in più le esercitazioni di laboratorio…I corsi teorici dovrebbero constare delle 50 lezioni ufficiali e quelli di esercitazioni di un centinaio di ore, tenute da un assistente. Il Preside, Prof. Colombo, pensa di raccogliere le adesioni in sede e fuori e credo verrà in questo senso mandata una circolare anche alle altre scuole. Il problema più grave ora è certamente quello dei docenti dato che in sede non si riesce a trovarne. Mi sono rivolto per primo al Prof. M. G. Levi di Milano che però date le sue occupazioni professionali non è in grado di accettare l'offerta. È stato lui a farmi il Suo nome e pertanto...

Come si vede si tratta di un progetto di singolare ardimento e lungimiranza. Privata del contatto con l'accademia ufficiale, la comunità israelitica progetta la creazione di un corso perfettamente identico a quello ufficiale, che meriti di essere riconosciuto ufficialmente, puntando su eccellenti insegnanti, di cui purtroppo c'era disponibilità tra quelli allontanati dalle università, aperto a tutta Italia (e infatti ci saranno iscritti provenienti da Padova e Ancona) e scegliendo una materia che allora entrava in una fase cruciale di sviluppo (e per cui era più facile trasferirsi all'estero, in particolare a Losanna, dove in effetti molti proseguiranno gli studi dopo il 1943, o per tutto il percorso, si veda sotto un caso specifico). Il progetto riesce. Non risulta possibile, come si è visto, avere M.G. Levi, a quanto si capisce dalla lettera perché quest'ultimo rimaneva molto attivo nei rapporti con l'industria, ma uno scienziato molto affermato come Ciro Ravenna accetta di tenere il corso di Chimica generale e inorganica, dopo qualche incertezza dovuta al fatto che egli non aveva mai tenuto quel corso ed era attivo come ricercatore nel campo della chimica organica, non della chimica inorganica (9.9.41).[10]

Contemporaneamente arrivano l'accettazione «in linea di principio» (si veda la lettera di G. Rossi del 16.9.41) [11] a tenere il corso di Matematica speciale per chimici da parte di un autorevolissimo studio-

so come Guido Ascoli, egli pure allontanato dall'università (tra i ben 12 matematici che ebbero questa sorte; era professore di analisi infinitesimale a Milano) e quella di Augusto Levi per la Fisica sperimentale, cosicchè Schreiber può riassumere lo stato dell'organizzazione in una lettera a Ravenna del 29.9.41.[12,13]

> Sono a riferirLe sullo stato attuale del problema dell'organizzazione dei corsi superiori presso la nostra scuola. Abbiamo avuto l'adesione da parte del Prof. Guido Ascoli di Torino (ex titolare della cattedra di analisi infinitesimale a Milano) a tenere il corso di Matematica speciale per chimici e da parte del Prof. Augusto Levi di Padova per la Fisica sperimentale. Mi permetto pertanto rinnovarLe l'invito per il corso di Chimica generale e inorganica, assicurandoLa che saremmo oltremodo onorati di poterLa avere fra di noi. Ho inoltre, da parte degli organizzatori, l'incarico di sentire il Suo parere e il Suo gradimento circa il trattamento verso i docenti. Si pensa di poter loro offrire (tenendo purtroppo conto che si tratta di un organismo modesto) L.50 per ora di lezione, più l'abbonamento ferroviario in seconda classe (o eventualmente risarcimento spese ferroviarie) e una eventuale diaria giornaliera che sono a pregarLa di volerci precisare. Si conta poi di poter allestire il laboratorio e l'aula in tempo utile, della qual cosa si occupa insieme a me il Dr. Piero Luisada di Milano al quale si penserebbe poter affidare il corso di analisi chimica qualitativa. Vorrei pure pregarLa di farci sapere eventuali suoi desideri a questo proposito, in particolare per ciò che riguarda l'arredamento e il materiale didattico...[12] (Anche il corso di fisica prevedeva esercitazioni, come da tabella ministeriale, e per la matematica Ascoli aveva esplicitamente richiesto «almeno un'ora settimanale» di esercitazioni).

Il corso regolarmente si avvia nell'anno accademico 1941-42, con tale successo che si progettò poi un corso di economia e commercio. Accoglie una trentina di studenti, di cui una parte provenienti da altre provincie italiane. Nell'autunno 1943 la scuola dovrà chiudere i corsi di ogni livello (dopo quelli che sono stati definiti i giorni eroici della scuola), ma dopo la liberazione gli esami sostenuti presso questa istituzione vennero legalmente riconosciuti ed alcuni di quegli studenti proseguirono in effetti gli studi prima all'estero (a Losanna), poi dal 1945 in Italia (a Milano, Pavia, Roma) laureandosi in chimica e svolgendo poi questa professione.

Questo è il caso per esempio della dr.sa Lia Foà, che, dopo i due anni in via Eupili e dopo esser riuscita a proseguire gli studi a Losanna quando dovette espatriare, completò il curriculum e si laureò in chimica a Pavia a pieni voti legali con una tesi dal titolo «Sovratensione del-

l'idrogeno» nell'a.a. 1945-46 (vedi *Tab. 1*). La domanda di ammissione, presentata al Magnifico Rettore il primo dicembre 1945, è molto dettagliata e permette di ricostruire la struttura ed il funzionamento del corso. In essa, la sig.na Foà dichiara che:

> ...ha conseguito la maturità classica presso le Scuole Pareggiate Ebraiche A. Da Fano in Milano nel 1941. Non ha potuto iscriversi allora all'Università in conseguenza delle note leggi razziali; si è iscritta però subito ai Corsi di Chimica di tipo universitario, organizzati dalle stesse Scuole Ebraiche, con Professori già docenti delle R. Università, frequentandoli durante gli anni accademici 1941-42 e 42-43 (fino a marzo) e sostenendo i seguenti esami...
>
> Si confida che dette frequenze e detti esami possano essere convalidati a sensi del D.L.L., 19 ottobre 1944... concernenti la reintegrazione dei diritti civili e politici dei cittadini di razza ebraica, come già è stato ritenuto a favore di compagni di studio della scrivente dall'Istituto di Chimica Industriale della R. Università di Milano e dall'Università di Roma.
>
> Nel marzo 1943, la scrivente si trasferiva in Svizzera e continuava gli studi in chimica all'Università di Losanna, iscrivendosi ai corsi per il Diploma di Chimico, che, con pochi altri esami, permettono di conseguire anche il Diploma di Ingegnere Chimico.

*Tab. 1 – Corsi 'a tipo universitario' svolti in via Eupili negli a.a. 1941-2 e 1943-4.*

| Corso | Docente | Testo |
|---|---|---|
| | I anno | |
| Chimica Generale e Inorganica | Ciro Ravenna | Bruni |
| Esercitazioni di laboratorio | Camillo Treves | Treadwell |
| Istituzioni di Matematica I | Guido Ascoli | Finzi-Pastori |
| Esercitazioni | Paggi | |
| Fisica | Augusto Levi | Castelfranci |
| Mineralogia | Bruno Schreiber | Artini |
| | II anno | |
| Chimica Organica | Ciro Ravenna | Bargellini/Karrer |
| Esercitazioni | Bruno Schreiber | |
| Chimica Fisica | Camillo Treves | Eggerth |
| Chimica Industriale Inorganica | Paolo Marcus | Natta |

Come richiesto, fu concessa l'iscrizione per il quinto anno della laurea in chimica nell'anno accademico 45-46. Dalla *Tab. 1*, che riassume i dati disponibili, si può vedere l'organizzazione didattica del secondo anno, come quella del primo pienamente rispondente alla norma

ministeriale, e la scelta dei libri di testo, anch'essi tra quelli più usati in quegli anni, e per la verità in diversi casi anche per molti anni a venire. Dalla *Tab. 2*, si vede come questa esperienza venne integrata e la laurea fu conseguita. La dr.sa Foà poi insegnò in varie scuole. Alcuni dei partecipanti purtroppo non sopravvissero, tra essi il professor Ravenna, deportato ad Auschwiz e ucciso nel 1944 (come pure fu ucciso, tra i professori citati sopra, Padoa) e alcuni studenti.

*Tab. 2 – Susseguente carriera scolastica della dr.sa Lia Foà.*

| Esami sostenuti | |
|---|---|
| Chimica Organica | Losanna 43-4, 44-5 |
| Chimica Fisica | |
| Laboratori delle Chimiche | |
| Botanica generale | |
| Istituzioni di Matematica II | Pavia, 45-6 |
| Esercitazioni di Disegno | |
| Chimica Organica II | |
| Laurea in Chimica | Pavia Nov. 46 |
| Studi moderni sulla sovratensione dell'idrogeno (rel. R. Curti) | |

Questa vicenda rimane esemplare. La scelta della chimica come materia da proporre – e con la laurea, non un perfezionamento tecnico – avviene in un momento cruciale per questa materia in Italia. Il contributo di eccezionali maestri e delle scuole da essi fondate (quasi tutti gli studiosi citati sopra sono allievi diretti o indiretti di Ciamician) permette un sostanziale progresso scientifico. A Milano si fondano nuove istituzioni e si riuniscono scienziati con particolare interesse per i derivati del petrolio e le gomme, quali Bruni, M.G. Levi, G.R. Levi. Alcuni dovranno lasciare, come M.G. Levi, al cui allontanamento viene chiamato da Torino G. Natta, che precedentemente aveva insegnato a Pavia.[14] Nel dopoguerra però Levi riprenderà la sua cattedra al Politecnico, con Natta che manteneva la propria. Questo alto livello dell'accademia combinato con la capacità dell'industria di impegnarsi in campo nuovo avvia quella fase di rapido sviluppo che per un breve periodo porterà la chimica italiana a un livello del tutto comparabile

con quello dei paesi più sviluppati e a successi come il Nobel a Natta e l'introduzione di nuovi materiali come il polipropilene isotattico (Moplen).[1]

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

[1] Regio Decreto Legge 5 settembre 1938, XVI, n. 1390. Integrazione e coordinamento in unico testo delle norme già emanate per la difesa della razza nella Scuola italiana n. 272, 29/11/1938.

[2] Cesare Finzi, ben noto per i suoi studi su composti aromatici nitrati e solforati; fu il maestro di Angelo Mangini. M.G. Levi, allievo di Nasini, a sua volta collaboratore di Ciamician, fu professore a Palermo, poi direttore dalla fondazione della Real Scuola superiore di chimica industriale a Bologna fino al trasferimento al R. Politecnico di Milano sulla cattedra di chimica industriale, fondatore della Stazione sperimentale dei combustibili e massimo esperto dell'epoca nel campo; si veda: A. Girelli, *Da Levi a Padoa, origine e sviluppo della chimica industriale in Italia*, Chim. Ind. 89[7] (2007) 177-179. A. Girelli e L. Cerutti *Lettere al Direttore*, Chim Ind. 85[7] (2003) 25-26. G.R. Levi, allievo di Bruni a Padova, dopo qualche anno nell'industria divenne professore di chimica generale a Milano e poi a Pavia (sostituendo Natta), dove diede forza alle ricerche in chimica inorganica, strutturistica e merceologia (vedi V. Riganti, *Giorgio Renato Levi*, Altronovecento (2000) 3) L.M. Padoa, professore a Cagliari, a Parma e poi successore di Levi alla cattedra di chimica industriale a Bologna, ma trasferito a Modena nel 38 è noto tra l'altro per gli studi di fotochimica; fu arrestato e ucciso nel 1945. Ciro Ravenna, collaboratore di Ciamician dell'ultima parte della ricerca di quest'ultimo, volta ad esplorare come le sostanze chimiche venissero metabolizzate dalle piante, era poi divenuto un esperto di chimica agraria fino a tenere quella cattedra a Pisa. Fu egli pure arrestato e ucciso nel 1945 (vedi anche G. Nebbia, http://www.pianetachimica.it/didattica/documenti/Sono_nipote_di_Ciamician.pdf)

[3] Liberi docenti privati dell'esercizio furono Ada Bolaffi (Milano), Clara Di Capua Bergamini (Firenze), Enrico Jolles, Tullio Guido Levi (Milano), Mario Levi Malvano (Roma), Nerina Vita (Bologna), Emilio Viterbi (Padova), si veda G. Tamburrini, http://people.na.infn.it/~tamburrini/did/Napoli_21novembre08.pdf

[4] Giuseppe Bruni, allievo di Ciamician, ordinario di chimica generale al Politecnico di Milano e a Padova, noto per le sue ricerche sulle soluzioni solide

[1] Vivi ringraziamenti vanno rivolti al prof. F.A. Schreiber e alla dr.sa A.M. Falco per l'accesso ai loro archivi privati.

e l'esperienza sulle gomme, anche come direttore del laboratorio di ricerca della Pirelli. Presidente dell'Istituto Lombardo, Accademia di Scienze e Lettere, socio nazionale dell'Accademia dei Lincei, socio onorario dell'American Chemical Society, senatore del Regno (vedi M.A. Rollier, *Giuseppe Bruni*, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 381-2.

[5] A. Silvestri, S. Morosini, *Le leggi razziali (1938) e l'Istituto Lombardo*, Istituto Lombardo (Rend. Scienze) 143 (2009) 9-36.

[6] Intervista alla sig. Falco, vedi [7].

[7] vedi L. Moneta, *Nascita, crescita e vicissitudini attuali della Scuola Ebraica di Milano*, tesi di laurea, Univ. di Milano (rel. E. Bianchi), a.a. 2000-2001 (http://www.morasha.it/tesi/mnta/). Delle persone citate, Federico Jarach, ufficiale di marina, infatti spesso ricordato come il 'Comandante' Jarach, industriale meccanico, fu presidente della comunità israelitica per più di 10 anni.

[8] Lettera dattiloscritta di B. Schreiber a C. Ravenna, datata Trieste, 16.8.1941. I documenti [8-12] provengono dall'archivio personale del Prof. Fabio A. Schreiber.

[9] v. lettera manoscritta del 11.8.41 di G. Rossi che risponde a cartolina del 30.7 di B. Schreiber indicando la disponibilità in linea di principio di Ravenna, che desiderava però più particolari.

[10] v. lettera manoscritta di C. Ravenna a B. Schreiber, datata Ferrara 9.9.1941.

[11] v. lettera manoscritta di G. Rossi a B. Schreiber datata Venezia 16.9.41.

[12] v. lettera dattiloscritta di B. Schreiber a C. Ravenna, datata Trieste, 29.9.1941.

[13] Evidente dalle lettere sopra il ruolo determinante di Bruno Schreiber nell'organizzazione dei corsi. Il prof. Bruno Schreiber era tra i liberi docenti privati dell'esercizio ed insegnava scienze nella scuola ebraica. Yoseph Colombo, nato a Livorno nel 1897, dove aveva conseguito il primo titolo rabbinico, per poi laurearsi in filosofia con Giovanni Gentile all'Università di Pisa nel 1920, era stato docente e poi preside al Liceo "Roiti" di Ferrara fino all'emanazione delle leggi razziali. Sostenitore del potenziamento della scuola ebraica per scongiurare il pericolo della completa assimilazione; insieme al prof. Mario Falco aprì in via Eupili la scuola ebraica milanese. Dopo la guerra fu nominato preside del Liceo Berchet. Mario Falco nacque nel 1884. Già assistente all'Università di Torino, dal 1911 fu docente di diritto ecclesiastico all'Università di Macerata, prima, a quella di Parma, poi, e, infine, alla Statale di Milano. Autore di opere fondamentali di diritto canonico. Fu maestro di Jemolo. Insegnò diritto nella scuola di via Eupili, la cui creazione aveva per primo proposto.

[14] Giulio Natta, laureato al Politecnico di Milano con Bruni, fu professore a Pavia, Roma e al Politecnico di Torino prima di tornare a quello di Milano. Celebre per le sue ricerche sulle macromolecole, ricevette il Premio Nobel nel 1963 (vedi http://www.natta.polimi.it/).

 Istituto Lombardo (Rend. Scienze) 145, 97-119 (2011)

# A KEPLER'S NOTE ON SECULAR INEQUALITIES

Nota del s.c. ANTONIO GIORGILLI (*)

(Adunanza del 5 maggio 2011)

SUNTO. – In questa nota intendo illustrare il lavoro di Keplero sulle ineguaglianze secolari nei moti planetari esponendo il contenuto di un manoscritto pubblicato solo nel 1860. Nella sua memoria Keplero mette in evidenza la necessità di un modello che descriva le ineguaglianze secolari dei pianeti come variazioni periodiche rispetto ai valori medi. Il mio scopo è attirare l'attenzione su questo punto, che sembra essere stato sottovalutato. In effetti, i riferimenti al lavoro di Keplero si limitano tipicamente ad osservare che egli notò un rallentamento nel moto di Saturno ed un'accelerazione in quello di Giove.

***

ABSTRACT. – I discuss the problem of secular inequalities in Kepler by giving account of a manuscript note that has not been published until 1860. In his note Kepler points out the need for a model, clearly inspired by the method of epicycles, that describes the secular inequalities as periodic ones. I bring attention to this point, that seems to have been underestimated, since the references to Kepler's work usually report only that he observed a decreasing mean motion for Saturn and an increasing one for Jupiter.

## 1. INTRODUCTION

The discovery by Kepler of the elliptic shape of the planetery orbits is often considered as a discontinuity with the traditional models of Classical Astronomy, based on geometrical tools such as circles, epicycles

(*) Dipartimento di Matematica, Università degli Studi di Milano, via Saldini 50, 20133 Milano, Italy. E-mail: antonio.giorgilli@unimi.it

and equants. The enthusiastic announcement of the discovery in chapter LVI of Astronomia Nova [6], where Kepler says that he was "*quasi e somno expergefactus, et novam lucem intuitus*" (like suddenly awakened from sleep, and seeing a new light) seems to confirm that this was his feeling, too. But, as often happens, reality turned out to be complex enough to escape our theories: the orbits of the planets are not exactly elliptic. This is well known today, but it seems that the circumstancy that long term deviations from the elliptic motion have been investigated in great detail by Kepler himself, with an explicit conjecture that these deviations should be periodic, is not so known, even among astronomers.

Kepler's opinion is clearly stated at the beginning of the preface to the *Tabulæ Rudolphinæ* [8], where he says:[1]

> *"Et de certitudine quidem calculi testabuntur observationes præsentium temporum, imprimis Braheanæ; de futuris vero temporibus plura præsumere non possumus, quam vel observationes veterum, quibus usus sum, vel ipsa motuum mediorum conditio, nondum penitus explorata, concursusque causarum physicarum præstare possunt, cum observationes Regiomontani et Waltheri testentur, omnino de æquationibus secularibus esse cogitandum, ut singulari libello reddam demonstratum suo tempore; quæ tamen æquationes quales et quantæ sint, ante plurimum sæculorum decursum observationesque eorum, a gente humana definiri nequaquam possunt."*

The booklet promised by Kepler was never published by him, and probably this caused the details about his work to be forgotten. A preliminary manuscript was found after his death, but it was not published until 1860, when it was included in the complete edition of Kepler's works [7]. The present memoir intends to give a short report on Kepler's note.[2] A short account on further developments after Kepler is also included.

---

[1] "And the observations made in our epoch, especially by Brahe, will prove the certainty of our calculations. However, concerning the future we can not expect so much. The validity may be questioned by ancient observations, that I'm well aware of, by the knowledge of the mean motions, that have not yet been fully explored, and by the concurrence of physical actions. The observations of Regiomontanus and Walther do indeed show that we should definitely think about secular equations, as I will explain in a specially devoted booklet. Which and how many equations we need, however, mankind will be unable to decide before many centuries of observations have been passed."

[2] I should mention that my attention on Kepler's note was prompted by a

## 2. Data from ancient observations

As the title page of the *Tabulæ Rudolphinæ* says, the idea of compiling new astronomical tables was conceived by Tycho Brahe (1546-1601) since 1564 (he was 17years old), and the actual work was started after 1572. Kepler began his collaboration with Tycho Brahe in 1600, and after Brahe's death he undertook the job of continuing the compilation. He completed the tables by 1623, but only on 1627 he could publish them. The observational data on which Kepler's work was based were largely due to his mentor Tycho Brahe, who had succeeded in measuring the positions of celestial bodies with a precision which he claimed to be 1' (actually about 2' in most cases), a great achievement for his epoch.

As it appears from the sentence quoted in the Introduction, Kepler was not just satisfied by the excellent agreement between the computational predictions based on his tables and Tycho Brahe's data. He had indeed undertaken a big work in order to compare his calculations with ancient observations available to him. This is the origin of his handwritten note.

Most of the ancient data available to Kepler were due to Johannes Müller der Könisberg (1436-1476), also named Regiomontanus, and Bernard Walther (1430-1504). They had collected a long series of observations between 1461 and 1504 which were considered as the most complete and precise at that time. Some data are due to Ptolemy (c.90-c.168), who also reports previous observations due to Chaldean astronomers (made around 229 BC) and to Dionysius (made around 270 BC). One observation is due to Copernicus.

Let me give a few examples of visual observations by Regiomontanus and Walther. This will illustrate how Kepler had to work in order to use them. The first example refers to Jupiter.[3]

> *"Anno 1478, 22 Aug. h. 3 post medium noctis fuerant in una linea* ♃ *et duo oculi* ♉ *, et erat* ♃ *occidentalior, distans per medietatem distantiæ, qua duo oculi distant, ab oculo occidentaliori; sic visui apparuit."*

---

conference given by J. Laskar at the Istituto Lombardo Accademia di Scienze e Lettere[20]. The present note can be considered as complementary to Laskar's memoir.

[3] "In 1478, august 22, tree hours past midnight, Jupiter and the two eyes of Taurus were on the same line, and Jupiter was toward west, the distance from the west eye of Taurus being half the distance between the two eyes; so it appeared to the eye."

*Tab. 1 – Observed positions of Saturn compared with the calculated ones. The first column reports the date of the observation; the second one the longitude of the observed planet as reconstructed by Kepler on the basis of the observational data by Regiomontanus and Walther; the third one the longitude predicted by Kepler; the fourth one the difference. The word "idem" in the first column means that Kepler gives two possible outcomes for his determinations of the longitude of the planet.*

| Date | Observed | | Calculated | | Difference |
|---|---|---|---|---|---|
| 2.12.1461 | $29^\circ\,38'$ | ♑ | $29^\circ\,14'\frac{1}{2}$ | ♑ | $-23'\frac{1}{2}$ |
| idem | $29^\circ\,50'$ | ♑ | $29^\circ\,14'\frac{1}{2}$ | ♑ | $-35'\frac{1}{2}$ |
| 17.09.1475 | $5^\circ\,38'\frac{1}{2}$ | ♌ | $4^\circ\,42'$ | ♌ | $-56'\frac{1}{2}$ |
| idem | $5^\circ\,54'$ | ♌ | $4^\circ\,42'$ | ♌ | $-1^\circ\,12'$ |
| 25.03.1476 | $0^\circ\,49'$ | ♌ | $0^\circ\,6'$ | ♌ | $-43'$ |
| 13.10.1476 | $21^\circ\,32'$ | ♌ | $20^\circ\,46'\frac{1}{2}$ | ♌ | $-45'\frac{1}{2}$ |
| 9.10.1477 | $2^\circ\,13'$ | ♍ | $1^\circ\,23'$ | ♍ | $-50'$ |
| idem | $2^\circ\,28'$ | ♍ | $1^\circ\,23'$ | ♍ | $-1^\circ\,5'$ |
| 19.04.1478 | $28^\circ\,10'$ | ♌ | $27^\circ\,18'$ | ♌ | $-52'$ |
| idem | $28^\circ\,36'$ | ♌ | $27^\circ\,18'$ | ♌ | $-1^\circ\,18'$ |
| 24.09.1478 | $12^\circ\,15'$ | ♍ | $11^\circ\,32'$ | ♍ | $-43'$ |
| 30.10.1479 | $27^\circ\,28'\frac{1}{2}$ | ♍ | $26^\circ\,50'$ | ♍ | $-38'\frac{1}{2}$ |
| 22.10.1481 | $21^\circ\,13'$ | ♎ | $20^\circ\,45'\frac{1}{2}$ | ♎ | $-27'\frac{1}{2}$ |
| idem | $21^\circ\,25'$ | ♎ | $20^\circ\,45'\frac{1}{2}$ | ♎ | $-39'\frac{1}{2}$ |
| 12.01.1482 | $25^\circ\,11'$ | ♎ | $24^\circ\,31'$ | ♎ | $-40'$ |
| 21.11.1484 | $23^\circ\,30'$ | ♏ | $22^\circ\,50'$ | ♏ | $-40'$ |
| 15.10.1503 | $17^\circ\,46'\frac{1}{2}$ | ♋ | $17^\circ\,0'\frac{1}{2}$ | ♋ | $-46'$ |
| idem | $17^\circ\,58'$ | ♋ | $17^\circ\,0'\frac{1}{2}$ | ♋ | $-58'\frac{1}{2}$ |
| 11.12.1503 | $15^\circ\,30'$ | ♋ | $14^\circ\,51'\frac{1}{2}$ | ♋ | $-38'\frac{1}{2}$ |
| idem | $15^\circ\,34'\frac{1}{2}$ | ♋ | $14^\circ\,51'\frac{1}{2}$ | ♋ | $-43'$ |
| 8.02.1504 | $11^\circ\,11'$ | ♋ | $10^\circ\,29'$ | ♋ | $-42'$ |
| idem | $11^\circ\,15'\frac{1}{2}$ | ♋ | $10^\circ\,29'$ | ♋ | $-46'\frac{1}{2}$ |
| 8.03.1504 | $10^\circ\,51'$ | ♋ | $10^\circ\,5'$ | ♋ | $-46'$ |
| 29.03.1504 | $11^\circ\,34'$ | ♋ | $10^\circ\,46'$ | ♋ | $-48'$ |
| 24.05.1504 | $16^\circ\,19'$ | ♋ | $15^\circ\,37'\frac{1}{2}$ | ♋ | $-41'\frac{1}{2}$ |
| 24.02.1514 | $25^\circ\,13'\frac{1}{3}$ | ♏ | $24^\circ\,56'\frac{2}{3}$ | ♏ | $-16'\frac{1}{3}$ |

*Tab. 2 – Observed positions of Jupiter compared with the calculated ones.*

| Date | Observed | | Calculated | | Difference |
|---|---|---|---|---|---|
| 20.03.1462 | $2^\circ\,15'$ | ♉ | $2^\circ\,21'\frac{3}{4}$ | ♉ | $+6'\frac{3}{4}$ |
| 26.04.1468 | $29^\circ\,24'\frac{2}{3}$ | ♊ | $29^\circ\,24'\frac{2}{3}$ | ♊ | $0'$ |
| 29.04.1468 | $29^\circ\,56'\frac{1}{2}$ | ♊ | $29^\circ\,56'\frac{1}{2}$ | ♊ | $0'$ |
| 15.03.1471 | $29^\circ\,33'$ | ♍ | $29^\circ\,16'$ | ♍ | $+17'$ |
| 21.02.1478 | $24^\circ\,33'$ | ♈ | $25^\circ\,0'$ | ♈ | $+27'$ |
| 22.08.1478 | $0^\circ\,25'\frac{1}{2}$ | ♊ | $0^\circ\,39'\frac{1}{2}$ | ♊ | $+14'$ |
| 30.09.1478 | $0^\circ\,24'$ | ♊ | $0^\circ\,42'\frac{1}{2}$ | ♊ | $+18'\frac{1}{2}$ |
| 21.11.1484 | $23^\circ\,33'$ | ♊ | $23^\circ\,48'\frac{1}{2}$ | ♊ | $+15'$ |
| 10.01.1488 | $23^\circ\,51'\frac{1}{2}$ | ♒ | $24^\circ\,2'$ | ♒ | $+10'\frac{1}{2}$ |
| 15.02.1497 | $12^\circ\,38'\frac{3}{4}$ | ♐ | $12^\circ\,38'\frac{3}{4}$ | ♐ | $0'$ |
| 8.09.1503 | $11^\circ\,37'$ | ♋ | $11^\circ\,52'$ | ♋ | $+18'$ |
| 19.01.1504 | $6^\circ\,31'\frac{2}{3}$ | ♋ | $6^\circ\,50'$ | ♋ | $+18'\frac{1}{3}$ |
| 9.02.1504 | $4^\circ\,57'\frac{1}{2}$ | ♋ | $5^\circ\,22'\frac{1}{3}$ | ♋ | $+24'\frac{5}{6}$ |
| 29.04.1504 | $11^\circ\,37'$ | ♋ | $11^\circ\,52'$ | ♋ | $+15'$ |
| 24.05.1504 | $16^\circ\,11'\frac{1}{2}$ | ♋ | $16^\circ\,35'$ | ♋ | $+23'\frac{1}{2}$ |

It should be remarked that this is an example of a quite precise observation, since the position of Jupiter is given with reference to two well identified fixed stars that can be found in a good catalog. In other cases only the relative position of two or more moving objects is given, typically conjunctions among two or more planets and/or the Moon.[4]

> *"1478, 24 Sept, 40' ante ortum solis vidi lunam circa ♄, quasi coniunctos; distabat Luna modicum ad septentrionem, ita ut inter circunferentiam eius et ♄ videretur mediare spatium unius palmæ."*

In this case Kepler determines the longitude of the Moon, which

[4] "In 1478, September 24, 40 minutes before sunrise I saw Saturn and the Moon approximately in conjunction; Moon's position was scanty on the north direction, and it appeared that between her circle and Saturn one could insert the width of a palm."

allows him to evaluate the longitude of Saturn. Sometimes the indications of Regiomontanus are definitely more challenging.[5]

> *"(...) stella ♄ videbatur inter duas Virginis, quarum lucidior est circa medietatem alæ sinistræ Virginis, alia obscurior circa oculum eius versus Leonem (...)"*

Kepler's comment is: *"Magna cum perplexitate diu conflictatus sum, qænam essent hæc duæ stellæ"* (With great perplexity and for a long I racked my brain trying to figure out which these two stars are). Then he makes an hypothesis that seems reasonable, and proceeds with the calculation.

After 1488 Walther began to observe with the help or zodiacal armillary spheres, so he could give longitudes and latitudes in degrees and minutes of arc. He was also used to add notes concerning the reliability of his observations.[6]

Kepler actually made a major effort in reconstructing the reported observations so as to find the longitudes and often also the latitudes of the planets, which allowed him to make a comparison with the tables. He also devotes some pages to a discussion of the reliability of the measured data, possibly affected by a bad setting of the armillary spheres, or by incorrect time indications. Sometimes he points out the possible existence of typographical errors. I will not discuss this aspect here.

A synopsis of Kepler's results is reported in Tabs. 1-5. I collected only data for the longitudes of the planets.[7] In many cases Kepler determines also the latitude, but these data appear not to be very relevant for the discussion concerning secular terms, so I omit them.

---

5 "(...) the star Jupiter was seen between two stars of Virgo. The brighter one is close to the center of the left wing of Virgo, the other one, less bright, is close to her eye, towards Leo (...)"

6 The report of Walther's observations has been published by Johann Schöner in 1544 (see [22]). A rather detailed account of the data collected by Walther in 1503-1504 can be found in [10] and [11].

7 In Kepler's notations, the circle of the ecliptic is divided into 12 sectors of 30° each, identified by the constellations, and the longitude is given relative to the constellation. *E.g.*, the notation 17° 13' ♎ means the longitude 17° 13' measured from the west point of the constellation of Libra. Following Kepler, in the text and in the tables I use the common astronomical symbols for the constellations. For the reader's convenience I include here a list: ♈ (Aries), ♉ (Taurus), ♊ (Gemini), ♋ (Cancer), ♌ (Leo), ♍ (Virgo), ♎ (Libra), ♏ (Scorpio), ♐ (Sagittarius), ♑ (Capricornus), ♒ (Aquarius), ♓ (Pisces).

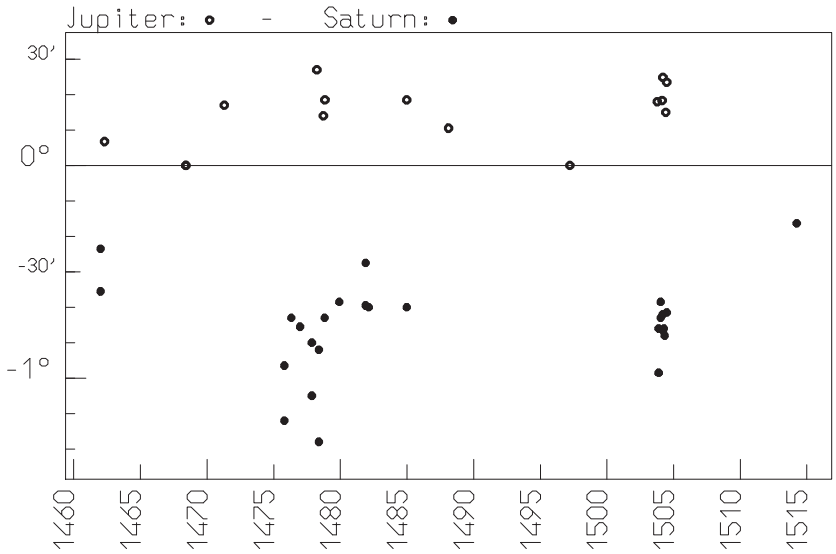



*Fig. 1 – Difference between the longitudes of Jupiter and Saturn calculated by Kepler from the* Tabulæ Rudolphinæ *and the positions evaluated from the observations of Regiomontanus and Walther,* vs. *the observation date. The plotted values come from the last column of Tabs. 1 and 2. The graph clearly shows that Jupiter seems to move faster than predicted, while Saturn is slower.*

A plot of the last column in the tables, namely the differences between the calculated positions and the observed ones, is reported in Fig. 1 for Jupiter and Saturn and in Fig. 2 for Mercury, Venus and Mars. The observational errors are quite big, which is not surprising if one recalls the few examples that I have given; thus the data point have a significant dispersion. However, the first figure clearly exhibits a systematic deviation for Jupiter ad Saturn: the difference for Jupiter is always positive (about +18' according to Kepler), while for Saturn it is always negative (about –43'). That is, Jupiter moves faster than predicted, while Saturn is slower. No systematic deviation occurs instead for the three smaller planets, although Kepler's claims that some exists also for Mars.

## 3. THE NEED FOR SECULAR EQUATIONS

From Kepler's considerations it seems that he concluded for the

necessity of secular equations[8] after a very careful examination of the last observation of a great conjunction between Jupiter and Saturn, by Walther. Walther's notes report that he observed the conjunction in the evening of may 24, 1504 (he died on June 19). However, according to Kepler's calculations the distance between the two planets should have been about 1° at that time. Kepler writes:[9]

> *"Et hic dissensus calculi in ♃ and ♄ , excurrens ad integrum gradum, est remora illa, quæ me, plurima perplexitate circumventum, per solidos quinque menses in observationibus Waltherianis exercuit tandemque ad nova consilia circa motuum mediorum speculationem adegit, deprehensa manifesta inequalitate motuum seculari. (Absolvi hucusque 18 Junii 1624.)"*

Having thus decided that a secular equation is needed Kepler turns to determining it. Here he faces big difficulties, partly due to the lack of data, partly to an hypothesis that he strongly wants to be satisfied (although this may even appear as foolish to us).

Let me discuss this part in some detail: this will enlight which secular equation he was looking for.

Kepler starts by examining five ancient data for Saturn reported by Ptolemy. The first one refers to an observation made by Chaldean astronomers:[10] *"... a. 82 die 2 Xantichi vesperi, quod ex fide Ptolemæi interpretis fuit ante Chr. anno 229 d. 1 Mart. Tunc ♄ sub australi humero ♍ visus est 2 digitos"*. Four more observations are due to Ptolemy himself. Three of them are ἀκρονυχοι (*i.e.*, with no time indication) and give the calculated oppositions of Saturn with the average Sun that occurred in 1° 13' ♎, 9° 40' ♐ and 14° 14' ♋ . The fourth one reports

---

8 It should be stressed here that the meaning assigned by Kepler to the word "equation" corresponds rather to what we call "function". In fact he was looking for a (periodic) correction of the mean motions with respect to a fixed mean value.

9 "And this discrepancy in the calculation for Jupiter and Saturn, which amounts to a whole degree, is such an obstacle that it caused me to be assailed by many perplexities, and for five solid months I have been troubled until I eventually came to think about average motions in a different way, having accepted the manifest secular inequality of the motions. (I came to this conclusion on June 18, 1624.)"

10 "... in the evening of the second day of the Xantic month of the year 82, which according to the interpreters of Ptolemy is March 1, 229 BC. Then Saturn was seen two fingers below the austral shoulder of Virgo".

*Tab. 3 – Observed positions of Mars compared with the calculated ones.*

| Date | Observed | | Calculated | | Difference |
|---|---|---|---|---|---|
| 2.12.1461 | $27^\circ\,5'\frac{1}{2}$ | ♉ | $28^\circ\,4'$ | ♉ | $+58'\frac{1}{2}$ |
| 24.12.1461 | $14^\circ\,17'$ | ♒ | $15^\circ\,23'$ | ♒ | $+1^\circ 6'$ |
| 15.09.1462 | $21^\circ\,57'\frac{1}{2}$ | ♌ | $22^\circ\,1'$ | ♌ | $+3'\frac{1}{2}$ |
| 4.10.1462 | $10^\circ\,56'$ | ♍ | $10^\circ\,39'$ | ♍ | $-17'$ |
| 11.12.1464 | $28^\circ\,42'\frac{1}{2}$ | ♎ | $28^\circ\,29'$ | ♎ | $-13'\frac{1}{2}$ |
| 19.06.1465 | $1^\circ\,57'\frac{1}{2}$ | ♉ | $2^\circ\,13'$ | ♉ | $+15'\frac{1}{2}$ |
| 26.04.1468 | $29^\circ\,24'\frac{1}{2}$ | ♊ | $29^\circ\,24'\frac{1}{2}$ | ♊ | $0'$ |
| 26.07.1471 | $0^\circ\,22'$ | ♊ | $0^\circ\,31'\frac{1}{2}$ | ♊ | $+9'\frac{1}{2}$ |
| 7.03.1474 | $0^\circ\,42'$ | ♌ | $1^\circ\,19'$ | ♌ | $+37'$ |
| 18.09.1475 | $5^\circ\,54'$ | ♌ | $5^\circ\,38'\frac{1}{2}$ | ♌ | $-15'\frac{1}{2}$ |
| 24.01.1476 | $21^\circ\,44'$ | ♍ | $22^\circ\,36'$ | ♍ | $-51'\frac{1}{2}$ |
| 19.02.1476 | $16^\circ\,53'$ | ♍ | $16^\circ\,41'$ | ♍ | $-18'$ |
| 12.04.1476 | $5^\circ\,7'\frac{1}{3}$ | ♍ | $4^\circ\,55'\frac{1}{2}$ | ♍ | $-11'\frac{5}{6}$ |
| 15.10.1477 | $5^\circ\,49'$ | ♍ | $5^\circ\,24'\frac{1}{3}$ | ♍ | $-24'\frac{2}{3}$ |
| 16.03.1478 | $27^\circ\,6'\frac{1}{2}$ | ♎ | $27^\circ\,23'$ | ♎ | $+16'\frac{1}{2}$ |
| 19.05.1478 | $12^\circ\,7'\frac{1}{2}$ | ♎ | $12^\circ\,15'$ | ♎ | $-3'\frac{1}{2}$ |

*(To be continued).*

that that Saturn was observed[11] *"in* 9° 15' ♒*, quando* ☽ *est observata dimidio gradus ultra,* i.e. *in* 9° 45' ♒*; observatus est* ♄ *ad claram Hyadum, sed lubricæ sunt circumstantiæ"*.

First Kepler recalculates the longitudes of the oppositions with the true position of the Sun, also taking into account the renumbering of zodiacal signs with respect to Ptolemy's time, which according to Kepler corresponds to 1° 3'. Adding both corrections he finds 2° 28', 10° 43' ♐ and 15° 10' ♉. Then he keeps fixed the eccentricity of Saturn's orbit,

[11] "at 9° 15' ♒, when the Moon was seen half a degree forward, *i.e.*, at 9° 45'; Saturn was observed with respect to the star named 'clara hyadum', but the circumstances are fallacious." (The star 'clara hyadum' is Aldebaran.)

*Tab. 3 – (Continued).*

| Date | Observed | | Calculated | | Difference |
|---|---|---|---|---|---|
| 30.10.1479 | $27^\circ\,24'$ | ♍ | $27^\circ\,28'\frac{1}{2}$ | ♍ | $+4'\frac{1}{2}$ |
| 15.11.1479 | $20^\circ\,56'$ | ♎ | $21^\circ\,7'\frac{1}{2}$ | ♎ | $+11'\frac{1}{2}$ |
| 28.11.1484 | $25^\circ\,52'$ | ♈ | $25^\circ\,34'\frac{1}{2}$ | ♈ | $-18'\frac{1}{2}$ |
| 20.08.1486 | $8^\circ\,0'$ | ♈ | $8^\circ\,4'$ | ♈ | $+4'$ |
| 7.09.1486 | $17^\circ\,8'$ | ♊ | $17^\circ\,14'\frac{2}{3}$ | ♊ | $+6'\frac{2}{3}$ |
| 13.09.1488 | $11^\circ\,21'$ | ♋ | $11^\circ\,21'\frac{1}{2}$ | ♋ | $+0'\frac{1}{2}$ |
| 3.10.1488 | $21^\circ\,12'\frac{1}{2}$ | ♋ | $21^\circ\,39'\frac{1}{3}$ | ♋ | $+26'\frac{5}{6}$ |
| 18.09.1490 | $0^\circ\,12'\frac{1}{2}$ | ♋ | $0^\circ\,15'\frac{1}{2}$ | ♋ | $+3'$ |
| 23.03.1491 | $22^\circ\,37'$ | ♌ | $22^\circ\,31'$ | ♌ | $-6'$ |
| 26.09.1492 | $19^\circ\,9'\frac{1}{2}$ | ♌ | $19^\circ\,13'\frac{1}{2}$ | ♌ | $+6'$ |
| 27.03.1493 | $3^\circ\,2'\frac{1}{2}$ | ♎ | $3^\circ\,11'$ | ♎ | $+8'\frac{1}{2}$ |
| 30.09.1503 | $11^\circ\,33'\frac{1}{3}$ | ♋ | $11^\circ\,57'$ | ♋ | $+23'\frac{2}{3}$ |
| 6.10.1503 | $14^\circ\,23'\frac{1}{2}$ | ♋ | $14^\circ\,34'\frac{1}{2}$ | ♋ | $+11'\frac{1}{2}$ |
| 16.11.1503 | $23^\circ\,30'$ | ♋ | $23^\circ\,59'$ | ♋ | $+29'$ |
| 19.01.1504 | $6^\circ\,31'\frac{1}{2}$ | ♋ | $6^\circ\,17'\frac{2}{3}$ | ♋ | $-13'\frac{5}{6}$ |
| 6.02.1504 | $4^\circ\,57'\frac{1}{2}$ | ♋ | $4^\circ\,56'$ | ♋ | $-1'\frac{1}{2}$ |
| 3.03.1504 | $10^\circ\,57'$ | ♋ | $11^\circ\,10'$ | ♋ | $+13'$ |
| 30.05.1504 | $20^\circ\,4'\frac{1}{2}$ | ♌ | $20^\circ\,11'\frac{1}{2}$ | ♌ | $+7'\frac{1}{2}$ |

"*quæ hodie ex accuratissimis observationibus 30 continuorum annorum stabilitur*" (which today is well established in view of 30 continuous years of very accurate observations), and by trying different positions of the aphelion he calculates the mean motion that gives him the best approximation of Ptolemy's longitudes. Here, he clearly assumes that the Earth's motion is uniform over all centuries, and calculates the intervals between two oppositions by Saturn's motion on the ellipse. This represents a first partial success, since it allows him to fit the observations within 10'. After that he comes to fit also the fourth observation. He can determine quite accurately the longitude and the time thanks to the position of the Moon, which is reported by Ptolemy.

*Tab. 4 – Observed positions of Venus compared with the calculated ones.*

| Date | Observed | | Calculated | | Difference |
|---|---|---|---|---|---|
| 14.12.1461 | 0° 7′ | ♒ | 0° 44′ | ♒ | +37′ |
| idem | 0° 31′ | ♒ | 0° 44′ | ♒ | +13′ |
| 10.01.1462 | 4° 52′ | ♓ | 4° 3′ | ♓ | −49′ |
| idem | 4° 5′ | ♓ | 4° 3′ | ♓ | −2′ |
| idem | 3° 22′ | ♓ | 4° 3′ | ♓ | +41′ |
| 19.09.1462 | 20° 16′ | ♌ | 20° 44′ | ♌ | +28′ |
| 26.09.1462 | 28° 42′ | ♌ | 28° 35′ | ♌ | −6′ |
| 20.10.1462 | 27° 37′ | ♍ | 26° 45′½ | ♍ | +8′½ |
| 25.10.1462 | 2° 38′ | ♎ | 2° 47′ | ♎ | +9′ |
| 21.02.1478 | 24° 50′ | ♈ | 25° 0′ | ♈ | +10′ |
| 11.08.1478 | 10° 51′½ | ♋ | 10° 48′ | ♋ | −3′½ |
| 15.11.1481 | 16° 54′ | ♎ | 16° 29′ | ♎ | −25′ |
| idem | 16° 46′ | ♎ | 16° 29′ | ♎ | −17′ |
| 19.11.1481 | 21° 22′ | ♎ | 20° 57′½ | ♎ | −24′½ |
| 25.11.1481 | 27° 52′ | ♎ | 28° 0′ | ♎ | −3′ |
| idem | 28° 14′ | ♎ | 28° 0′ | ♎ | +14′ |
| 20.09.1486 | 23° 6′ | ♌ | 23° 4′ | ♌ | −2′ |
| 24.09.1486 | 27° 30′¾ | ♌ | 27° 54′ | ♌ | +24′¾ |

*(To be continued).*

Finally, he tries to fit also the Chaldean observation, and he succeeds again, but with a further minor change of the mean motion. Here are Kepler's results for the five observations; the first line gives the predictions, the second one the data recalculated by Kepler by including the corrections mentioned above. For the fourth observation of Ptolemy he gives two possible corrections, the second one based on Moon's position.

1° 36' ♎, 10° 38' ♐, 15° 10' ♑, 10° 22' ♒, 8° 56' 23" ♍, pro
2° 16 '♎, 10° 43' ♐, 15° 17' ♑, 10° 18' ♒, 8° 41' 0" ♍,
vel 10° 27' ex☽.

*Tab. 4 – (Continued).*

| Date | Observed | | Calculated | | Difference |
|---|---|---|---|---|---|
| 1.04.1489 | $27^\circ\,54'$ | ♉ | $28^\circ\,6'$ | ♉ | $+12'$ |
| 13.12.1490 | $15^\circ\,45'$ | ♒ | $15^\circ\,50'$ | ♒ | $+5'$ |
| 17.01.1491 | $23^\circ\,26'$ | ♒ | $23^\circ\,35'\frac{1}{2}$ | ♒ | $+9'\frac{1}{2}$ |
| 14.02.1491 | $15^\circ\,34'$ | ♈ | $16^\circ\,10'$ | ♈ | $+36'$ |
| 19.09.1494 | $22^\circ\,30'$ | ♌ | $22^\circ\,27'\frac{1}{2}$ | ♌ | $-2'\frac{1}{2}$ |
| 10.12.1503 | $2^\circ\,4'\frac{1}{2}$ | ♒ | $2^\circ\,3'$ | ♒ | $-1'\frac{1}{2}$ |
| 19.01.1504 | $17^\circ\,36'\frac{1}{2}$ | ♑ | $18^\circ\,12'$ | ♑ | $+35'\frac{1}{2}$ |
| 24.01.1504 | $16^\circ\,51'\frac{1}{2}$ | ♑ | $17^\circ\,6'$ | ♑ | $+14'\frac{1}{2}$ |
| 27.01.1504 | $16^\circ\,41'\frac{1}{2}$ | ♑ | $17^\circ\,4'$ | ♑ | $+22'\frac{1}{2}$ |
| 20.02.1504 | $26^\circ\,40'$ | ♑ | $27^\circ\,1'$ | ♑ | $+21'$ |
| 3.03.1504 | $6^\circ\,26'$ | ♒ | $6^\circ\,39'$ | ♒ | $+13'$ |
| 11.03.1504 | $13^\circ\,58'$ | ♒ | $13^\circ\,54'$ | ♒ | $-4'$ |
| 12.03.1504 | $15^\circ\,0'$ | ♒ | $14^\circ\,50'$ | ♒ | $-10'$ |
| 17.03.1504 | $19^\circ\,46'\frac{1}{2}$ | ♒ | $19^\circ\,41'\frac{1}{2}$ | ♒ | $-5'$ |
| 18.03.1504 | $20^\circ\,32'$ | ♒ | $20^\circ\,40'\frac{1}{2}$ | ♒ | $+7'\frac{1}{2}$ |
| 19.03.1504 | $21^\circ\,23'$ | ♒ | $21^\circ\,39'\frac{2}{3}$ | ♒ | $+13'\frac{2}{3}$ |
| 27.03.1504 | $29^\circ\,50'$ | ♒ | $29^\circ\,51'$ | ♒ | $+1'$ |

Kepler's goal in this calculation is to distribute the deviation, and indeed the four observations of Ptolemy turn out to be all in defect, while the Chaldean one is in excess. On the other hand, he remarks that taking out the Chaldean observation he can uniformly distribute the deviations among the four observation of Ptolemy within 9', but again he must change the mean motion and move the aphelion by about 2°. This represents a partial success that Kepler appears to be very proud of, since he says: *"Conciliet eas propius, qui id potest, salva commensuratione orbium, per Tychonicas certissimas inventa"* (reconcile them better, who can, provided the proportions among the orbits are respected, since we have firmly found them from Tycho).

But here the major troubles show up. Kepler realizes that he can find an appropriate secular equation for a given, not too long time

interval, but he is unable to find one which is valid for all times. Coming indeed to recent observations (for him) so he writes.[12]

> *"At cum ex his epochis computarem postea Waltherianas et Regiomontani observationes exque iis appareret clarissime, ♄ motus indigere æquatione seculari, eoque frustra nos medium affectare inter longe distantes, si inter se pugnent, nec in unam certis vicinis observationibus confirmatam commensurationem se cogi patiantur;*
>
> *... ...*
>
> *Nam quod Tychonicum attinet, videor ex oppositionibus acronychiis per totam triacontaëderis periodum jam sentiscere effectum æquationis secularis. Id autem fieri solet non in æquatione maxima, tunc enim quantitas consistit, insensibili existente varietate, sed in æquatione prope nulla, tunc enim desinente adjectoria, incipiente subtratoria, vel e contrario, quantum potest maxima sentitur."*

Thus, the first conclusion made by Kepler is that *the secular equation can be calculated only relative to a short fixed period.*

Let me add a remark. Kepler seems to assume that the planets possess a proper mean motion, and the secular equation consists in a periodic oscillation of the actual mean motion around the proper value that can be represented, *e.g.*, by a sine function. What Kepler is attempting is to evaluate such a function (namely the mean velocity) using experimental data, but the lack of data does not allow him to complete his job.

Moreover he clearly misses all technical tools that have been developed more than half a century later, starting with the *Methodus fluxionum et serierum infinitorum* of Isaac Newton (1643-1727). His remark concerning Tycho's time is essentially that the derivative of a

---

[12] "Moreover, using their epochs I have calculated the observations of Walther and Regiomontanus, and from them undoubtedly appears that the motion of Saturn is affected by a secular equation. Thus it is vain that we try to find an average between very distant observations, if they fight together and do not accept to be represented by a definite proportion confirmed by reliable and close observations; (...) Concerning Tycho's time indeed it seems to me that considering achronichous oppositions over a complete period of thirty years the effect of a secular equation faintly appears. This however usually does not happen for a maximal equation, since in that case the quantity remains almost constant due to an insensible change, but it rather happens close to a null value, when the quantities to be added before and to be subtracted after, or the contrary, reach the maximum attainable."

*Tab. 5. Observed positions of Mercury compared with the calculated ones.*

| Date | Observed | | Calculated | | Difference |
|---|---|---|---|---|---|
| 22.10.1481 | $19^\circ\,12'$ | ♎ | $19^\circ\,3'$ | ♎ | $-9'$ |
| idem | $19^\circ\,22'$ | ♎ | $19^\circ\,3'$ | ♎ | $-19'$ |
| 3.11.1481 | $4^\circ\,36'$ | ♏ | $5^\circ\,2'$ | ♏ | $+26'$ |
| idem | $4^\circ\,46'$ | ♏ | $5^\circ\,2'$ | ♏ | $+36'$ |
| 11.10.1482 | $9^\circ\,32'\frac{1}{2}$ | ♎ | $9^\circ\,27'$ | ♎ | $-5'\frac{1}{2}$ |
| 16.01.1488 | $23^\circ\,40'$ | ♒ | $23^\circ\,40'$ | ♒ | $0'$ |
| 26.08.1491 | $23^\circ\,14'$ | ♌ | $23^\circ\,13'$ | ♌ | $-1'$ |
| 30.08.1491 | $27^\circ\,10'$ | ♌ | $27^\circ\,19'$ | ♌ | $+9'$ |
| 31.08.1491 | $28^\circ\,34'$ | ♌ | $28^\circ\,38'$ | ♌ | $+4'$ |
| 2.09.1491 | $1^\circ\,17'$ | ♍ | $1^\circ\,30'\frac{1}{2}$ | ♍ | $+13'\frac{1}{2}$ |
| 3.09.1491 | $3^\circ\,9'$ | ♍ | $3^\circ\,3'$ | ♍ | $-6'$ |
| 9.09.1491 | $13^\circ\,27'$ | ♍ | $13^\circ\,21'$ | ♍ | $-6'$ |
| 9.01.1504 | $3^\circ\,36'\frac{1}{2}$ | ♑ | $3^\circ\,38'$ | ♑ | $+1'\frac{1}{2}$ |
| 10.01.1504 | $4^\circ\,21'\frac{1}{2}$ | ♑ | $4^\circ\,47'$ | ♑ | $+25'\frac{1}{2}$ |
| 11.03.1504 | $17^\circ\,34'\frac{1}{2}$ | ♈ | $17^\circ\,39'$ | ♈ | $+4'\frac{1}{2}$ |
| 17.03.1504 | $25^\circ\,34'\frac{1}{2}$ | ♈ | $25^\circ\,36'$ | ♈ | $+1'\frac{1}{2}$ |
| 18.03.1504 | $26^\circ\,24'\frac{1}{2}$ | ♈ | $26^\circ\,36'$ | ♈ | $+1'\frac{1}{2}$ |
| 24.03.1504 | $0^\circ\,9'\frac{1}{2}$ | ♉ | $0^\circ\,29'$ | ♉ | $+19'$ |
| idem | $0^\circ\,29'\frac{1}{2}$ | ♉ | $0^\circ\,29'$ | ♉ | $-0'\frac{1}{2}$ |

function such as, *e.g.*, the sine takes a maximum where its value is zero, while the function is almost constant in the vicinity of a maximum or minimum.

Now the problem is: where from does the proper mean motion come, and which is its value? The consideration concerning the observations of Tycho seem to suggest that Kepler's first idea was that the wanted value could coincide with the observed one at Tycho's time (actually, he later admits that this might be false). However, here comes the extra hypothesis that I have mentioned at the beginning of this section: Kepler strongly believes that at the beginning of time (the

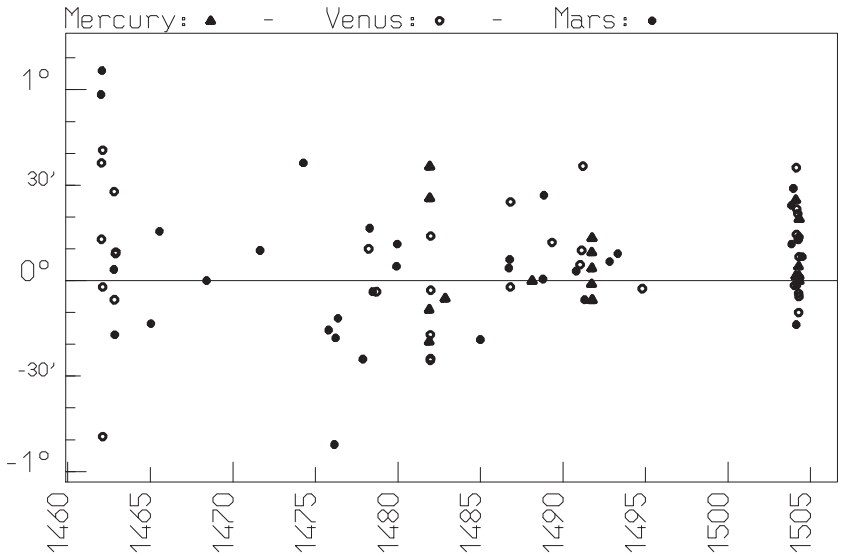



*Fig. 2 – Difference between the longitudes of Mercury, Venus and Mars calculated by Kepler from the* Tabulæ Rudolphinæ *and the positions evaluated from the observations of Regiomontanus and Walther. In contrast with Fig. 1 no systematic deviation is observed here.*

creation) the planets were in a privileged configuration, identified through the cardinal points of the orbit of the Earth. This is well stated in ch. XXIII of Mysterium Cosmographicum:[13]

> *"Certe non temere Deus instituit motus, sed ab uno quodam certo principio et illustri stellarum conjunctione, et in initio zodiaci, quod creator per inclinationem Telluris domicilii nostri effinxit, quia omnia propter hominem."*

Kepler also attempted at determining the date of creation by combining calculations based on Genesis (which was very common at that time, typically giving dates around 4000BC) and the configuration of the planets as given by the tables. In a note added to ch. XXIII of Mysterium Cosmographicum he claims that the Sun and the Moon

[13] It is certain that God did not establish the motions inconsiderately, but from one well definite beginning and a privileged configuration of stars, and at the beginning of the zodiac, which has been moulded by means of the inclination of the Earth, our house, because everything has been created for the human beings."

were created on July 24, 3993 BC. Fig. 3 fairly represents Kepler's thought.[14] Besides the positions of the planets, he also tried hardly to show that at the same times also the aphelia and the nodes of the orbits were located at the same points, in a beautiful geometrical arrangement. This hypothesis actually represents for Kepler a major obstacle in trying to determine the secular equations. As it appears from the figure, some planets are not perfectly aligned with the cardinal points, what struggled Kepler a lot.

Kepler's note contains a long discussion on the old observations of Jupiter and Mars. In particular he shows that a mere change in the position of the aphelion will not explain the observed inequalities for Jupiter. Here he also raises several doubts concerning the correspondence among different calendars. Some of his doubts are dictated by his difficulty in fitting not just the data, but the initial configuration of the orbits. I skip this part, since for the purpose of justifying the need for secular equations it adds very little to the considerations on Saturn that I have reported. However, it is interesting to quote a sort of conclusion which fully enlights Kepler's claim, in the quotation at the beginning of this note, that many centuries of observations will pass before we can discover which secular equations we must introduce. Having remarked that perhaps an appropriate secular equation might fully remove the discrepancies with the observations of Ptolemy and Dionysius he says:[15]

---

[14] Fig. 3 is found in a letter of Kepler to Peter Crüger (1580-1639) of February 18, 1624, where Kepler remarks that the calculated positions of the planets are very close to the cardinal points, and that trying to reduce them at the beginning of the zodiacal signs *"ego nunc pene oculos ipsos computando perdo"* (I'm almost consuming my eyes in computing). As to the calculation of the creation date, it may be curious to note that Jeremiah Horrocks (1618-1641) wrote in 1637 that compared to other similar calculations Kepler's one is *"ingeniosa conjectura et non improbabilis"* (an ingenious and non improbable conjecture).

[15] "For he who will succeed in doing it will also convey information to posterity what must be added at Dionysius time, what at Ptolemy's time (since I do exactly that for the equinoxes at Ptolemy's time), and will also prescribe that they must annotate the excess or the defect for all future centuries (that certainly will be observed for all eccentrics). Then our descendants, on the basis of many data concerning excess and defect, will eventually succeed in studying a circular and ordered reconstruction and justifying it by calculations: and even, if needed, to change the velocity of the motions, so as to appropriately place our century in excess or in defect."

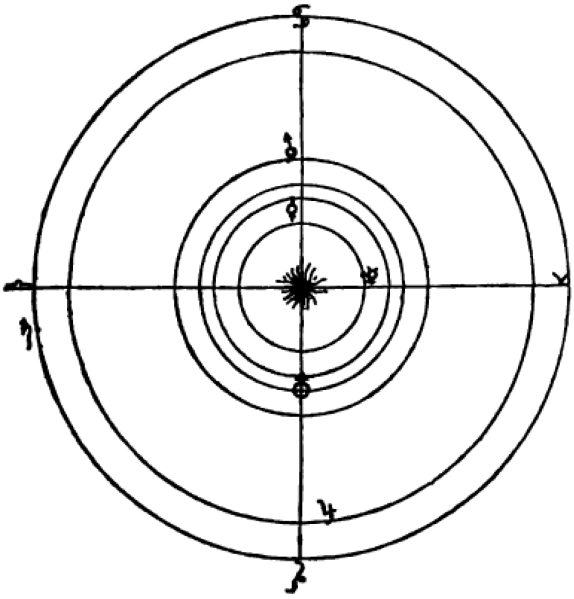


*Fig. 3 – The configuration of the Solar System at creation time, according to one of the attempts by Kepler to place the planets at the cardinal points of the orbit of the Earth. The planets are close to the beginning of the constellations of ♈ (Aries), ♋ (Cancer), ♎ (Libra) and ♑ (Capricornus). (Fig. taken from vol. VI of* Johannis Kepleri Opera Omnia*, pag. 30.)*

> *"Nam qui hoc fecerit, is admonitionem transmittere possit ad posteros, quid tempore Dionysii addendum, quid tempore Ptolemæi (sicut hoc ipsum ego facio in æquinotiis ad tempora Ptolemæi), jubens etiam ceterorum sequentium seculorum excessus vel defectus (qui quidem per totos eccentricos conspiciantur) annotare, tandemque eos, qui victuri sunt, ex pluribus idoneis defectibus et excessibus circularem et ordinatam restitutionem, qualis procul dubio est, investigare numerisque explicare: quin etiam, si aliter fieri nequeat, mutata motus celeritate, ipsum etiam hoc nostrum seculum in excessu vel defectu collocare."*

It seems evident here that the "secular equation" sought by Kepler is a periodic oscillation around an average value which reminds the epicycles of classical astronomy. His hope is that by accumulating enough experimental points one will be able to calculate a periodic function for the velocity. Furthermore, his conclusion fully agrees with the attitude of classical astronomers: *the motion of the planets can be explained in terms*

*of superposition of periodic motions, and the periods of such motions must be discovered through observations*. As to the average values of the motions, they should coincide with the velocities at creation time. But if we remove the latter request and look only for the average observed values then we get very close to the attitude of astronomers after Lagrange and Laplace, as I will briefly illustrate in the next section.[16]

## 4. After Kepler

A thorough discussion of the development of our knowledge after Kepler would not fit in a short note. Here I give abrief sketch. For more details see, *e.g.*,[20] or [23].

The note of Kepler, although unpublished, did not remain completely unknown: there are references in the literature to Kepler's conclusions, but usually in a generic form, typically saying that Kepler noticed remarkable inequalities in the motions of Saturn and Jupiter, and that Jupiter appears to accelerate, while Saturn seems to decelerate. Actually, this is what Kepler himself had communicated to his correspondents in some letters, without including further details. Furthermore, the significant increase of the number of observations together with the improvement of the precision confirmed more and more the existence of inequalities in the motion of the two biggest planets, somehow fulfilling Kepler's desire that observational data should be carefully collected.

The first attempt to include secular terms in tables is due to Edmond Halley (1656-1742), who in 1719 published new tables including secular corrections. However, he did not exploit Kepler's conjecture that one should look for a periodic behaviour (and likely he did not know it, since Kepler's note was still unpublished at that time). Pragmatically, he did just interpolate his data (around 1700) with

[16] It may appear quite puzzling that Kepler does not explain how a varying mean motion may be reconciled with his hypothesis (which he strongly defends) that the proportions of the orbits and of the eccentricities are fixed. For, this seems to be in contrast with his third law, according to which one has $n^2 a^3$=const, where $n$ is the mean motion and $a$ the semimajor axis of the ellipse of a planet. Although Kepler in his note does not mention this problem, it seems to me that a straightforward interpretation is that the third law applies to the initial motion, which is assigned once for all to every planet and coincides with the average mean motion.

Ptolemy's, and introduced a linear increment for the mean motion of Jupiter and a linear decrement for that of Saturn, that he called *secular*, as in Kepler. This, he claimed, could be enough in order to provide correct predictions for about 6000 years before and after 1700. Actually, a rough calculation based on his data and taking into account the third Kepler's law leads to the conclusion that about 2.7 millions of years ago Jupiter ad Saturn were on the same orbit, which is quite unlikely. But probably at Halley's time this was not a concern – and definitely it is not if one believes that the world was created less that 6000 years ago. What remains true is that Halley's secular corrections (linear in time for the mean motions) were taken as the paradigmatic reference for half a century and more, thus completely ignoring Kepler's idea that the secular motions should exhibit periods.

The accumulation of data showing with more and more evidence the inequalities of the two biggest planets raised the question whether the recent Newtonian theory of gravitation could be able to explain these phenomena. For it had been already pointed out by Newton that the mutual attraction among planets could induce a slow change in the orbits. The French Academy proposed three prizes, in 1748, 1750 and 1752, for solving this question. The 1748 and 1752 prizes were awarded to Leonhard Euler (1707-1783), while the 1750 one was not assigned. Euler's memoirs had the merit of creating the skeleton of perturbation theory, although, strictly speaking, his result was wrong: he calculated secular terms, in Halley's sense (*i.e.*, linear in time for the mean motions), for the motion of Jupiter and Saturn which, however, had the same sign for both planets [1][2]. Thus, according to Euler's theory both planets should accelerate, in clear contrast with the observations. The error was partially corrected in 1762 by Joseph-Louis Lagrange (1736-1813): at least, he got the right sign, negative for Saturn and positive for Jupiter, still maintaining that the secular term was a linear one in the mean motion [12]. Eleven years later, in 1773, Pierre Simon de Laplace (1749-1827) remarked that by improving the approximation the secular terms found by Lagrange are canceled out by other contributions that Lagrange had neglected [16]. This question was eventually settled by Lagrange, who proved that no secular variation (linear in time) of the semimajor axes can occur in the approximation of first order in the masses of the planets, while a periodic variation may occur. Lagrange's result is remarkable, since the secular invariance of the semimajor axes of the planetary orbits represents a milestone in the research concerning

the stability of the Solar System. Yet, his result cannot be considered as a conclusive one, since it holds true only in the first order approximation on the masses. On the other hand, at that time it had an unpleasant consequence: it implied that the "secular terms" introduced by Halley are not justified by Newton's theory; this meant that the problem of the inequalities of Jupiter and Saturn was reopened. The enigma was solved only in 1785, when Laplace discovered a long period perturbation due to the approximate resonance 2:5 between the periods of Jupiter and Saturn [17]: this perturbation has been named *the great inequality*. The period turns out to be about 900 years. Meanwhile Lagrange, soon followed by Laplace, had also developed a theory for the secular motions of nodes and perihelia together with the inclinations and the eccentricities of the orbits [13][14][15][16].

The theory developed by Lagrange and Laplace may be considered in some sense as a vindication of Kepler's intuition that the secular perturbations should be periodic. But it seems that nobody remarked it. On the other hand, two points deserve to be mentioned. The first one is that according to Lagrange and Laplace's theory *all* the orbital parameters are affected by periodic perturbations, including the semimajor axes and the eccentricities that Kepler had refused to change in view of the very precise observations of Tycho. The second point is that we had not to wait for many centuries of steady and careful observations, as predicted by Kepler. Both these points have a common explanation in the development of Newton's gravitational theory: *the frequencies of the perturbation can be calculated on the basis of a mathematical model*. Furthermore, the theory offers a method for determining at one time the most relevant deviations from the elliptic motions, because the equations tie all these quantities together. Indeed it is quite evident that discovering the exact form of a perturbation with a period of 900 years on the basis of less than two centuries of observations is a hard task, to say it fairly. Furthermore, separating the different contributions coming from slow changes in all parameters using only his own intuition is clearly impossible, and this had been indeed painful for Kepler.

Thus Kepler's intuition that the secular inequalities should be periodic seems to be confirmed by the theory. But, once again, reality is complex enough to escape our theories. A considerable amount of work has been spent during the XIX century in order to prove that the theory of Lagrange remains true at any order in the masses: the underlying idea is that the motion can be represented as a superposition of periodic com-

ponents – the modern version of epicycles, that we rename Fourier series or quasi-periodic motion. On the other hand, the intuition that resonances could produce a destroying effect on the regularity of the orbits began to appear: this second aspect is connected with the hard problem of the so called *small divisors* (for an introductory reference see, *e.g.*,[4]).

The representation of the planetary dynamic as composed of quasi-periodic motions has been seriously questioned at the end of the XIX century. On the one hand a brilliant Romanian student, Spiru Haretu, proved that secular terms (in Halley's sense) do appear in perturbation expansions at third order in the masses [3]. This result was soon forgotten, because new expansion methods were developed which at least in some cases could avoid such unwanted terms. On the other hand, the celebrated memoir of Poincaré on the problem of three bodies revealed that a chaotic behaviour may show up. This seems to be the end of the game, but in 1954 Kolmogorov proved that quasi- periodic motions can persist, and they represent the majority of the possible motions if the masses of the planets are small enough [9]. But, what does "small enough" mean? This remains an open question [5]. It should also be mentioned that massive long term calculations of the planetary orbits have revealed that chaotic motions do indeed show up, although over time spans of several millions of years[18][19][21].

More than one century after Poincaré and more than fifty years after Kolmogorov we are still unable to give a complete answer to the problem of long term dynamics of the planets: the Solar System seems to interweave ordered and chaotic behaviour in an inextricable and intriguing manner. But this is a long story that can not fit in the present note. I conclude by emphasizing that the problem raised by Kepler is still there: we just succeeded in reformulating it in a definitely more refined but more complicated way.

## REFERENCES

[1] L. Euler, *Recherches sur la question des inégalités du mouvement de Saturne et de Jupiter*, Pièce qui a remporté le prix de l'Académie Royale des Sciences, 1-123 (1748). Reprinted in: Opera Omnia, Ser. 2, Vol. 25, 45-157.

[2] L. Euler, *Recherches sur les inegalités du mouvement de Jupiter et Saturne*, Recueil des pièces qui ont remporté les prix de l'Académie Royale des Sciences 7, 1769, pp. 2-84. Reprinted in: Opera Omnia, Ser. 2, Vol. 26.

[3] S.C. Haretu, *Sur l'invariabilité des grands axes des orbites planétaires*, Ann. Obs. Paris, Mémoires, 18, 1-39 (1885).
[4] A. Giorgilli, *Small denominators and exponential stability: from Poincaré to the present time*, Rend. Sem. Mat. Fis. Milano, LXVIII, 19-57 (1998).
[5] A. Giorgilli, U. Locatelli, *Sulla stabilità del problema planetario dei tre corpi*, Istituto Lombardo - Accademia di Scienze e Lettere, Rendiconti - Classe di Scienze, 143 (2009).
[6] *Astronomia Nova*, seu Physica Cœlestis tradita commentariis de motibus Stellæ Martis ex observationibus G.V. Tychonis Brahe; Jussu & sumptibus Rudolphi II, Romanorum Imperatoris & c. Plurium annorum pertinaci studio elaborata Pragæ, A.S.C.M.S. Mathematico Johanne Keplero, cum ejusdem C.M. privilegio speciali, Anno æræ Dionysianæ MDCIX. Reprinted in: *Johannis Kepleri astronomi opera omnia*, edidit Dr. Ch. Frisch, Frankfurti A.M. et Erlangæ Heyder & Zimmer, MDCCCLX, Vol. III.
[7] J. Kepler, *Consideratio observationum Regiomontani et Waltheri*, in: Johannis Kepleri astronomi opera omnia, edidit Dr. Ch. Frisch Frankfurti A.M. et Erlangæ Heyder & Zimmer, MDCCCLX, Vol. VI, pp. 725-774.
[8] J. Kepler, *In tabulas Rudolphi præfatio*, in: *Johannis Kepleri astronomi opera omnia*, edidit Dr. Ch. Frisch, Frankfurti A.M. et Erlangæ Heyder & Zimmer, MDCCCLX, Vol. VI, pp. 666-674.
[9] A.N. Kolmogorov, *Preservation of conditionally periodic movements with small change in the Hamilton function*, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 98, 527 (1954). English translation in: Los Alamos Scientific Laboratory translation LA-TR-71-67; reprinted in: Lecture Notes in Physics 93.
[10] R.L. Kremer, *Bernhard Walther's astronomical observations*, Journal for the history of astronomy xi, 174-191 (1980).
[11] R.L. Kremer, *The use of Bernhard Walther's astronomical observations: theory and observation in early modern astronomy*, Journal for the history of astronomy xii, 124-132 (1981).
[12] J.L. Lagrange, *Solution de différents problèmes de calcul intégral*, Miscellanea Taurinensia, Tomo III (1762-1765). Reprinted in: *Oeuvres de Lagrange*, Gauthier-Villars, Paris (1870), tome I, p. 471-668.
[13] J.L. Lagrange, *Recherche sur les équations séculaires des mouvements des noeuds et des inclinaisons des orbites des planètes*, Mémoires de l'Académie Royale des Sciences de Paris (1774). Reprinted in: *Oeuvres de Lagrange*, Gauthier-Villars, Paris (1870), tome VI, p. 635-709.
[14] J.L. Lagrange, *Théorie des variations séculaires des éléments des planètes. Première partie contenant les principes et les formules générales pour déterminer ces variations*, Nouveaux mémoires de l'Académie des Sciences et Belles-Lettres de Berlin (1781). Reprinted in: *Oeuvres de Lagrange*, Gauthier-Villars, Paris (1870), tome V, p. 125-207.
[15] J.L. Lagrange, *Théorie des variations séculaires des éléments des planètes. Seconde partie contenant la détermination de ces variations pour chacune des planètes principales*, Nouveaux mémoires de l'Académie des Sciences et Belles- Lettres de

Berlin(1782). Reprinted in: *Oeuvres de Lagrange*, Gauthier-Villars, Paris (1870), tome V, p. 211-489.

[16] P-S. de Laplace, *Mémoire sur le principe de la gravitation universelle et sur les inégalités séculaires des planètes qui en dépendent*, Mémoires de l'Académie Royale des Sciences de Paris (1773). Reprinted in: *Oeuvres complètes de Laplace*, Gauthier-Villars, Paris (1891), tome VIII, p. 201-275.

[17] P-S. de Laplace, *Théorie de Jupiter et Saturne*, Mémoires de l'Académie Royale des Sciences de Paris, année 1785, (1788). Reprinted in: *Oeuvres complètes de Laplace*, XI, p. 95.

[18] J. Laskar, *A numerical experiment on the chaotic behaviour of the solar system*, Nature, 338, 237-238(1989).

[19] J. Laskar, *Large scale chaos in the solar system*, Astron. Astroph. 287 (1994).

[20] J. Laskar, *Lagrange et la Stabilité du Sytème Solaire*, in: G. Sacchi Landriani e A. Giorgilli (eds): *Sfogliando la Méchanique Analitique*, LED edizioni, Milano (2008).

[21] L. Laskar, M. Gastineau, *Existence of collisional trajectories of Mercury, Mars and Venus with the Earth*, Nature 459, 817-819 (2009).

[22] J. Schöner (ed.), *Scripta clarissimi mathematici M. Johannis Regiomontani*, Nuremberg (1544). Republished in facsimile in: J. Regiomontanus: *Opera collectanea*, F. Schmeidler ed., 567-752, Osnabrück (1972). Walter's observations were also printed in: W. Snel: *Coeli et siderum in eo errantium Hassiacæ*, Leiden (1618) and in: L. Barettus [A.Curtz]: Historia coelestis, Augsburg (1666).

[23] C. Wilson, *The great inequality of Jupiter and Saturn: from Kepler to Laplace*, Archive for History of Exact Sciences 33, 15-290, (1985).

# SPETTROSCOPIA MUONICA: UNA SONDA MICROSCOPICA PER IL MAGNETISMO

SAMUELE SANNA (*)

Nota presentata dal m.e. Attilio Rigamonti
(Adunanza del 23 giugno 2011)

SUNTO. – La spettroscopia muonica è una tecnica sperimentale che impiega fasci di muoni per studiare le proprietà della materia condensata. In particolare essa permette lo studio di processi statici e dinamici in materiali magnetici di varia natura (ferro magneti/antiferromagneti, vetri di spin, frustrati, etc) e superconduttori, come anche di reazioni chimiche e fenomeni di diffusione di particelle cariche e neutre.
In queste pagine verranno descritti a livello elementare i principi fisici che stanno alla base di questa tecnica, evidenziandone soprattutto l'impiego nello studio microscopico delle proprietà magnetiche dei materiali.

***

ABSTRACT. – The muon spectroscopy is an experimental technique which employs muon beams to study the properties of condensed matter. In particular, it allows us to study static and dynamic processes in magnetic materials (*e.g.* ferromagnets/antiferromagnets, spin glasses, frustrated, etc) and superconductors, as well as chemical reactions and diffusion phenomena of charged and neutral particles.
Here we will describe at the elementary level the physical principles of this technique, highlighting especially the use in the microscopic study of the magnetic properties of materials.

(*) Dipartimento di Fisica, via Bassi 6, Università di Pavia.
E-mail: samuele.sanna@unipv.it

## 1. Introduzione

Fin dall'antichità l'uomo si è chiesto come si comportasse la materia a livello microscopico. Nel corso del '900 i notevoli progressi della ricerca in Fisica hanno reso possibile la scoperta e la classificazione delle *particelle elementari*, cioè i costituenti indivisibili della materia. Essi sono i quark e i leptoni, noti come particelle-materia, ai quali si aggiungono i mediatori delle forze esistenti in natura, i bosoni di gauge, come per esempio il fotone. I quark sono i "mattoni" che formano protoni e neutroni, mentre l'elettrone è un leptone e insieme formano gli atomi, cioè la materia che ci circonda e di cui noi stessi siamo fatti. Ad essi si aggiungono altre particelle più esotiche, come leptoni meno noti o combinazioni di quark, che hanno tempi di vita piuttosto brevi. Un leptone che risulta particolarmente rilevante per studiare le proprietà microscopiche della materia è il muone. In ogni minuto il nostro corpo viene colpito da decine di muoni trasportati dai raggi cosmici che attraversano l'atmosfera.

Questi purtroppo giungono con tempi e direzioni casuali quindi non adatti per realizzare esperimenti. A questo scopo è necessario produrre intensi fasci di muoni in laboratorio con flusso, direzione e velocità controllati. In tal modo i muoni possono essere utilizzati come microscopiche bussole in grado di interagire con le proprietà magnetiche della materia condensata. Ciò è possibile in virtù del fatto che il muone possiede momento magnetico intrinseco o spin ½ (come l'elettrone) e poco dopo aver interagito con la materia decade, essendo un leptone instabile, trasformandosi in altre particelle elementari tra cui il positrone. Quest'ultimo è il messaggero che contiene la preziosa informazione cercata: la direzione in cui viene deviato l'ago della bussola microscopica, cioè lo spin, dall'interazione con la materia. Con un eccesso di immaginazione, possiamo pensare il muone come un esploratore introdotto in un mondo sconosciuto da cui non può fare ritorno, ma che nel morire lancia un sassolino che individua la direzione in cui punta l'ago della sua bussola. Tutto avviene obbedendo rigorosamente alle leggi specifiche del mondo microscopico, cioè quelle della meccanica quantistica.

Nella spettroscopia muonica si misura al variare del tempo l'orientazione di un gran numero di questi speciali esploratori "quantistici" da cui è possibile ricostruire le proprietà magnetiche microscopiche del materiale studiato.

## 2. Produzione di muoni

In natura esistono muoni di carica sia negativa che positiva. I primi ($\mu^-$) sono poco efficaci per studiare la materia, in quanto facilmente collassano nel nucleo atomico (di carica positiva) da cui sono attratti, e l'effetto è un po' come perdere la bussola. I secondi ($\mu^+$) invece vengono attratti dalle nuvole elettroniche e diventano diretti spettatori della fisica degli elettroni, che sono i veri protagonisti delle proprietà della materia condensata.

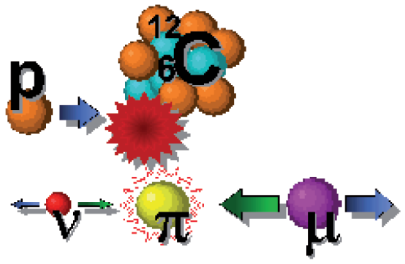



*Fig. 1 – Processo schematico per la produzione di muoni.*

In laboratorio i $\mu^+$ si ottengono inviando fasci di protoni ad alta energia cinetica su un bersaglio (solitamente di grafite). Per far ciò si devono utilizzare speciali acceleratori di particelle, sincrotroni o ciclotroni, in grado di conferire loro energie sufficienti (almeno 500 MeV) affinchè l'urto col bersaglio possa produrre i pioni positivi, $\pi^+$, che a loro volta dopo un tempo di vita brevissimo (~20 miliardesimi di secondo) decadono producendo ciascuno un $\mu^+$ e un neutrino, $\nu_\mu$,:

$$\pi^+ \rightarrow \nu_\mu + \mu^+$$

I neutrini difficilmente si riescono ad acchiappare, mentre i muoni possono essere raccolti e inviati all'interno di un materiale. L'intero processo è schematizzato in Fig. 1.

Un impianto per la produzione di muoni essenzialmente è composto di un sincrotrone dove vengono prodotti e accelerati i protoni, un bersaglio di grafite, opportune linee di raccolta e trasporto dei muoni e gli spettrometri per la realizzazione degli esperimenti. Per poter realizzare un esperimento di spettroscopia muonica è necessario disporre di un fascio di muoni con direzione iniziale degli spin nota e uguale per tutti. Ciò è possibile sfruttando una caratteristica specifica del neutrino, $\nu_\mu$, prodotto

nel decadimento del pione $\pi^+$: il suo spin ha sempre direzione opposta rispetto alla direzione in cui si muove (dicesi che ha elicità negativa).

Per aiutarci a cogliere il significato di questo fenomeno possiamo partire da un esempio a tutti familiare, ispirato dal mondo macroscopico: il fatto che un gatto cada sempre in piedi. Infatti un gatto che per caso si trovi in volo col dorso rivolto verso il basso ruota la coda per rigirarsi (*Fig. 2*).

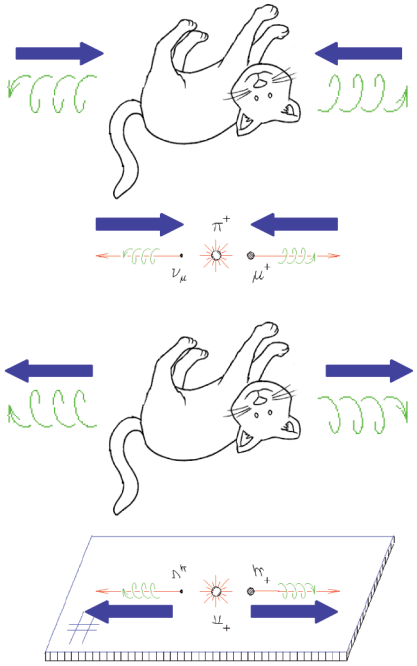



*Fig. 2 – Rappresentazione schematica della violazione parità. Nel decadimento del muone il processo rappresentato nel pannello inferiore è proibito.*

Così facendo produce un momento angolare, una quantità fisica che possiamo esprimere con un vettore il cui verso indica se la coda ruota in senso orario o antiorario. Come reazione il resto del corpo ruota in senso opposto, in virtù del principio di conservazione del momento angolare. Sempre in un eccesso di immaginazione, associamo il neutrino alla coda e il muone al corpo del gatto e immaginiamoli come due sferette che ruotano attorno al proprio asse. Il loro spin è direttamente legato al momento angolare intrinseco dovuto a questa rotazione. La coda resta

attaccata al gatto, per sua fortuna, invece neutrino e muone vengono sparati in direzioni opposte tra loro. Ma vi è una differenza ancora più importante: il gatto può girare la coda indifferentemente in senso orario o antiorario, puntando il momento angolare (la freccia nel disegno) associato a questo movimento a destra o sinistra. Invece neutrino e muone hanno elicità ben definita, cioè hanno sempre spin orientato nel verso opposto rispetto alla direzione in cui si propagano. Il viceversa in natura non è permesso. Questa violazione della simmetria, nota come violazione della parità, si verifica solo nel mondo microscopico e in modo particolare riguarda il decadimento dei leptoni.

Pertanto i muoni, se prodotti da pioni immobili sulla superficie del bersaglio di grafite, si allontanano tutti alla stessa velocità puntano il loro spin all'indietro. In questo modo vengono realizzati fasci di muoni spin-polarizzati al 100% in una direzione iniziale ben nota e facilmente, attraverso l'impiego di campi elettrici e magnetici, si possono manipolare ed inviare all'interno del materiale che si desidera studiare.

## 3. Il muone positivo dentro il materiale: una bussola quantistica

La possibilità di impiantare muoni positivi dentro la materia è principalmente legata a due proprietà: 1) la sua massa circa 10 volte più piccola di quella del protone e 2) la sua carica elettrica positiva. Infatti, sebbene appartenga alla famiglia dei leptoni come l'elettrone, ai nostri scopi possiamo immaginare il muone positivo come un protone di dimensioni ridotte. In questo modo riesce a penetrare la materia e, interagendo con le cariche elettriche circostanti, a termalizzare molto rapidamente, cioè perde la sua energia cinetica (di circa 4 MeV) in meno di un miliardesimo di secondo. Durante il processo di termalizzazione il muone ha comunque modo di penetrare per qualche centinaio di micron, a seconda della densità del materiale (per esempio nell'acqua ha uno stopping range di 140 mg/cm$^2$, cioè si ferma dopo 1.4 mm), quindi sulla scala atomica ben oltre la superficie del materiale. Poichè le interazioni frenanti sono di natura Coulombiana, in questa fase l'orientazione del suo spin resta inalterata, requisito fondamentale per il successo della spettroscopia muonica. Il muone positivo in alcuni casi forma uno stato legato muone-elettrone, il muonio, il cui comportamento non verrà qui trattato. Consideriamo quindi il muone nel suo stato libero in cui una volta ter-

malizzato nella materia assiste come "spettatore" dei processi elettronici, specialmente quelli legati al magnetismo.

La capacità di sondare lo stato magnetico di un materiale risiede nel fatto che il muone possiede uno spin ½, immaginabile come un aghetto magnetico microscopico. In virtù di esso si instaura una interazione di natura dipolare tra il muone e i campi magnetici localmente prodotti per esempio da momenti magnetici, correnti microscopiche o spin. Infatti in presenza di un campo magnetico locale $B_{loc}$ lo spin, anzichè orientarsi lungo il campo come farebbe l'ago di una bussola, compie un moto di precessione con una frequenza angolare di Larmor $\omega_L=\gamma_\mu B_{loc}$ (dove $\gamma_\mu= 2\pi\bullet 136$ MHz/T è il rapporto giromagnetico del muone) attorno alla direzione del campo. Un comportamento analogo si ritrova anche nel mondo macroscopico osservando il moto di precessione di una trottola attorno alla direzione del campo gravitazionale terrestre (*Fig. 3*).

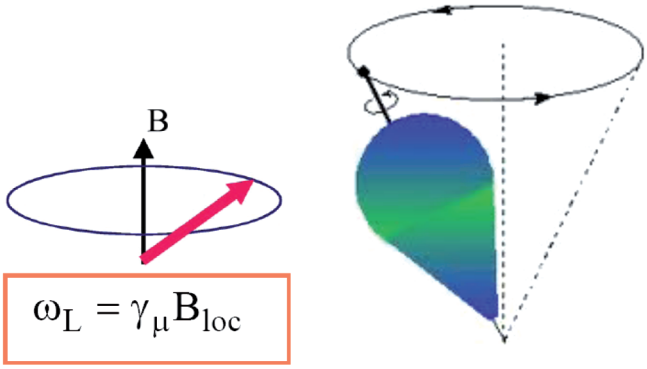



*Fig. 3 – Il moto di precessione dello spin del muone attorno al campo magnetico $B_{loc}$ nel mondo macroscopico trova analogia meccanica col moto di precessione della trottola attorno al campo gravitazionale terrestre.*

Il muone è una particella instabile che decade mediamente in un tempo di 2.2 μs, piuttosto lungo rispetto al tempo caratteristico dei processi elettronici. Pertanto si comporta come una sonda di processi che possiamo definire statici o quasi-statici, come per esempio l'eventuale ordinamento di momenti magnetici presenti nel materiale.

Come fa il muone a fornirci informazioni su ciò che osserva? La ragione per cui un muone è in grado di fornirci informazioni sulla natura del materiale studiato è che esso decade emettendo un positrone (un

elettrone con carca positiva $e^+$) *preferenzialmente* lungo la direzione del suo spin. Infatti il decadimento del muone produce anche due neutrini e, analogamente a quanto osservato nel decadimento del pione descritto in precedenza, per la violazione del principio di conservazione della parità, la distribuzione spaziale dei positroni emessi è asimmetrica.

In questo fenomeno si può sfruttare il positrone come messaggero dell'informazione cercata, rilevando la direzione in cui il positrone viene emesso per mezzo di opportuni scintillatori a stato solido che vengono distribuiti attorno al materiale da misurare.

## 4. L'esperimento di spettroscopia muonica

In un tipico esperimento base di spettroscopia muonica si posizionano due rivelatori, uno posto anteriormente e uno posteriormente il materiale rispetto alla direzione del fascio di muoni, e si misura la differenza del numero di positroni emessi tra le due direzioni (*Fig. 4*). Se con $N_A$ e $N_P$ si indicano i conteggi dei positroni misurati questo si può esprimere con la relazione:

$$\frac{N_A - N_P}{N_A + N_P} = A(t) = a_o P(t) \qquad (1)$$

La somma a denominatore è utile per normalizzare rispetto al numero totale di muoni, che decadono con la legge esponenziale $N(t)=N_o\, e^{-t/\tau}$ dove $\tau=2.2$ μs è il tempo di vita medio. In questo modo al tempo iniziale t=0 il rapporto deve essere uguale proprio all'asimmetria $a_o$ propria del decadimento del muone (teoricamente 0.33): $A(0)=a_o$ o equivaletemente $P(0)=1$. In funzione del tempo essa varia con una funzione che dipende dalle caratteristiche del materiale studiato. In pratica, per quanto detto sopra, è sensibile a tutti i fenomeni che producono una variazione dell'orientazione dello spin del muone. L'espressione (1) descrive quindi la distribuzione statistica temporale della polarizzazione dello spin di un numero elevato di muoni (tipicamente dell'ordine di 1 milione). Poichè l'orientazione dello spin del muone, e quindi l'asimmetria del suo decadimento, dipende dalla natura delle interazioni magnetiche con il materiale, l'asimmetria A(t) contiene informazioni sulle proprietà magnetiche microscopiche del materiale studiato.

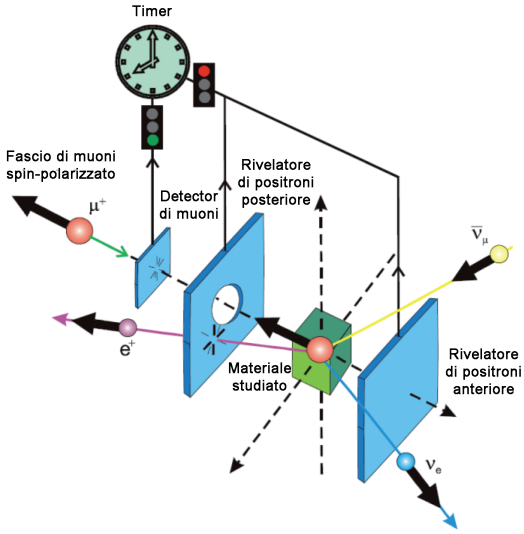



*Fig. 4 – Schema di un tipico esperimento di spettroscopia muonica. Sulla sinistra, un fascio di muoni con spin polarizzati 100% all'indietro viene inviato nel campione dove, dopo aver interagito con i microscopici campi magnetici interni, decade emettendo due neutrini, difficilmente rilevabili, e un positrone che può essere intercettato dai due rivelatori. Poiché il positrone è preferenzialmente emesso lungo la direzione dello spin del muone, la cui orientazione è modificata dalle interazioni col materiale, è possibile studiare le proprietà magnetiche microscopiche del materiale dalla differenza del numero di muoni emessi anteriormente e posteriormente il campione.*

Per esempio in un materiale paramagnetico, privo di ordinamento degli spin elettronici, la forma funzionale è molto semplice: $A(t)= a_o G(t)$, in cui l'asimmetria diminuisce nel tempo con una semplice funzione di rilassamento di tipo gaussiano $G(t)=\exp(-\sigma^2 t^2)$, principalmente dovuto all'interazione con deboli momenti magnetici disordinati (solitamente nucleari). Il processo si può immaginare come causato dal fatto che ciascun muone interagisce con un piccolo campo locale che fluttua casualmente perturbando l'orientazione iniziale del muone. La somma vettoriale dei contributi, scorrelati fra loro, degli spin di tutti i muoni pertanto tende lentamente a zero producendo la progressiva depolarizzazione del fascio iniziale, descritta appunto dalla funzione di rilassamento $G(t)$.

Se invece nel materiale si instaura un ordinamento magnetico a lungo raggio, per esempio ferromagnetico, tutti gli spin interagiscono con

un campo magnetico locale $B_{loc}$ in modo coerente. Questo processo produce la rotazione della polarizzazione di spin e quindi dell'asimmetria con una frequenza angolare pari alla frequenza di Larmor $\omega_L=\gamma_\mu B_{loc}$. Se per esempio il materiale è un monocristallo posto in modo tale che la polarizzazione iniziale sia perpendicolare alla direzione del campo interno $B_{loc}$, l'asimmetria del decadimento può essere descritta come:

$$A(t)=a_oG(t)\cos(\omega_L t)$$

in cui la frequenza angolare contiene, come già sappiamo, informazioni sul valore del campo interno statico $B_{loc}$, e la funzione di rilassamento $G(t)=\exp(-\sigma^2t^2)$ riflette la larghezza della distribuzione del valore del campo (il coefficiente $\sigma$ infatti risulta proporzionale al momento secondo della distribuzione) (*Fig. 5*). La depolarizzazione sarà più rapida in un sistema in cui l'intensità del campo locale varia significativamente al variare della posizione (per esempio a causa della presenza di impurezze, difetti o anche di qualche modulazione spaziale intrinseca come nel caso del reticolo magnetico dei superconduttori), in quanto ciascun muone precede ad una frequenza leggermente differente da quello posto in una posizione diversa, producendo la rapida decoerenza del segnale.

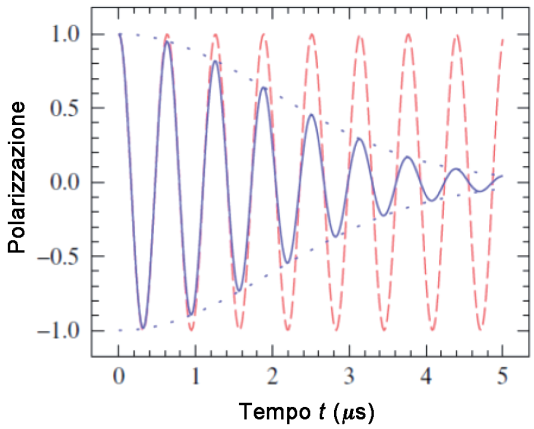



*Fig. 5 – Esempio di evoluzione temporale della polarizzazione del muone in presenza di un campo magnetico $B_{loc}$ perpendicolare alla polarizzazione iniziale. La linea tratteggiata rappresenta il caso ideale in cui non sono presenti fenomeni di depolarizzazione, cioè G(t)=1. La linea solida si ha ponendo* $G(t)=\exp(-\sigma^2t^2)$, *tipico di una distribuzione statica di campi locali.*

Gli esperimenti vengono realizzati anche in presenza di campo esterno, in direzione sia perpendicolare che parallela alla polarizzazione iniziale. Quanto finora detto è già sufficiente per intuire che la spettroscopia muonica è adatta a studiare tutti i vari tipi di magnetismo che si osservano in natura principalmente attraverso la misura di due parametri: la frequenza di precessione e la funzione di depolarizzazione. La prima contiene informazioni legate al tipo di interazione magnetica in quanto somma vari contributi, es. iperfine di contatto, dipolare, diamagnetico, etc. La comprensione piena di questo parametro è legata alla conoscenza della posizione dei siti reticolari in cui il muone si impianta, non sempre di facile individuazione. La misura della frequenza $\omega_L$ in funzione della temperatura fornisce informazioni utili alla determinazione della temperatura e dell'ordine della transizione magnetica e talvolta del modello di campo medio che descrive il materiale. La funzione di depolarizzazione G(t) fornisce informazioni preziose, anche in sistemi non magneticamente ordinati, quali la natura statica o dinamica della distribuzione dei campi, la dinamica di spin, le lunghezze di correlazione del parametro d'ordine magnetico, la presenza di spin-density-wave, etc.

## 5. Vantaggi specifici della spettroscopia muonica

La spettroscopia del muone è utilizzata principalmente per studi di base in fisica della materia condensata e chimica. In generale, si ottengono informazioni complementari a quelle fornite da altre tecniche sperimentali come il neutron scattering e le risonanze magnetiche nucleare o elettronica. Alcuni dei vantaggi specifici della spettroscopia del muone sono i seguenti:

1) è estremamente sensibile a campi magnetici interni molto piccoli (~0.1 Gauss), sia di origine elettronica che nucleare.
2) È molto efficace anche in sistemi magnetici diluiti o con momenti disordinati (spin glass) o ordinati a corto raggio. Infatti il piccolo raggio di azione dell'interazione magnetica col singolo muone (~1 nanometro), conferisce alla tecnica un potere di indagine microscopico. Questo favorisce anche la possibilità di dare informazioni quantitative sulla coesistenza/competizione di fasi diverse contemporaneamente presenti in un materiale (per esempio magnetismo e superconduttività).
3) L'intervallo di fluttuazioni magnetiche misurabile è compreso fra 10

kHz e 1000 MHz, permettendo di colmare il gap tra il neutron scattering e la risonanza magnetica.

4) La tecnica può essere utilizzata in ogni materiale in quanto non è legata alla presenza di uno specifico suo componente, come nella risonanza magnetica o nella spettroscopia Mossbauer. Le condizioni di misura possono essere piuttosto varie, per esempio qualunque temperatura, campi magnetici fino a 8 Tesla, elevate pressioni, applicando campi a radiofrequenza etc.
5) Permette di misurare materiali di massa e dimensioni ridotti e in qualunque forma (monocristalli, policristalli o film). Attualmente la superficie esposta al fascio di muoni può essere ridotta fino a 0.1 $cm^2$.

## 6. Recenti sviluppi

Sebbene la possibilità di utilizzare i muoni per investigare le proprietà dei materiali fosse stata intuita già alla fine degli anni '50, la spettroscopia del muone si è sviluppata solo attorno agli anni '80 e attualmente si può realizzare in quattro grandi centri di ricerca internazionali: in Canada, in Giappone e due in Europa (*Fig. 6*).

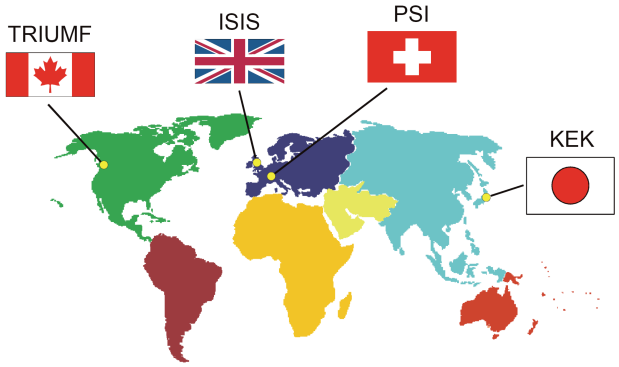



*Fig. 6 – Al mondo sono quattro i Centri di Ricerca in cui è attualmente possibile realizzare esperimenti di spettroscopia muonica: TRIUMF a Vancouver (Canada), ISIS nelle vicinanze di Oxford, PSI nelle vicinanze di Zurigo, KEK a Tsukuba (Giappone).*

I più recenti sviluppi riguardano la possibilità di utilizzare la tecnica in nuove condizioni sperimentali. Fra i progressi più significativi degli ultimi 10 anni vanno segnalati i tre seguenti:

1) messa a punto e standardizzazione di uno spettrometro per la realizzazione di misure al variare della pressione esterna (fino a 30 kbar) presso il PSI in Svizzera. Questa tecnica richiede l'impiego di muoni che decadono da pioni in moto, in modo da sfruttare la loro energia cinetica per superare le robuste pareti del materiale della cella a pressione così da poter raggiungere il materiale in esso contenuto.
2) Ottimizzazione di un sistema di frenamento di muoni per lo studio di film sottili magnetici presso il PSI in Svizzera. Ad oggi è possibile controllare la profondità di penetrazione del muone con una precisione di una decina di nanometri, permettendo di selezionare "fette" differenti del materiale, essenziale per esempio nello studio di ossidi multistrato polifunzionali.
3) Realizzazione recentissima di uno spettrometro con possibilità di impiego di campi magnetici intensi (fino a 5 Tesla) presso ISIS nel Regno Unito. Un ulteriore spettrometro con un magnete fino a 10 Tesla è in corso di realizzazione presso il PSI. Questi strumenti offrono nuove opportunità per lo studio di fenomeni magnetici, elettrici e chimici in condizioni finora impossibili da ottenere in esperimenti di spettroscopia muonica.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

A. Yaouanc, P. Dalmas de Rèotier, *Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance*: *Applications to Condensed Matter,* Oxford University Press, Oxford (2011).

A. Schenck, *Muon Spin Rotation Spectroscopy*, Bristol: Adam Hilger (1985).

S.J. Blundell, *Spin-polarized Muons in Condensed Matter Physics*, Contemporary Physics 40, 175 (1999).

P. Dalmas de Rèotier and A. Yaouanc, *Muon Spin Rotation and Relaxation in Magnetic Materials*, J. Phys. Condens. Matter 9, 9113-9166 (1997).

P. Bakule, E. Morenzoni, *Generation and Applicationn of Slow Polarized Muons*, Contemporary Physics 45, 203-225 (2004).

Kanetada Nagamine, *Introductory Muon Science*, Cambridge University Press (2003).

Per un corso introduttivo su web si veda: http://www.fis.unipr.it/~derenzi/derenzi.html

Istituto Lombardo (Rend. Scienze) 145, 135-155 (2011)

# DINAMICA COOPERATIVA IN SISTEMI COMPLESSI: CONGETTURE PER UN MODELLO DA CONFUTARE

MARCO PIERUCCINI (*)

Nota presentata dal m.e. Attilio Rigamonti
(Adunanza del 26 ottobre 2011)

SUNTO. — Viene affrontato il problema del moto molecolare in liquidi (polimerici) vicini alla temperatura di transizione vetrosa ovvero in condizioni di confinamento, quando i vincoli dinamici e strutturali ai bordi del volume occupato condizionano la dinamica interna. Per la descrizione di questa fenomenologia viene proposto un approccio termodinamico statistico che, sebbene non completo, permette di stimare grandezze come la barriera di potenziale chimico per il riarrangiamento conformazionale e le dimensioni medie delle regioni in cui tale riarrangiamento avviene, col solo ausilio di misure di rilassamento dielettrico o meccanico. Lo sviluppo delle argomentazioni è calato nel quadro filosofico proposto da Karl Popper per una visione generale della scienza e del suo rapporto con aree meno scientifiche del pensiero.

***

ABSTRACT. — The problem of the molecular motion in (polymeric) liquids approaching the glass transition or under confinement - where dynamic or structural constraints at the borders of a domain affect the bulk dynamics - is addressed. A statistical thermodynamic approach is proposed for the description of this phenomenology. Despite its incompleteness, the model allows for the estimate, from just mechanical and/or dielectric relaxation measurements, of both the chemical potential barrier for the conformational changes and the size of the regions where these changes take place. The relevant arguments are developed with constant reference to the philosophical framework proposed by Karl Popper for a general view of science and its relationship with less scientific areas of thought.

(*) CNR, Istituto Nanoscienze, v. Campi 213/A, 41125 Modena, Italy.
E-mail: marco.pieruccini@nano.cnr.it

## 1. Motivazione

Mi sono interessato alle vedute di Karl Popper sulla teoria della conoscenza dopo diversi anni dall'inizio della mia attività. Con emozione ho ritrovato attraverso la lettura dei saggi di Popper le sensazioni e le convinzioni che mi accompagnano nel lavoro, alle quali si sono aggiunti ancor nuovi e più stimolanti spunti di riflessione.

In un contesto scientifico, fatto salvo il lato emotivo, si può considrare la mia esperienza personale come una verifica sperimentale delle idee di Popper. In senso più profondo, penso che tale esperienza ponga in rilievo la condizione umana in sé ed il pensiero che ne scaturisce, in contrapposizione alle meccaniche dell'attività scientifica che pur ne rappresentano una particolare manifestazione.

Il presente contributo vuole essere un'occasione per illustrare alcuni punti del quadro filosofico delineato da Popper attraverso la descrizione di recenti sviluppi del mio lavoro di ricerca. Certi aspetti tecnici potranno essere trattati in modo intuitivo o non rigoroso al solo scopo di rendere più facilmente comprensibile il testo ad un'ampia varietà di lettori.

## 2. Introduzione

E' opinione diffusa considerare la conoscenza scientifica il risultato di una serie di osservazioni e di deduzioni logiche. Questo modo di pensare, pur non contenendo inesattezze, potrebbe rimanere vago ed incompleto ove non si consideri che la figura del ricercatore non può confinarsi all'interno di una dimensione così impersonale, essendo la sua vocazione guidata anche dalle prerogative dello spirito, in un divenire continuo tra idee ed intuizioni la cui sintesi esprime la conoscenza.

Una visione molto più ricca, invece, scaturisce dall'analisi sviluppata da Popper [1]:

*La conoscenza ha fonti di ogni genere, ma nessuna ha autorità: tutte possono condurre ad errore... Come scoprire l'errore? Criticando le teorie e i tentativi congetturali nostri e degli altri.*

Vediamo allora che esistono in effetti due aspetti fondamentali della questione. Il primo è congetturale, legato in maniera più significativa a creatività e personalità, in cui la capacità di vedere analogie o di sviluppare rappresentazioni ha un ruolo dominante. E' qui che le fonti

più diverse (teorie note, modelli anche incompleti, osservazioni sperimentali, "intuizioni") possono contribuire alla formulazione di un'idea nuova. L'altro aspetto è relativo alla critica delle congetture; qui, logica e rigore prevalgono. Le teorie più valide saranno quelle che ancora non siano state contraddette, ma non avremo mai la certezza che una teoria non lo sarà prima o poi.

La consapevolezza di questa continua contrapposizione non ci abbandona mai nell'affrontare problemi di frontiera, e ciò si verifica in particolare nel caso che è oggetto di questa nota: i moti molecolari cooperativi nei liquidi.

### *2.1 La transizione vetrosa e il moto cooperativo*

Processi di raffreddamento sufficientemente rapidi determinano nei liquidi (anche polimerici), siano essi cristallizzabili o meno, una trasformazione nota come transizione vetrosa. Nello stato vetroso il sistema ha le caratteristiche macroscopiche di un solido ma, diversamente da quanto accade per un cristallo, non vi è ordine spaziale su scale di lunghezza atomiche.

Nel processo di vetrificazione, vicino alla temperatura $T_g$ di transizione, la resistenza opposta dal liquido allo scorrimento (la viscosità) aumenta di diversi ordini di grandezza in un intervallo di raffreddamento di pochi gradi. Poichè lo scorrimento di un liquido interessa lunghezze di correlazione $\xi$ dell'ordine dei nanometri o più (molto maggiori delle dimensioni atomiche), è naturale pensare che la transizione allo stato vetroso sia il risultato del progressivo rallentamento delle componenti (ordinate) dei moti molecolari che sono caratterizzate da tali valori di $\xi$. Se si pensa alle perturbazioni di densità associate alle fluttuazioni conformazionali, possiamo immaginare che le loro componenti di Fourier con lunghezza d'onda $l \sim \xi$ siano quasi bloccate in prossimità di $T_g$. In tali condizioni la conformazione molecolare media può cambiare solo in tempi enormemente lunghi (rispetto alle scale di tempo dell'esperimento), ma restano attivi gradi di libertà locali (per esempio quelli vibrazionali) che sono responsabili della capacità termica del vetro.

Se un modo dinamico con lunghezza d'onda $\xi_0$ è molto rallentato, allora lo sono anche quelli con $\xi > \xi_0$. Ad ogni temperatura $T$ esiste pertanto una regione di transizione, attorno ad un certo valore $\xi_{cutoff}(T)$,

che separa i modi molto lenti da quelli che ancora sono attivi. Il progressivo raffreddamento verso $T_g$ determina una diminuzione di $\xi_{cutoff}(T)$.

Lo stato di quasi congelamento delle componenti di Fourier a grande lunghezza d'onda introduce vincoli meccanici nei processi di riarrangiamento conformazionale; questi ultimi possono ancora aver luogo, ma assumono carattere cooperativo: *Il movimento di una molecola (o di un'unità monomerica) è possibile solo se accade che, simultaneamente, anche quelle contenute in un suo intorno sufficientemente grande si muovano in modo opportuno; i loro spostamenti relativi sono di natura casuale e perdono il carattere collettivo tipico di un'onda, dove sono correlati in modo definito.* I domini coinvolti nel riarrangiamento conformazionale, le Regioni di Riarrangiamento Cooperativo (CRR), diventano sempre più grandi quanto più ci si avvicina a $T_g$ [2].

### *2.2 Polimeri semi-cristallini*

Diversamente da quanto avviene nei liquidi a basso peso molecolare, il processo di cristallizzazione che può aver luogo nei polimeri non è mai completo. Rimangono, confinate da cristalli, regioni amorfe costituite da tratti di catena le cui estremità spesso sono ancorate alle pareti cristalline (tratti diversi di una singola catena polimerica possono far parte di differenti domini cristallini) e si trovano generalmente in stati torsionali non compatibili con la cristallizzazione; peraltro tali tratti sono quasi totalmente aggrovigliati tra loro. Ci riferiremo in generale a queste cause come agli *impedimenti topologici* che non permettono che la cristallizzazione abbia luogo.

Dal punto di vista termodinamico la descrizione di una situazione di questo tipo è ancora un problema aperto. Se infatti la transizione dallo stato amorfo allo stato cristallino è accompagnata da una variazione misurabile di potenziale chimico

$$\Delta\mu_{cr}(T) = \mu_c - \mu_a < 0\,, \tag{1}$$

dove $\mu_c$ è il potenziale nello stato cristallino e $\mu_a$ è quello nella fase amorfa sottoraffreddata, è pur vero che non si conosce il modo di misurare il potenziale chimico nelle regioni amorfe confinate, né il criterio *termodinamico* che soggiace all'arresto del processo di cristallizzazione.

Poichè il potenziale chimico $\mu_a$ è tanto più basso quanto più alta è l'entropia per unità monomerica (cioè, il sistema è tanto più stabile

termodinamicamente quanto maggiore è il numero di stati che esso può esplorare per un dato valore della sua energia), è chiaro che l'effetto dei vincoli topologici e del confinamento in generale contribuirà ad un aumento del potenziale chimico della fase amorfa rispetto al valore $\mu_{a0}$ in assenza totale di vincoli:

$$\overline{\Delta\mu} \equiv \mu_a - \mu_{a0} > 0\,. \tag{2}$$

E' a questo punto che una prima congettura prende forma: L'arresto del processo di cristallizzazione è probabile sia regolato da una sorta di equilibrio tra la *forza* $\Delta\mu_{cr}$ responsabile della transizione e $\overline{\Delta\mu}$, che è associato alla presenza di vincoli conformazionali (topologici). Se così è, allora le caratteristiche della dinamica conformazionale devono contenere informazione dello stato termodinamico dei domini confinanti, cioè i cristalli.

Vi è un altro aspetto di notevole interesse nei sistemi polimerici semicristallini: Nelle regioni amorfe confinate - diciamo di dimensioni lineari tipiche $a$ - non possono svilupparsi fluttuazioni conformazionali *ordinate* con lunghezza d'onda $l \gtrsim a$, essendo i cristalli all'intorno relativamente rigidi. Esiste allora una lunghezza tipica $\xi_{cutoff} \sim a$ che separa i modi attivi da quelli bloccati. La situazione presenta una forte analogia con quella esposta nella sezione precedente, ed è per questo che ci si aspetta che anche in queste condizioni il moto molecolare abbia carattere cooperativo. Ma non è solo questa seconda congettura a rendere interessante il problema: l'induzione controllata della cooperatività (in questo senso i cristalli rappresenterebbero di fatto una sorta di strumento di misura) potrebbe permettere di comprendere più a fondo il meccanismo della transizione vetrosa.

## 3. UN MODELLO PER LA STATISTICA DELLE CRR

La formulazione di un modello per un sistema fisico richiede uno sforzo di astrazione; è questo che crea i presupposti per poter immaginare collegamenti con altre idee e stabilire analogie con altri sistemi. L'interpretare un fenomeno consiste di fatto nel ricondurlo ad altri già noti, magari apparentemente scorrelati.

Immaginiamo un liquido in cui le fluttuazioni conformazionali, che sono dovute allo scambio di energia con l'ambiente, hanno carattere

cooperativo. Non interessa per ora da cosa sia indotta la cooperatività (tanto più che non abbiamo ancora verificato se il confinamento ne sia veramente una possibile causa), consideriamo però il sistema come una popolazione di CRR nelle quali i riarrangiamenti conformazionali avvengono a tempi casuali. Supporremo, per semplicità, che le CRR consistano tutte dello stesso numero $z$ di monomeri (trascuriamo quindi la dispersione attorno a $z$, salvo poi tenerne eventualmente conto in uno sviluppo successivo del modello).

Per definizione, una transizione conformazionale cooperativa rimane circoscritta ad una CRR e non determina *direttamente* variazioni conformazionali al di fuori di essa. I moti locali veloci invece, come quelli vibrazionali, interagiscono sia coi modi conformazionali che con il bagno termico, senza essere "schermati" in alcun modo. In altre parole, i gradi di libertà conformazionali sono in contatto termico con l'ambiente (e perciò sono supporto di fluttuazioni) solo attraverso i gradi di libertà locali.

Consideriamo ora una CRR in un determinato stato conformazionale metastabile, cioé in uno stato $A$ caratterizzato da determinati vincoli topologici, che richiede l'attraversamento di una barriera energetica $z\zeta_A$ per transire ad un nuovo stato (metastabile) $B$. La fluttuazione di energia necessaria al superamento della barriera è garantita dal contatto termico con l'ambiente attraverso i gradi di libertà locali più veloci. Una volta raggiunto il nuovo stato conformazionale, e quindi una diversa condizione vincolare, la fluttuazione minima di energia $z\zeta_B$ necessaria per uscirne sarà in generale diversa dalla prima, i.e. $\zeta_B \neq \zeta_A$. La Fig. 1 riproduce schematicamente l'andamento in funzione del tempo dell'energia libera di una CRR che transisce da uno stato conformazionale all'altro. Di fatto $\zeta$ parametrizza i vincoli conformazionali di una CRR, essendo l'energia minima (per monomero) necessaria per abbandonare una determinata condizione vincolare. Quest'ultimo aspetto è rilevante perché stabilisce un'associazione tra i vincoli topologici dentro una CRR e l'energia minima di barriera $\zeta$, che può essere naturalmente inquadrata in ambito termodinamico.

La Fig. 2 illustra in forma diversa l'idea di una CRR i cui vincoli conformazionali (e quindi $\zeta$) fluttuano nel tempo: lo stato 1 può essere abbandonato solo attraverso una transizione ad uno stato intermedio di mobilità, ad esempio lo stato 2; successivamente la CRR può transire

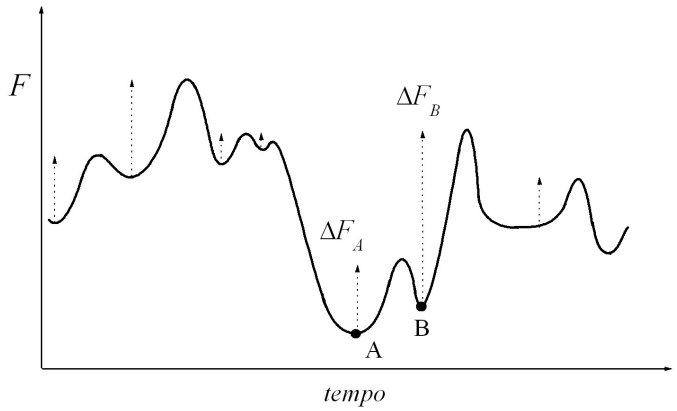



*Fig. 1 — Fluttuazioni dell'energia libera F di una CRR nel corso del tempo. Ciascun minimo relativo corrisponde in principio ad un diverso stato conformazionale che è possibile abbandonare se ha luogo una fluttuazione di energia superiore o uguale ad un valore minimo di soglia dipendente anch'esso dallo stato della CRR.*

ad un altro stato tra molti possibili. Di lì il processo si ripete. (Paragonando le Fig. 1 e 2 bisogna tener conto che in generale $z\zeta \neq \Delta F$, come apparirà chiaro dalla forma della probabilità di transizione $q(\zeta)$ definita in seguito.)

La dinamica cooperativa dell'intero sistema è quindi rappresentata come un insieme di CRR le cui conformazioni fluttuano incessantemente ed in modo mutuamente scorrelato; il parametro $\zeta$ associato ad ognuna di esse (che *si ipotizza* possa assumere qualsiasi valore non negativo) fluttua di conseguenza. In uno stato stazionario l'insieme di CRR sarà quindi distribuito nel dominio della variabile $\zeta$ secondo una densità $p(\zeta)$ invariabile nel tempo; il numero di CRR con parametro di vincolo nell'intervallo $d\zeta$ attorno al valor medio $\zeta$ sarà proporzionale a $p(\zeta)\, d\zeta$.

Un aspetto importante da sottolineare nella rappresentazione che conduce alla Fig. 2 è il fatto che non vi sia conoscenza del valore di $\zeta$ che caratterizzerà la CRR una volta lasciato lo stato 2 di mobilità (questo vale a partire da un qualunque stato di mobilità). In altre parole, una volta abbandonato lo stato di mobilità, qualsiasi valore di $\zeta$ nel nuovo stato metastabile è possibile. La traduzione di questa indeterminatezza nel linguaggio formale passa attraverso la definizione dell'entropia di mis-

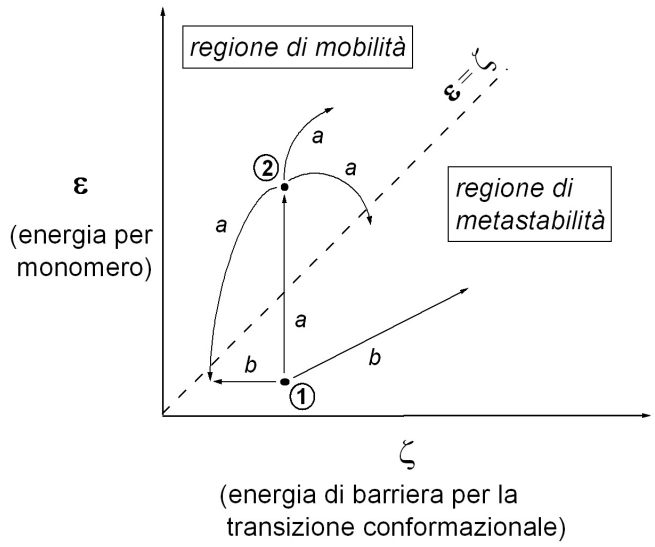



*Fig. 2 – Regioni di mobilità e di metastabilità di una CRR. $\varepsilon \equiv E/z$ è l'energia per monomero. Affinché una transizione possa avvenire è necessario che la CRR acquisisca (per fluttuazione) un'energia che la porti nello stato di mobilità (transizione 1→2); transizioni contrassegnate con "b" non sono possibili.*

cela associata alla varietà di stati (cioè di $\zeta$) che una CRR può assumere:

$$S_\zeta[p] = -k_B \int_0^{+\infty} d\zeta \, p(\zeta) \, \ln[p(\zeta)] \,, \tag{3}$$

dove $k_B$ è la costante di Boltzmann. Seguendo le linee indicate dalla meccanica statisica, la condizione di massima indeterminazione corrisponde alla distribuzione $p(\zeta)$ per cui l'entropia $S_\zeta[p]$ è massima, sotto i vincoli che l'energia media $U \equiv U[p]$ negli stati di mobilità ed il potenziale chimico $\overline{\Delta\mu}$ siano costanti.

Tralasciando i dettagli dello sviluppo, per i quali si rimanda al riferimento bibliografico [3], riportiamo qui il risultato cui si perviene:

$$p(\zeta) \sim e^{-\frac{\overline{\varepsilon}_\zeta}{k_B T} - \lambda \, \Delta\mu(\zeta)} \tag{4}$$

dove $\overline{\varepsilon}_\zeta$ è l'energia media (per monomero) sugli stati di mobilità per un fissato valore di $\zeta$,

$$\Delta\mu(\zeta) \equiv -\frac{k_B T}{z} \ln \left[ \frac{\sum_{E \geq z\zeta} e^{-E/k_B T}}{\sum_E e^{-E/k_B T}} \right] \tag{5}$$

(con $E$ l'energia totale di fluttuazione della CRR) è il potenziale chimico nello stato di mobilità associato alla barriera di energia $z\zeta$, e $\lambda$ è il moltiplicatore di Lagrange legato alla condizione $\overline{\Delta\mu} = cost.$ imposta per il calcolo dell'estremo di $S_\zeta[p]$ sul potenziale chimico medio

$$\overline{\Delta\mu} = \int_0^\infty d\zeta \, p(\zeta) \Delta\mu(\zeta) \tag{6}$$

L'aspetto più interessante dell'espressione di $p(\zeta)$ ottenuta è la forma poissoniana rispetto al potenziale chimico $\Delta\mu(\zeta)$. Questo ci dice che la dispersione $\delta[\Delta\mu]$ di $\Delta\mu(\zeta)$ attorno al valor medio $\overline{\Delta\mu}$ è dell'ordine del valor medio stesso (non è proprio uguale per effetto del fattore di Boltzmann $e^{-\overline{\varepsilon}_\zeta / k_B T}$):

$$\delta[\Delta\mu] \approx \overline{\Delta\mu} \, . \tag{7}$$

Questa relazione pone in luce due importanti aspetti:

- moltiplicando ambo i membri per $z$ otteniamo a destra dell'equazione l'energia libera media $\Delta F = z\overline{\Delta\mu}$ associata alle fluttuazioni conformazionali di una CRR, mentre a sinistra abbiamo l'ampiezza della dispersione media di questa stessa grandezza. Il fatto che il valor medio di una grandezza estensiva (in questo caso $F$) sia paragonabile all'ampiezza delle sue fluttuazioni è indicativo di un sistema *termodinamicamente piccolo*;

- la misura dello stato termodinamico $\overline{\Delta\mu}$ delle regioni amorfe confinate è possibile, essendo ricondotta alla misura di $\delta[\Delta\mu]$ che, come si vedrà, è accessibile in modo relativamente semplice attraverso misure di rilassamento dielettrico o meccanico.

Fino a questo punto l'equazione 7 non è altro che una congettura. Essa eredita questo attributo dall'ipotesi che $\zeta$ possa assumere qualsiasi

valore a partire da uno stato qualunque di mobilità. Ovviamente non è questa l'unica ragione; nel determinare $p(\zeta)$ abbiamo per esempio fatto ricorso ad un'analogia tra l'insieme delle CRR (caratterizzate ognuna da uno stato $\zeta$ e da un'energia media $\overline{\varepsilon}_\zeta$ nello stato di mobilità) ed una collezione di sistemi identici non mutuamente interagenti nell'ambito del formalismo canonico [4].

## 4. Misura del potenziale $\overline{\Delta\mu}$

Misure di risposta meccanica o dielettrica in frequenza eseguite in condizioni isoterme possono fornire una stima per il potenziale $\overline{\Delta\mu}$ ed il numero di unità monomeriche $z$ che formano le CRR. Questo verrà illustrato considerando il ruolo della funzione di rilassamento temporale delle fluttuazioni locali di polarizzazione o di conformazione.

### *4.1 Spettroscopia dielettrica*

L'applicazione di un campo elettrico oscillante (sufficientemente debole) $\mathrm{E}(t) = \mathrm{E}_0\, e^{\,i\omega t}$ induce in un sistema (polimerico) una polarizzazione $\mathrm{P}(t) = \mathrm{P}_0\, e^{\,i\omega t - i\varphi}$, dove $\varphi$ è un possibile ritardo di fase. Queste grandezze sono legate linearmente tra loro dalla relazione

$$\mathrm{P}(t) = \epsilon_0[\epsilon^*(\omega) - 1]\mathrm{E}(t)\,, \tag{8}$$

in cui $\epsilon_0$ è la costante dielettrica del vuoto ed $\epsilon^*(\omega) \equiv \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ è la costante dielettrica relativa, la cui dipendenza dalla frequenza $\omega$ del campo è legata ai diversi processi molecolari che hanno luogo nel sistema. Se tali processi sono indipendenti, nello spirito di un approccio *puramente fenomenologico* si può esprimere $\epsilon^*(\omega)$ come somma di diversi contributi:

$$\epsilon^* = \sum_n \epsilon_n^* \sim \sum_n \frac{\Delta\epsilon_n}{[1 + (i\,\omega\,\tau_n)^{a_n}]^{b_n}}\,, \tag{9}$$

dove $\Delta\epsilon_n$ è l'ampiezza del contributo $n$-simo, $\tau_n$ è il suo tempo caratteristico, $a_n$ $(> 0)$ è l'esponente di allargamento in frequenza e $b_n \in ]0, 1]$ è il parametro di asimmetria.

Da ognuno di tali contributi si può ricavare la funzione di rilassamento associata

$$\phi_n^D(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon_n''(\omega)}{\Delta\epsilon_n} \cos(\omega t) \frac{d\omega}{\omega} , \tag{10}$$

cioè la funzione che descrive come il sistema perde memoria del suo stato iniziale (per esempio una fluttuazione locale della polarizzazione) per effetto di quel preciso meccanismo molecolare [5].

Siamo qui interessati in particolare agli effetti dovuti alla riorientazione di dipoli permanenti associata a transizioni conformazionali.

### *4.2 Spettroscopia meccanica*

Un discorso analogo si può fare nei confronti della spettroscopia meccanica. Consideriamo per fissare le idee un sistema polimerico sottoposto ad uno sforzo di tensione $\sigma(t) = \sigma_0 \, e^{\,i\omega t}$. La risposta meccanica sarà una deformazione $d(t) = d_0 \, e^{\,i\omega t - i\varphi}$, ed il ruolo di $\epsilon^*(\omega)$ nella spettroscopia dielettrica è qui ricoperto dal rapporto

$$D^*(\omega) \equiv D' - iD'' \equiv \frac{d(t)}{\sigma(t)} . \tag{11}$$

Anche qui, in presenza di moti molecolari (quasi) indipendenti, si potrà esprimere $D^*(\omega)$ in termini di somme di contributi in forma analoga all'equazione 9 e la funzione di correlazione $\phi_n^M(t)$ associata al processo $n$-simo si otterrà sostituendo $D''(\omega)$ al posto di $\epsilon''(\omega)$ nell'equazione 10.

### *4.3 Funzione di correlazione conformazionale per un insieme di CRR*

Consideriamo una CRR in un dato stato metastabile $\zeta$; l'abbandono di questo stato è un evento casuale cui è associata la probabilità di transizione per unità di tempo

$$q(\zeta) = \nu^* \, e^{-\frac{z\Delta\mu(\zeta)}{k_B T}} \tag{12}$$

dove $\nu^*$ è la frequenza caratteristica con la quale i gradi di libertà che scambiano energia direttamente col bagno termico stimolano una transizione conformazionale (si noti, dal confronto con l'equazione 5, che il

termine esponenziale non è altro che la somma delle probabilità che la CRR abbia energia maggiore della soglia minima $z\zeta$). Un insieme di CRR identiche perderà quindi memoria dello stato iniziale secondo la legge di decadimento esponenziale $\sim e^{-q(\zeta)\,t}$, dove $t$ è il tempo. Quest'ultima è di fatto la funzione di correlazione (temporale) associata al processo di transizione da uno stato definito ($\zeta$) a tutti gli altri possibili. La generalizzazione immediata per un insieme di CRR distribuite secondo $p(\zeta)$ porta ad una funzione di correlazione della forma

$$\phi(t) = \int_0^\infty d\zeta\, p(\zeta)\, e^{-q(\zeta)\,t}\,. \tag{13}$$

Il caso di una distribuzione $p(\zeta) = \delta(\zeta - \zeta_0)$, che porta al decadimento esponenziale considerato poco sopra, si otterrebbe dalla trasformata di Fourier (cfr. eq. 10) di una funzione analoga alla 9, ma composta da un solo termine con $a = b = 1$.

### *4.4 Analisi dei dati*

La Fig. 3 illustra la scomposizione di uno spettro dielettrico ottenuto da polietilene tereftalato (PET), cristallizzato alla temperatura $T_c = 100$ °C per 7 ore a partire dallo stato vetroso ($T_g \simeq 76$ °C). Iniziando dalle frequenze più basse dello spettro si osservano due processi simmetrici di rilassamento ($b = 1$) centrati attorno ad 1 Hz e 100 Hz (processi $\alpha$). Essi sono associati a riorientazioni di dipoli collegate a transizioni conformazionali delle catene polimeriche nelle regioni amorfe. Si ritiene [6, 7] che il processo a frequenza media più bassa, $\alpha_s$, abbia luogo in zone amorfe in cui i vincoli conformazionali sono relativamente più efficaci. La simmetria dei processi di rilassamento è da collegarsi al meccanismo fisico di confinamento da parte dei cristalli [8]. All'estremità destra dello spettro è visibile la coda di un processo veloce (processo $\beta$), che è associato a fluttuazioni orientazionali dipolari a livello locale non collegate a riarrangiamenti conformazionali di catena.

La Fig. 4 mostra tre spettri meccanici ottenuti alle temperature di 95, 90 e 85 °C da PET cristallizzato a 100 °C. Anche in questo caso ogni traccia consiste principalmente di due contributi, $\alpha_w$ ed $\alpha_s$, analoghi a quelli osservati nella risposta dielettrica. Si noti come al diminuire della

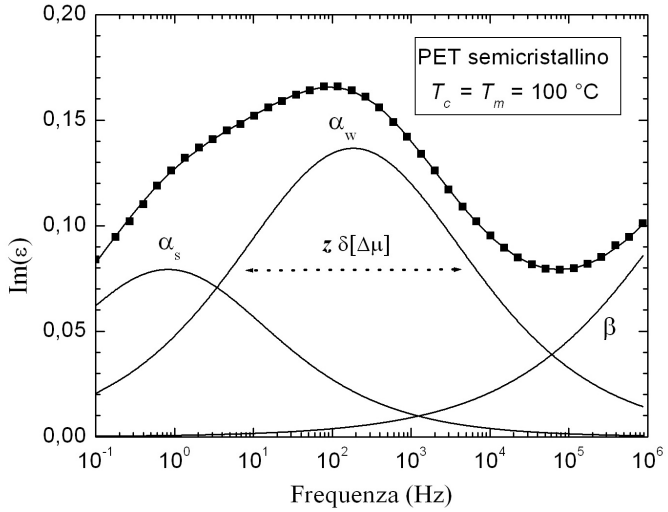



*Fig. 3 – Parte immaginaria della costante dielettrica relativa in funzione della frequenza per un campione di polietilene tereftalato semicristallino. La temperatura di misura è* $T_m = T_c = 100\ ^{\circ}C$.

temperatura il profilo della risposta trasli verso le frequenze più basse, mentre allo stesso tempo l'allargamento in frequenza delle componenti $\alpha_w$ aumenti (le componenti $\alpha_s$ non si possono isolare in modo altrettanto ben definito per $T = 85$ e 90 °C, perciò non verranno considerate nel seguito); poiché l'allargamento in frequenza è legato a $z\,\delta[\Delta\mu]$, per l'equazione 7 questo andamento è indicativo di un aumento della barriera di energia libera di riarrangiamento al diminuire della temperatura.

Una volta definite le diverse componenti dello spettro (dielettrico o meccanico), è immediato ricavare le relative funzioni di correlazione attraverso l'equazione 10. Da ognuna di esse è possibile allora estrarre informazioni su $z$ e $\overline{\Delta\mu}$ adattandovi la funzione di rilassamento modello dedotta sopra. Un'ipotesi essenziale che facciamo è quindi

$$\phi(t) \sim \phi^M(t) \sim \phi^D(t)\,. \tag{14}$$

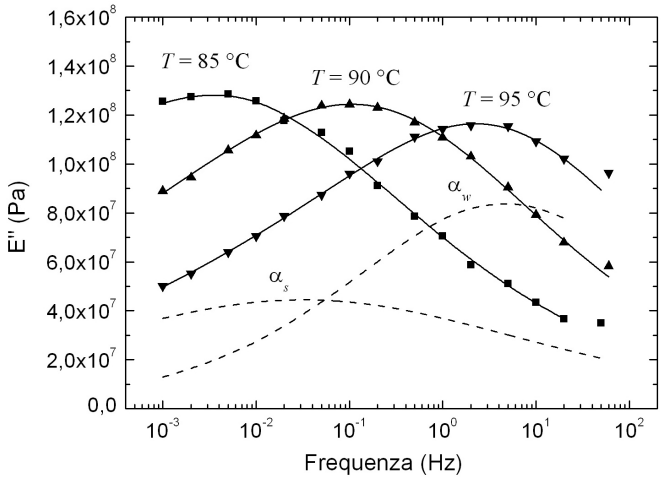



*Fig. 4 – Parte immaginaria della risposta meccanica in funzione della frequenza per il campione di polietilene tereftalato semicristallino di cui alla Fig. 3. Le temperature di misura sono $T_m$ =95, 90 ed 85 °C. Lo spettro ottenuto a 95 °C è stato scomposto nei due processi simmetrici $\alpha_w$ ed $\alpha_s$ analogamente a quanto fatto per lo spettro dielettrico.*

La Fig. 5 mostra come la funzione $\phi(t)$ si adatta alle funzioni di correlazione associate ad $\alpha_w$ ed $\alpha_s$ nel caso di rilassamento dielettrico (Fig. 3). I dati più rilevanti, estratti con questa procedura, sono riportati nella tabella 1. La tabella 2 contiene invece i risultati ottenuti dagli spettri meccanici di Fig. 4. In tutti i casi considerati, la dimensione media delle CRR rimane nell'ordine di 1-2 nm.

## 5. Discussione dei risultati

Vale la pena ricordare i nodi principali del discorso sviluppato fin qui. Da una parte è stata fatta l'ipotesi che il confinamento di regioni amorfe da parte di cristalli induca una dinamica di tipo cooperativo. Dall'altra si è sviluppato (per la sua verifica) un modello che consente di estrarre informazioni importanti come il potenziale $\overline{\Delta\mu}$ e la dimensione delle CRR ($z$) dall'analisi di dati. Poichè il modello stesso è fondato su ipotesi suscettibili di verifica (che portano ad esempio alla equazione 4, a sua volta utilizzata nell'equazione 13 per ottenere i risultati riportati

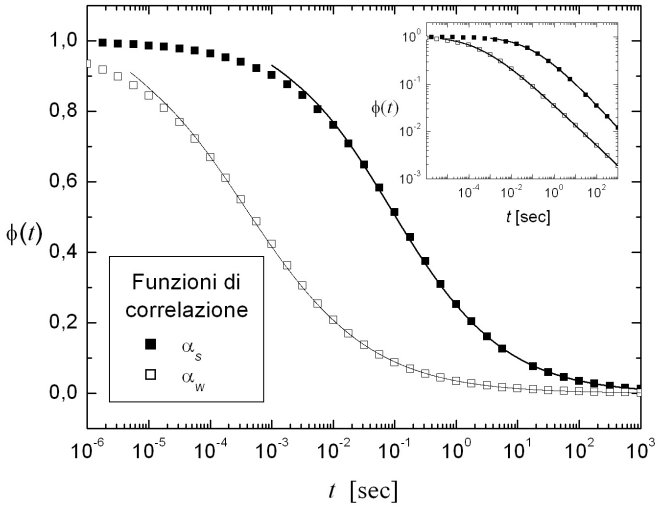



*Fig. 5 – Funzioni di correlazione $\phi_n^D(t)$ estratte dai dati di Fig. 3 (simboli) e migliori adattamenti con la funzione definita dall'equazione 13 (linee continue). Nel riquadro interno le stesse funzioni sono rappresentate in scala bilogaritmica.*

nelle tabelle), siamo davanti ad una situazione non del tutto lineare, ma senz'altro più frequente di quanto non si creda. Ciò in cui possiamo sperare è che le nostre ipotesi nel loro complesso (inclusa quindi l'analisi precedente) portino a risultati non contraddittori.

Il carattere cooperativo della dinamica conformazionale si manifesta attraverso l'aumento di $z$ e dell'energia libera di riarrangiamento $\Delta F = z\,\overline{\Delta\mu}$ al diminuire della temperatura. In particolare, la viscosità $\eta$ dipende dall'energia di riarrangiamento secondo la relazione $\eta \sim [\nu^*(T)]^{-1} e^{\Delta F/k_B T}$ (cf. anche l'equazione 12). Come accennato nell'introduzione, queste caratteristiche sono proprie di un liquido prossimo a $T_g$ e sono senz'altro verificate dai dati riportati nelle tabelle 1 e 2 che, ricordiamo, sono stati ottenuti in base al modello sviluppato più sopra (è importante sottolineare che negli intervalli di temperatura considerati la morfologia delle strutture semicristalline resta invariata).

*Tab. 1 — Tempi di rilassamento medio $\tau_\alpha$ e parametri di allargamento a per i processi $\alpha_w$ e $\alpha_s$ (cfr. Fig. 3) ad una temperatura di* 100 °C. *Parametri come il moltiplicatore di Lagrange $\lambda$, il numero di monomeri z in una CRR, così come $\overline{\Delta\mu}$, $\delta[\Delta\mu]$ e $\Delta F \equiv z\,\overline{\Delta\mu}$ si ottengono dalla procedura di adattamento di $\phi(t)$ a $\phi^D(t)$.*

| | $\tau_\alpha$ (s) | $a$ | $\lambda$ (kcal/mol)$^{-1}$ | $[\nu^*]^{-1}$ (s) | $z$ | $\overline{\Delta\mu}$ kcal/mol | $\delta[\Delta\mu]$ kcal/mol | $\Delta F$ kcal/mol |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| componente $\alpha_w$ | $8.6 \times 10^{-4}$ | 0.41 | 1.54 | $3.6 \times 10^{-6}$ | 2.7 | 1.56 | 0.96 | 4.2 |
| componente $\alpha_s$ | 0.19 | 0.45 | 1.77 | $8.1 \times 10^{-4}$ | 2.7 | 1.55 | 0.88 | 4.1 |

I dati raccolti in questo contributo non consentono di porre *direttamente* in risalto come una dinamica cooperativa possa essere indotta dal confinamento da parte dei cristalli o, più specificamente, dalla presenza di vincoli conformazionali dovuti all'ancoraggio delle catene alla frontiera dei domini amorfi. Per far questo è necessario per esempio considerare il rilassamento in sistemi confinati in nanopori. Non è possibile esporre questo studio nei dettagli, ma qualche informazione può essere trovata nel riferimento bibliografico [7] relativamente al polidimetil siloxano. Il risultato fondamentale è che al diminuire delle dimensioni dei nanopori (dell'ordine di $5 \div 20$ nm) l'ampiezza in frequenza della componente $\alpha$ del rilassamento dielettrico aumenta sensibilmente. Alla luce dell'equazione 7 sappiamo che questo indica un aumento della barriera di energia libera $\Delta F$ per il riarrangiamento, osservandosi un ben definito aumento anche in $z$.

Un supporto *indiretto* all'ipotesi che il confinamento da parte dei cristalli induce cooperatività si può trovare nel confronto tra i valori ottenuti per $\overline{\Delta\mu}$ e la variazione di potenziale chimico $\Delta\mu_{cr}$ su campioni cristallizzati isotermicamente fino ad arresto completo del processo. Ad

*Tab. 2 — Tempi di rilassamento medio $\tau_\alpha$ e parametri di allargamento $a$ per i processi $\alpha_w$ e $\alpha_s$ a diverse temperature $T$ per un campione di PET cristallizzato a $T_c = 100$ °C per 7 ore. Dalle procedure di adattamento di $\phi(t)$ a $\phi^M(t)$ si ottengono i valori di $\nu^*$, $z$, $\overline{\Delta\mu}$, $\delta[\Delta\mu]$ e $\Delta F \equiv z\,\overline{\Delta\mu}$ riportati.*

| | T (°C) | $\tau_f$ (sec) | $a$ | $[\nu^*]^{-1}$ (sec) | $z$ | $\overline{\Delta\mu}$ kcal/mol | $\delta[\Delta\mu]$ kcal/mol | $\Delta F$ kcal/mol |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| componente $\alpha_w$ | 95 | $3.5\times 10^{-2}$ | 0.37 | $5.3\times 10^{-4}$ | 3.6 | 1.34 | 0.82 | 4.86 |
| | 90 | 0.64 | 0.34 | $3.4\times 10^{-4}$ | 5 | 1.09 | 0.64 | 5.4 |
| | 85 | 50 | 0.31 | $2.5\times 10^{-3}$ | 11.3 | 0.57 | 0.31 | 6.43 |
| componente $\alpha_s$ | 95 | $5.6\times 10^{-2}$ | 0.35 | $5.3\times 10^{-5}$ | 12.4 | 0.62 | 0.36 | 7.67 |

un valore finito di $\overline{\Delta\mu}$ è infatti collegata la cooperatività, ed una correlazione tra $\overline{\Delta\mu}$ e $\Delta\mu_{cr}$ suggerirebbe la presenza dei domini cristallini come origine di tale cooperatività.

La variazione di potenziale chimico per cristallizzazione è data approssimativamente da [9]

$$\Delta\mu_{cr}(T) \simeq H_{f0}\,\frac{T - T_m}{T_m}\,\frac{T}{T_m}\,, \tag{15}$$

dove $H_{f0}$ è l'entalpia di fusione di un monocristallo e $T_m$ è la temperatura di fusione all'equilibrio. Nel caso del PET alla temperatura $T = T_c = 100$ °C si ottiene $|\Delta\mu_{cr}(T)| \simeq 1.4$ kcal/mol, che è in ottimo accordo coi valori ottenuti per $\overline{\Delta\mu}$ sia per il processo $\alpha_w$ che per l'$\alpha_s$ (cfr. tabella 1). Va notato che lo stesso valore di $\overline{\Delta\mu}$ si ottiene per tutt'e

due i processi rilassamentali; ciò indica che dal punto di vista conformazionale l'effetto del confinamento da parte dei cristalli è lo stesso e la sola differenza tra i due sta in $\nu^*$ (l'origine di questa differenza, così come altri aspetti della teoria che per brevità non sono stati considerati, è tutt'ora un problema aperto).

Lo stesso tipo di verifica è stato fatto su un certo numero di polimeri semirigidi cristallizzati isotermicamente fino al termine del processo e successivamente analizzati dal punto di vista dielettrico ad una temperatura molto vicina a quella di cristallizzazione. La Fig. 6 mostra la correlazione tra $\overline{\Delta\mu}$ e $|\Delta\mu_{cr}|$ (cfr. il riferimento bibliografico [8] per maggiori dettagli). Questi risultati sostengono fortemente, almeno per i sistemi considerati, non solo che il confinamento induce cooperatività nella dinamica conformazionale, ma anche che un possibile criterio termodinamico per l'arresto del processo di cristallizzazione è

$$\overline{\Delta\mu} \approx |\Delta\mu_{cr}| \,. \tag{16}$$

Naturalmente tutto ciò può soltanto rappresentare un suggerimento per sviluppi futuri: servirà quanto meno da punto di partenza per l'interpretazione di ogni *anomalia* che si dia la possibilità di osservare. In una prospettiva più prossima, invece, queste osservazioni motivano uno sforzo per costruire una teoria che connetta la transizione verso una dinamica cooperativa allo spegnimento di modi normali (collettivi) a grande lunghezza d'onda.

## 6. Considerazioni finali

Le ipotesi sono il contenuto essenziale di questo contributo; lo è quella dell'induzione della cooperatività per confinamento, così come quelle alla base del modello meccanico-statistico per l'interpretazione dei dati. Questi ultimi sostengono l'ipotesi sul confinamento, che però resta una congettura perchè ricondotta alla consistenza del modello.

Questo processo non ha fine, ed in linea generale esclude la possibilità di conoscenze certe. Qual è allora il senso di ciò che noi consideriamo conoscenza? A mio modo di vedere, l'essenza della nostra idea di conoscenza è l'insieme coerente di schemi mentali (teorie... ipotetiche naturalmente, e più o meno formalizzate) e di osservazioni

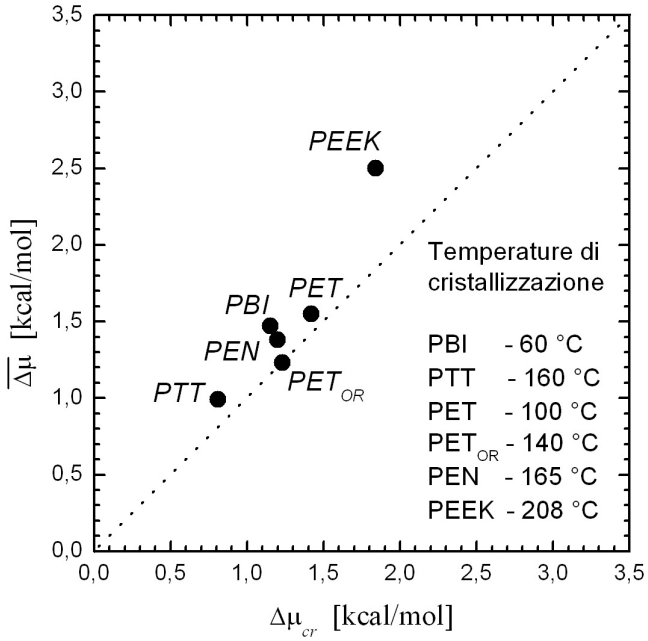



*Fig. 6 – Correlazione tra $\overline{\Delta\mu}$ e $|\Delta\mu_{cr}|$ per: polietilene tereftalato non orientato (PET), polietilene tereftalato orientato a freddo prima della cristallizzazione ($PET_{OR}$), polietilene naftalato (PEN), polibutilene isoftalato (PBI), poli eter eter chetone (PEEK) e politrimetilene tereftalato (PTT).*

sperimentali. Ecco che allora la costante verifica delle teorie o, a dirla con Popper [1], i tentativi di confutare le nostre congetture (attraverso osservazioni ad esempio), rappresentano un passo essenziale per l'ampliamento della conoscenza, che si concretizza poi con lo sviluppo di teorie coerenti con un insieme più vasto di osservazioni.

La spiegazione di un fenomeno sulla base di teorie note può essere il risultato di un percorso difficile, ma senz'altro appagante, non foss'altro che per essere riusciti a comprendere in un'unica visione osservazioni apparentemente scorrelate (notiamo ad esempio che nel formulare il modello per la dinamica cooperativa su base termodinamico-statistica, implicitamente chiamiamo a sostegno delle nostre congetture

tutte le osservazioni che corroborano la meccanica statistica in sé). Un attimo di riflessione però ci porta a pensare che in realtà non si è scoperto nulla di veramente nuovo e paradossalmente abbiamo la sensazione che il progresso del pensiero scientifico, così come il pensiero scientifico in sé, si fondi sul dubbio. La contrapposizione tra apparenza e realtà (ove mai esista), così vividamente messa in luce dalla meccanica quantistica ad esempio, sembra quindi essere ubiqua e non altro che una manifestazione di una condizione più profonda, insita nella natura umana.

## 7. Riconoscimenti

Ho avuto la fortuna di conoscere il Professor Attilio Rigamonti quando ero studente all'Università di Pavia; egli è stato inconsapevole riferimento per me in tutti questi anni. Vorrei ringraziarlo per avermi dato l'opportunità di esprimermi attraverso questo contributo. Ringrazio anche mia moglie Adriana per le ampie discussioni relative agli aspetti filosofici di questa nota e per i consigli di carattere stilistico all'atto della sua redazione.

## RIFERIMENTI BIBILIOGRAFICI

[1] K.R. Popper (2009) *Congetture e confutazioni*; Il Mulino.

[2] G. Adam, J.H. Gibbs, On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids, J. Chem. Phys. 43 (1965) 139-146.

[3] M. Pieruccini, T.A. Ezquerra, Segmental relaxation in semicrystalline polymers: A mean-field model for the distribution of relaxation times in confined regimes, Eur. Phys. J. E 29 (2009) 163-171.

[4] W. Greiner, L. Neise, H. Stocker (1995) *Thermodynamics and Statistical Mechanics*; Springer-Verlag.

[5] G. Williams, Time-correlation Functions and Molecular Motion, Chem. Soc. Rev. 7 (1978) 89-131

[6] C. Alvarez, I. Šics, A. Nogales, Z. Denchev, S.S. Funari, T.A. Ezquerra, Structure-dynamics relationship in crystallizing poly(ethylene terephthalate) as revealed by time-resolved X-ray and dielectric methods, Polymer 45 (2004) 3953-3959.

[7] P. Calandra, S. Sturniolo, M. Pieruccini, The emergence of cooperative dynamics in polymers as an effect of conformational restrictions: The case of crystallization and an example on heterogeneous confinement, Therm. Acta 522 (2011) 135-143

[8] M. Pieruccini, A. Flores, The influence of crystal formation on segmental mobility in polymers: hints from a statistical mechanical relaxation model, Coll. Polym. Sci. 288 (2010) 365-376.

[9] J.D. Hoffman, Thermodynamic driving force in nucleation and growth processes, J. Chem. Phys. 29 (1958) 1192-1193

 Istituto Lombardo (Rend. Scienze) 145, 157-181 (2011)

# IL PROGETTO DI RIFORMA SCOLASTICA DELL'ISTITUTO LOMBARDO (1848, RELATORE CARLO CATTANEO) E LA LEGGE CASATI (1859)

Nota del s.c. ANDREA SILVESTRI (*)

(Adunanza del 3 novembre 2011)

SUNTO. – In questo lavoro si presentano le linee fondamentali di due diversi documenti: un progetto di riforma di tutto l'insegnamento pubblico in Lombardia, elaborato dall'Istituto Lombardo e steso da Carlo Cattaneo alla vigilia delle Cinque Giornate; e la Legge che porta il nome di Gabrio Casati, la quale riordina l'intero sistema dell'istruzione dopo l'annessione della Lombardia al Piemonte (1859). Nel progetto del Lombardo si rilevano sia idee della più avanzata cultura milanese sia costanti del pensiero di Cattaneo: il quale è critico quando vedrà la luce la Legge Casati, anche per la sua ostilità alla soluzione filosabauda che aveva portato a questa Legge e all'Unità d'Italia. Ma nella struttura che nel 1863 Francesco Brioschi darà al Politecnico di Milano non mancano i segni della lezione cattaneana sull'istruzione scientifico-tecnico-produttiva.

***

ABSTRACT. – This essay describes the reasons of two different documents. The first one is the project of public teaching system in Lombardy developed by Istituto Lombardo and written by Carlo Cattaneo just before the uprising against Austrians of March 1848 so-called "Cinque Giornate di Milano". The second one is Casati Act, that reorganizes the whole educational system after the annexation of Lombardy into Piedmont in 1859. The project of 1848 was both inspired by the most advanced intellectuality of Milan and by the thought of Carlo Cattaneo, who was negative with Casati Act and with the whole unification process lead by Savoia court. But the structure that Francesco Brioschi gave in 1863 to the Politecnico di Milano (that had been established by Casati Act) was also influenced by the lesson of Cattaneo on scientific, technical and manufacturing education.

(*) Politecnico di Milano, Dipartimento di Energia, via La Masa 34, 20156 Milano, Italy. E-mail: andrea.silvestri@polimi.it

## 1. Premessa

Nell'anno del centocinquantenario dell'Unità d'Italia, e anche nel 2013 del centocinquantenario del Politecnico di Milano, si è parlato di istruzione tecnico-scientifica, non senza riferimenti al progetto di riforma dell'Istituto Lombardo per l'insegnamento pubblico in Lombardia: il documento, steso come relatore da Carlo Cattaneo1843, fu travolto dalle Cinque Giornate, ma in parte fu ripreso (e questa volta con successo) da Cattaneo stesso per analoga iniziativa in Canton Ticino. La riflessione sulla formazione scolastica (come palestra di formazione civile, etica, politica) sarebbe stata una costante nel pensiero di Cattaneo, anche con quel tono perentorio e critico che gli è proprio.

Dopo l'annessione della Lombardia al Piemonte nel 1859, uno dei primi atti legislativi del regno sabaudo (ancora in regime di "pieni poteri", con grande lungimiranza) fu la cosiddetta Legge Casati sulla pubblica istruzione – intervento impegnativo e suscettibile di critiche, in particolare da parte dello stesso Cattaneo come vedremo, ma intervento organico su tutto il sistema formativo, quale sarà poi solo la riforma Gentile del 1923.

Per il rilievo concettuale e premonitore del progetto di Cattaneo e per la portata innovativa, anche se non esente da limiti, della Legge Casati, si vuole qui fornire qualche elemento di confronto, mettendo in rilievo l'attenzione anche successiva (e anche polemica rispetto alla Legge Casati) di Cattaneo sull'istruzione in particolare tecnica.

## 2. Il progetto dell'Istituto Lombardo e di Carlo Cattaneo

Nel gennaio del 1848, anche per fronteggiare le spinte al rinnovamento che venivano dal Lombardo-Veneto, il governo austriaco aveva richiesto all'Istituto Lombardo di scienze, lettere ed arti[1] un progetto di riforma dell'insegnamento elementare e ginnasiale in Lombardia.

[1] La tradizione scientifica dell'Istituto Lombardo era ben radicata (primo presidente Alessandro Volta), e l'attenzione anche tecnico-produttiva era affidata sia a concorsi e premi per utili invenzioni sia soprattutto all'esistenza di un ricco gabinetto tecnologico, a disposizione di membri e soci ma anche aperto a chi volesse documentarsi e sperimentare sulla collezione di modelli, strumenti, apparecchi e macchine.

Cattaneo (*Fig. 1*) – già autore della prima memorabile serie della rivista "Il Politecnico", 1839-1844 (*Fig. 2*), e poi impegnato nella fortunata esperienza di Relatore della Società d'Incoraggiamento d'Arti e Mestieri[2] (*Fig. 3*) – aveva coordinato da par suo una qualificatissima commissione di membri e soci, il cui lavoro risultò ben più generale del richiesto, riguardando tutto il sistema dell'istruzione, inclusa quella superiore. Il progetto fu presentato all'Istituto il 9 marzo ma Cattaneo operò ancora (ce ne sono prove documentarie) per recepire i commenti dei colleghi in vista della redazione finale. Finché il 18 marzo le Cinque Giornate irruppero freneticamente: il governo provvisorio confermò l'Istituto Lombardo, che risottopose il progetto alla Commissione. Ma il 6 agosto la rivoluzione fu domata con il ritorno degli austriaci, e poco dopo Cattaneo – già prima perplesso sulla tempestività della rivolta, e poi scontento della piega filosabauda che l'aristocrazia milanese aveva dato al governo provvisorio – si esiliò definitivamente in Ticino a Castagnola.

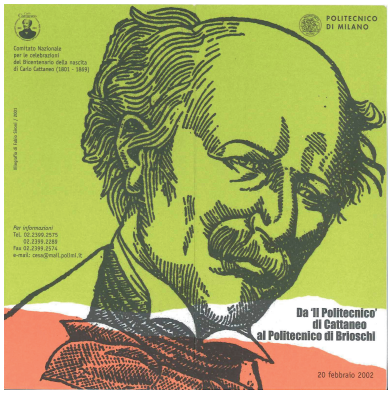
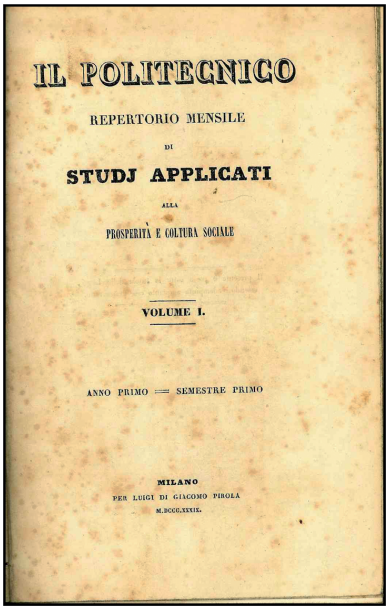



*Fig. 1 – Carlo Cattaneo (1801-1869).*

Alla nascita del Politecnico il gabinetto tecnologico sarebbe passato al Politecnico, come alcune collezioni pertinenti di Pavia. Sulla storia dell'Istituto Lombardo, cfr. E. Gatti, G. Orlandi, A. Robbiati Bianchi e M. Vitale (a cura di), *L'Istituto Lombardo Accademia di Scienze e Lettere (Secoli XIX - XX)*, 3 voll., Milano, Istituto Lombardo Accademia di Scienze e Lettere – Libri Scheiwiller, 2007, 2008, 2009.

[2] Concepita nel 1838 su iniziativa della Camera di Commercio per «promuovere l'incamminato progresso delle arti e de' mestieri in Milano», vide la partecipazione degli ambienti più sensibili alla crescita produttiva e industriale. La Società di


IL POLITECNICO

REPERTORIO MENSILE

DI

STUDJ APPLICATI

ALLA

PROSPERITÀ E COLTURA SOCIALE

VOLUME I.

ANNO PRIMO == SEMESTRE PRIMO

MILANO

PER LUIGI DI GIACOMO PIROLA

M.DCCC.XXXIX.

*Fig. 2 – Primo numero de «Il Politecnico» (1839).*

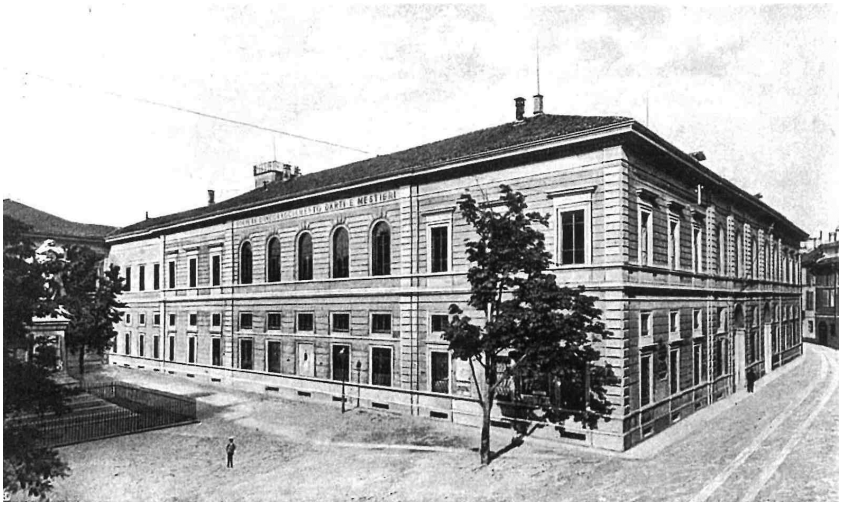


*Fig. 3 – La terza sede della Società d'Incoraggiamento d'Arti e Mestieri (1890 – oggi).*

Finita la rivoluzione delle Cinque Giornate, e come tentativo di compensare nei territori dell'Impero la dura politica di centralizzazione con una modernizzazione che migliorasse il benessere economico, si svilupparono molti *Progetti e riforme universitarie nel Lombardo-Veneto dopo il 1848*.[3] Essi riguardarono anche la Facoltà matematica e la sua dialettica rispetto a un istituendo Politecnico in Milano, soprattutto auspicato nella riorganizzazione degli studi effimeramente voluta (proprio fino al '59) dal governatore Massimiliano d'Asburgo.

Il documento dell'Istituto Lombardo[4] «rimane a testimoniare il grado di coscienza civile» di Cattaneo e della parte più avanzata della cultura milanese, anche se non necessariamente «il contenuto di quel rapporto debba essere accolto in blocco».[5]

Certo le sue linee guida resteranno ben presenti in Cattaneo: così come aveva già approfondito certe convinzioni in materia di istruzione documentate negli scritti cronologicamente precedenti raccolti da Ambrosoli, anche nell'esilio luganese non cesserà di ragionare e operare conseguentemente. Mi riferisco, per il passato, al pertinente interesse per l'agricoltura e l'istruzione professionale;[6] all'attenzione per la cul-

---

Incoraggiamento sarebbe diventata – con le sue Scuole pratiche, i suoi corsi, i suoi laboratori – un eccellente centro di formazione per operai, operai specializzati, quadri intermedi, quasi un'anticipazione del futuro Politecnico (si veda qui a pag. 167). Cfr. C.G. Lacaita, *L'intelligenza produttiva. Imprenditori, tecnici e operai nella Società d'Incoraggiamento d'Arti e Mestieri di Milano (1838-1988)*, Milano, Electa, 1990.

3 Questo è il titolo del contributo di Alessandra Ferraresi in *Le Università e l'Unità d'Italia (1848-1870)*, nel volume, a cura di A. Ferraresi ed E. Signori, Bologna, Clueb, 2012, tratto dal convegno pavese "Le Università e l'Unità d'Italia" (13-15 giugno 2011).

4 Reso noto per la prima volta – *Un grande progetto di riforma scolastica del 1848, redatto da Carlo Cattaneo per incarico dell'Istituto Lombardo di Scienze e Lettere* – sulla rivista "La Lombardia nel Risorgimento Italiano" (anno XIV, n. 16, luglio 1929) dal suo Direttore Responsabile Antonio Monti1927.

5 Le due citazioni provengono dall'introduzione (*Cattaneo educatore*) di Luigi Ambrosoli a C. Cattaneo, *Scritti sull'educazione e sull'istruzione*, Firenze, «Nuova Italia» Editrice, 1963 (p. XVIII): il testo di Cattaneo e della Commissione è intitolato (come nell'articolo di Antonio Monti di cui alla n. precedente, articolo che Ambrosoli naturalmente cita, anche se «costellato» da «numerosi errori di lettura» da lui corretti, p. 77) *Sull'ulteriore sviluppo del pubblico insegnamento in Lombardia*.

6 Cfr. i due lavori del 1833 e del 1847, ora in C. Cattaneo, *Scritti sull'educazione e sull'istruzione*, cit. (da adesso in poi *Educazione*).

tura tecnica, che si deve anche «fare nel laboratorio», soprattutto in «città che hanno più interessi d'industria»;[7] sul livello degli studi elementare e ginnasiale in Lombardia;[8] sulla creazione di nuove cattedre di scienze naturali a Firenze e di un Istituto architettonico a Zurigo.[9]

Così, quando il governo democratico e amico della Repubblica dell'ormai "suo" Canton Ticino chiede a Cattaneo di prospettare una «riforma dell'insegnamento letterario e scientifico nel Ticino» (1852),[10] Cattaneo riprende i materiali dell'Istituto Lombardo (dai quali stralcia anche alcuni brani),[11] con la libertà di parlare ora in prima persona, e non manca di insistere sull'importanza dell'istruzione tecnica, importanza sia generale (dovrebbe essere uno dei «fondamenti d'un buon Liceo») sia particolare: per «architetti e ingegneri» dovrebbe valere l'esempio degli «Ingegneri inglesi e americani, i più dei quali non sogliono adire alla laurea universitaria»,[12] e potrebbero essere utili scuole e laboratori come quelli della Società d'Incoraggiamento a Milano.

Veniamo al progetto dell'Istituto Lombardo, e ad alcuni punti qualificanti.

a) A proposito delle scuole elementari, si tratta di dare attuazione al principio governativo (ancora ampiamente disatteso, soprattutto per le «fanciulle») dell'obbligatorietà degli studi per «tutti i fanciulli di ambo i sessi dagli anni sei ai dodici» (*Educazione*, p. 79). Particolare attenzione va poi riservata alle Scuole infantili, per sordomuti, per ciechi e per carcerati: e in quest'ultimo caso è ben catteneano il pensiero che «il carcere da scuola d'ogni abominio può divenire scuola di onesta operosità» (*ib*., p. 83).
b) «Per insegnare ai giovani l'esercizio immediato dei mestieri», in par-

---

7 *Nuova scuola di chimica industriale a Milano*, 1844, ora in *Educazione* (la cit. a p. 55).

8 Cfr. i due lavori del 1839, ora in *Educazione*.

9 Cfr. le due brevi notizie del 1834, ora in *Educazione*.

10 *Sulla riforma dell'insegnamento superiore nel Ticino*, ora in *Educazione*. Che per «insegnamento superiore» qui si intenda quello ginnasiale e liceale è evidente in tutto il discorso, «il cui elemento di maggior rilievo era l'istituzione in Lugano di un liceo cantonale» (Ambrosoli in *Educazione*, cit., p. 154), effettivamente partito pochi mesi dopo, con Cattaneo professore di filosofia.

11 Cfr. *Educazione*, pp. 161-162 (è il brano contro le Antologie e le Crestomazie: cfr. il mio successivo, punto c) e pp. 173-174.

12 *Educazione*, pp. 175 e 177.

ticolare nell'agricoltura, nelle miniere, nei commerci e «in altri rami delle private aziende e delle pubbliche, come […] la vigilanza sulle strade ferrate e le macchine a vapore», grande cura deve dedicarsi all'insegnamento tecnico: è per questo che «lo stabilimento, fondato in Milano [nel 1841-'42] dopo lunga aspettazione sotto il nome di Scuola Tecnica, […] è un gran beneficio alla nostra città. E facciamo voti che codesti *Ginnasj commerciali* fossero in ognuna di quelle città che hanno un *Ginnasio letterario*» (*ib*., pp. 84, 85, 86; corsivi nel testo, qui e nelle cit. seguenti, ove non diversamente precisato).

c) Circa le scuole ginnasiali, sono discussi analiticamente e se del caso criticamente i contenuti e le migliori forme di studio per ogni materia, con insistenza per la lingua italiana e l'esercizio dello scrivere, e per la lettura degli autori diretta e non mediata da Antologie e Crestomazie. Tutte queste riflessioni – lo anticipo qui – non troveranno corrispondenza *pour cause* nella Legge Casati, dove dei ginnasi (e così pure dei licei) sono forniti elenchi delle discipline caratteristiche, non dissimili da quelle di cui discute Cattaneo, ma senza nessuna problematizzazione.
d) Per i licei, analoga impostazione che per i ginnasi, con una precisazione in più (in linea con la latitudine culturale di Cattaneo): negli studi «si comprendono molte scienze e vastissime e disparate. […] il Liceo […] dovrebbe comprendere quelle cognizioni preparatorie bensì alla carriera speciale, ma tali che ogni colto giovane anche in altra carriera deve vergognarsi d'ignorarle», comprese le «scienze esatte e naturali» (*ib*., p. 99). E l'osservazione che «Tutto ciò che oltrepassa questo limite [e cioè le suddette «cognizioni preparatorie» essenziali per tutti i liceali] deve riservarsi ai corsi speciali di ciascuna carriera, e quindi all'Università» (*ib*., p. 99) sembra far intendere che l'Università ha come via d'accesso, appunto, i Licei.
e) Infine, riguardo alle Scuole universitarie,[13] qui interessa soffermarsi sui progetti di riordinamento della Facoltà matematica, dove si for-

[13] Solo per l'anticipazione profetica della necessità di una Facoltà medica a Milano (che in effetti avrebbe contribuito a generare una nuova Università, la Statale, nel 1924), ricordo che Cattaneo scrive: «Ma la Facoltà medica, finché la sua sede sia limitata in Pavia non potrà raccogliervi quella moltitudine o varietà di fatti che è materia prima al pratico ammaestramento. Sarebbe quindi mestieri ristabilire le *Cliniche*, che già fiorivano pochi anni or sono nell'Ospitale di Milano […], e […] costituirle in

mavano (a Pavia[14] (*Fig. 4*), per quanto riguarda la Lombardia) gli ingegneri-architetti, con la coda per gli architetti di due anni di Disegno architettonico all'Accademia di Belle Arti di Brera. La relazione di Cattaneo per l'Istituto Lombardo sottolinea però esplicitamente che

> La capitale riforma consisterebbe nell'aggiungere agli [studi generali che ora si fanno per tutti gli Ingegneri gli][15] studj speciali a ciascun ramo dell'arte, applicando il fecondo principio della divisione del lavoro […] L'ingegnere che governa una strada ferrata e una fabbrica di macchine, non deve avere alla mano quella stessa serie di cognizioni e di dati che serve nella distribuzione di un'acqua irrigatoria o quella che serva alla decorazione di una facciata […] Il progresso dei tempi vuole che questo fascio di studj disparati si sciolga nelle distinte sue specialità, perché nessuno di essi rimanga senza utile applicazione» (*ib.*, pp. 116-117).



*Fig. 4 – Università di Pavia. Cortile del Volta.*

Sottolineo, in quanto precede, il rilievo della specializzazione, per rendere significative le applicazioni, secondo quanto richiesto dal «progresso dei tempi»: rilievo consonante con il proposito che porterà avanti accanitamente/pervicacemente e con successo Francesco

una *Scuola di Perfezionamento*», che dovrebbe «godere quelle stesse condizioni […] che godono le Cliniche Universitarie a Pavia» (*Educazione*, pp. 109-110).

[14] Cfr. V. Cantoni e A. Ferraresi (a cura di), *Ingegneri a Pavia tra formazione e professione. Per una storia della Facoltà di Ingegneria nel quarantesimo della rifondazione*, Milano, Cisalpino, 2007.

[15] In *Educazione*, p. 116, è saltato il tratto tra quadre, che invece era pertinentemente presente nella trascrizione di Antonio Monti (cfr. nn. 4 e 5).

Brioschi1857 (*Fig. 5*), con le specializzazioni del triennio d'applicazione del suo Politecnico. Non amato da Cattaneo anche perché era partecipe dell'elaborazione della Legge Casati, Brioschi negli anni '50 aveva cercato invano – per divergenze politiche con Cattaneo – di far rinascere «Il Politecnico» dopo la prima serie e finirà davvero nel 1865 per acquisire (chiusa la seconda serie cattaneana) la rivista, dirigendola e modificandone in profondità la fisionomia culturale.[16] Circa la Legge Casati, Brioschi l'avrebbe forzata – per così dire – subito alla fondazione della sua Scuola (1863), per istituire un percorso universitario con una dipendenza dalle Facoltà matematiche dell'Università ridotta ai soli primi due anni su tre, infine (1875) per acquisire anche il biennio preparatorio dentro il Politecnico e autonomo dall'Università. A proposito dell'utilità dell'«applicazione», Cattaneo aggiunge: «Ritenuto adunque comune a tutti gl'Ingegneri l'attuale studio universitario, converrebbe sovrapporvi un secondo ordine di studj pratici e di perfezionamento» (*ib.*, p. 117), intravvedendo una scuola politecnica (le «distinte specialità» dell'ingegnere) che completi in senso pratico la formazione teorica dell'Università.

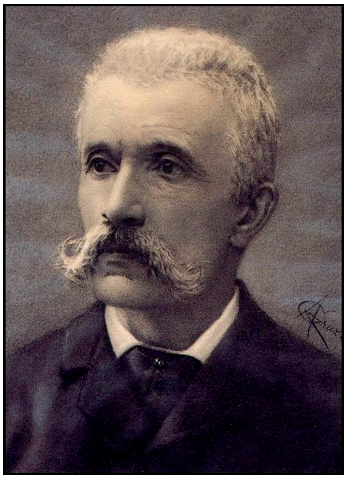


*Fig. 5 – Francesco Brioschi (1824-1897).*

16 Cfr. A. Galbani e A. Silvestri (a cura di), *Da "Il Politecnico" di Cattaneo al Politecnico di Brioschi*, Politecnico di Milano, 2003.

«Ove dovrebbero istituirsi questi nuovi studj» (*ib*., p. 120) Cattaneo qui lo dice solo allusivamente. Infatti non c'è il nome di una città, ma si ipotizza «di deputare alle lezioni […] *lo* stesso Ufficio delle pubbliche costruzioni», a Milano,[17] aggiungo io, con esercitazioni e dimostrazioni «tanto sui progetti giacenti presso la Direzione stessa, quanto[18] sui modelli e sulle macchine del Gabinetto Tecnologico dell'Istituto», e cioè l'Istituto Lombardo pure a Milano. Milano è citata esplicitamente più tardi da Cattaneo stesso,[19] reso più polemico nel contrastare una legge del governo sabaudo, perdipiù nominata dal nome di uno dei pochissimi ministri milanesi in quello stesso governo, Gabrio Casati (*Fig. 6*), esponente di punta dell'aristocrazia moderata e filo-piemontese ai tempi delle Cinque Giornate: «già in quel progetto di riforma» dell'Istituto Lombardo nel 1848, «benché redatto non senza pericolo, si toccò pure […] di una scôla politecnica civile e militare. Essa doveva costituirsi in Milano». E anche poco dopo, nella seconda lettera pubblica al Senatore Carlo Matteucci$_{1844}$ pubblicata sul «Politecnico» nel 1862, è precisato che l'importantissima (per Cattaneo) «facultà d'*Ingegneri agronomi*»,[20] della quale fornisce un articolato piano di studi – con il controcanto della polemica sulla Legge Casati –, va «trasferita da Pavia in Milano».[21] Così «la facultà di Pavia, sfrondata di questo estraneo ramo, […] diviene tanto più veramente e più specificatamente matematica», realizzando anzi una «*Scôla Normale* pei professori»: sarebbe stato dell'anno successivo, a Milano, l'avvio delle scuole normali per i futuri insegnanti secondari (cfr. qui alle pp. 178-179) di discipline scientifiche (la sezione appunto normale del

[17] Nello stesso 1805 della proclamazione del Regno d'Italia, sull'esempio francese e per favorire la politica dei lavori pubblici, fu istituita a Milano la Direzione generale di acque e strade; nel 1818 fu adottata la denominazione Direzione lombarda (e, a Venezia, veneta) della pubbliche costruzioni, e nel 1859 – poco prima della Legge Casati – quella di Corpo del Genio civile.

[18] Anche qui mi sono attenuto alla trascrizione di Antonio Monti (cfr. nn. 4, 5, 15), mentre *Educazione* (p. 120) porta «tanto […] quando».

[19] *La nuova legge del pubblico insegnamento*, 1860, ora in *Educazione*. La citazione che segue è a p. 198.

[20] *Di alcuni rami d'insegnamento scientifico da istituirsi in Milano. Altra lettera di Carlo Cattaneo al senatore Matteucci ministro della Istruzione Publica*, in *Educazione*, p. 227.

[21] *Ib*., p. 229.

Politecnico) e di discipline letterarie (la coeva Accademia scientifico-letteraria).



*Fig. 6 – Gabrio Casati (1798-1873).*

Circa l'impostazione «civile e militare» che manca al progetto scolastico della Legge Casati, l'accusa di Cattaneo è di aver dimenticato la funzione educativa della scuola in vista della difesa della patria, escludendo addirittura l'istruzione militare dalle competenze del Ministero della Pubblica Istruzione (dal quale dipendono infatti, secondo l'art. 3 della Legge, «tutte le scuole e gli istituti d'istruzione e d'educazione, e rispettivi stabilimenti»,[22] «eccettuati gli istituti militari e di nautica»). Un'altra critica riguarda l'agricoltura, «non solo per difetto d'istituti agrari […]; ma perché gli ingegneri […] non ricevono nel loro corso di studj nemmeno uno spruzzo di scienza agraria» (*Educazione*, p. 192). Quanto all'industria, si ricorda l'esempio della Scuola d'Incoraggiamento («immedesimandosi […] sempre più quell'istituzione colla tendenza del Politecnico»), dei suoi uomini, dei suoi corsi, dei suoi laboratori (per es. di chimica, fisica industriale, setificio, locomotive), per concludere: «Ma

[22] Si noti: *stabilimenti*, come li chiamava Cattaneo nel '48 (cfr. qui a p. 163). Ma in quei tempi era corrente l'originario significato del vocabolo: «organizzazione […] di uno scopo pubblico o di un interesse sociale», prima che «fabbricato in cui l'organizzazione svolge la sua attività» (*Grande dizionario della lingua italiana di Salvatore Battaglia*, Torino, UTET, 2000, *ad vocem*).

devono dunque le Camere di Commercio e le società private fornire i professori di alte scienze alle vostre università?» (*ib*., p. 197). Tornando al progetto dell'Istituto Lombardo «prima dell'eruzione del 1848», scrive sempre Cattaneo, «dato un rapido sguardo alla nuova legge, non ci parve nemmen ravvisarvi alcuna delle molte proposte di allora» (*ib.*, p. 198).

Cattaneo non sa che, di lì a pochissimi anni, l'inviso Brioschi avrebbe lottato (nella preparazione della Legge Casati) contro l'ipotesi di una sola Scuola di Applicazione per gli Ingegneri a Torino, anche perché «Nelle pianure lombarde, egli dice, hanno assai maggiore importanza le conoscenze di agricoltura e di idraulica».[23] E l'Istituto Tecnico Superiore che avrebbe fondato a Milano sarebbe stato radicato profondamente nella continuità e nella condivisione di professori, gabinetti e laboratori con la Società d'Incoraggiamento, e dotato innovativamente di una sezione meccanica (poi industriale) accanto a quella tradizionale civile, essendo inoltre presente nella sezione civile un corso intitolato all'Idraulica fluviale e agricola, e un altro all'Agronomia, avendo anzi Brioschi fatto trasferire da Pavia su questa cattedra Carlo Pasi$_{1857}$, ultimo esponente della scuola pavese di agraria e primo al Politecnico.

La continuità del pensiero di Cattaneo non cesserà di dare frutti. A favore delle specializzazioni egli si era già espresso, sempre nel 1862 e sempre sulla seconda serie del «Politecnico», nella prima «lettera al Senatore Matteucci»: *Sul riordinamento degli studj scientifici*. Cattaneo era stato richiesto da Matteucci, uno studioso che Cattaneo apprezzava e che era stato collaboratore della sua rivista, di un parere sul suo progetto di riforma dell'istruzione superiore poi non approvato.

È l'occasione per ribadire la necessità delle specializzazioni nell'ingegneria (ma discorso analogo è argomentato per il diritto e la medicina):[24] «voi darete all'Italia ingegneri architetti, ingegneri idraulici, ingegneri agronomi, ingegneri censuarj, ingegneri delle miniere, ingegneri militari, navali, geografi, ferroviari, e uomini nati col genio mecanico»

---

[23] Cfr. in M. Moretti e I. Porciani, *Da un frammento a un testo. Estate 1859, la discussione preparatoria sulla Legge Casati*, in *Le Università e l'Unità d'Italia (1848-1870)*, cit., pp. 33-34, uno stralcio della *Relazione* al ministro Casati della Commissione preparatoria della legge con la verbalizzazione di un intervento di Brioschi.

[24] «Alle scienze mediche naturalmente offronsi più grandi occasioni nelle più grandi città [che] nelle piccole città universitarie» (*Educazione*, p. 215): anche qui Cattaneo sembra alludere (cfr. n. 13) a Milano *versus* Pavia.

(*Educazione*, p. 208). Ma «la *suddivisione* [, la] *specificazione*» (*ib.*) devono adattarsi alle tradizioni, alle competenze, alle necessità dei singoli territori: in Lombardia «una classe […], alla quale poco veramente necessita sapere in che la trabeazione dorica si distingua dalla ionica», viene istruita con «una solida e larga preparazione scientifica d'ingegneri-agronomi, ingegneri-silvicultori, piuttosto che d'ingegneri-architetti» (*ib.*, p. 205);[25] «voi potreste nella facultà speciale per gli ingegneri toscani e sardi introdurre studio normale di *drenatura* e *marnatura*, [con] nozioni geologiche, almeno per la parte della *stratigrafia*» (*ib.*, pp. 206-207); «nelle facultà di Bologna e Padova […] sono di somma opportunità le scienze idrauliche e sopratutto la fisica de' fiumi» (*ib.*, p. 207); sono da prevedere da un lato «la scôla degli ingegneri navali nel più gran centro di costruzione, o almeno di navigazione», e dall'altro «gli ingegneri delle miniere in luogo dove non possono girare li occhi senza vedersi affacciare da monti e valli le evoluzioni del globo. E gli ingegneri architetti, davvero architetti e ministri del bello, non avranno a sfogliar volumi per raccogliervi una fioca ombra dei monumenti di Roma» (*ib.*, p. 209). La lettera si chiude con l'invito a insegnare in ogni facoltà le «scienze militari» (*ib.*, p. 224), anziché «l'istruzione *teologica*» che proviene da un'«autorità ecclesiastica […] che cinta d'armi straniere combatte l'Italia in Roma» (*ib.*, p. 222).

## 3. La Legge Casati

Al termine della seconda guerra di indipendenza, com'è noto, la Lombardia fino al Mincio era ceduta dall'impero asburgico alla Francia di Napoleone III, che l'avrebbe consegnata a Vittorio Emanuele II. L'annessione di fatto della Lombardia al Piemonte fece avvertire (tempestivamente e in anticipo rispetto all'Unità d'Italia) l'esigenza di un'unificazione dei relativi modelli formativi.

La Legge Casati[26] fu una legge quadro per l'intera istruzione: quel-

[25] Di questa ipotizzata facoltà di ingegneri agronomi Cattaneo discuterà nel dettaglio – fino alla proposta di una sorta di piano degli studi – nella cit. seconda lettera al Senatore Matteucci (per cui cfr. qui p. 166 e relativa nota 20).

[26] Cfr. su Gabrio Casati la voce di Luigi Ambrosoli, in *Dizionario Biografico degli Italiani*, vol. 21, 1978, *ad vocem*.

la primaria con la novità sorprendente benché ancora di principio, in un'Italia eccezionalmente poco alfabetizzata, di una cultura basica obbligatoria; e anche l'istruzione secondaria,[27] e quella superiore, come vedremo, profondamente innovate, tenendo dietro alla modernizzazione tecnica avanzante. La Legge Casati, nella sua progressiva estensione a tutto il Paese, avrebbe operato su un panorama preunitario assolutamente eterogeneo, essendo soggetta a critiche[28] sia di parte progressista sia di parte moderata, ma non se ne può negare la complessità e il rilievo, in particolare nel settore tecnico-scientifico.

Concepita da una commissione inizialmente con membri solo torinesi (tra i quali Quintino Sella1861[29] (*Fig. 7*), appena nominato da Casati membro del Consiglio superiore dell'Istruzione), la Legge Casati[30] fu poi aperta al contributo lombardo e di altri Stati preunitari settentrionali: e proprio in questo contesto stava per manifestarsi la forte personalità di Francesco Brioschi,[31] allora professore dell'unico ateneo della Lombardia, Pavia, ma presto fondatore del Politecnico di Milano.

Le due grandi novità della Legge Casati che vorrei adesso focalizzare sono da un lato (paragrafo 4) la nascita dei cosiddetti "stabilimenti tecnici",[32] cioè le Scuole tecniche post-elementari e gli Istituti tecnici secondari; dall'altro (paragrafo 5) la creazione delle due prime Scuole superiori per gli ingegneri proprio a Torino e a Milano, e a Milano inoltre un primo nucleo via via sempre più significativo, l'Accademia scien-

---

27 Su cui si veda ora *L'istruzione secondaria nell'Italia unita (1861-1901)*, a cura di C.G. Lacaita e M. Fugazza, Milano, Franco Angeli, 2013.

28 Per una rassegna a volo d'uccello delle valutazioni negative e positive della storiografia sulla Legge Casati, cfr. G. Decollanz, *Storia della scuola e delle istituzioni educative*, Bari, Laterza, 2005, pp. 5-16.

29 Cfr. il volume *Quintino Sella scienziato e statista per l'Unità d'Italia*, Roma, Scienze e Lettere, 2013 (che proviene dall'omonimo Convegno - promosso dai Lincei e dalla Fondazione Sella - tenuto a Roma, 5-6 dicembre 2011).

30 Su cui si veda ora M. Moretti e I. Porciani, *Da un frammento a un testo. Estate 1859, la discussione preparatoria sulla Legge Casati*, in *Le Università e l'Unità d'Italia (1848-1870)*, cit.

31 Cfr. *Francesco Brioschi e il suo tempo (1824-1897)*, 3 voll. (*I Saggi*, *II Inventari, III Scritti e discorsi),* progetto editoriale di C.G. Lacaita e A. Silvestri, Milano, Franco Angeli, 2000, 2000, 2003.

32 Cfr. A. Silvestri, *Francesco Brioschi e l'istruzione tecnica*, in *L'istruzione secondaria nell'Italia unita (1861-1901)*, cit.

tifico-letteraria,[33] di quella che sarebbe stata la Facoltà di Lettere e filosofia alla nascita nel 1924 dell'Università degli Studi di Milano, per iniziativa soprattutto di un altro transfuga da Pavia, il ginecologo Luigi Mangiagalli1901.




*Fig. 7 – Una caricatura di Quintino Sella (1827-1884).*

## 4. Nella Legge Casati, gli "stabilimenti tecnici"

Nel Lombardo-Veneto già nel 1838 l'imperial-regio governo aveva emanato un "Regolamento per le Scuole tecniche di Milano e di Venezia", che in realtà si aprirono più tardi. A Milano, nel 1841-'42 nasce la Scuola tecnica o Scuola reale, quella che assumerà, nel 1884, la denominazione attuale di Istituto Carlo Cattaneo (*Fig. 8*). Nel 1842-'43 partiva la Scuola tecnica di Venezia in Campo San Procolo. Mentre a Torino, nel 1848 una scuola tecnica "sperimentale" e nel 1856 una

[33] Cfr. il vol. G. Barbarisi, E. Decleva, S. Morgana (a cura di), *Milano e l'Accademia scientifico-letteraria. Studi in onore di Maurizio Vitale*, 2 tomi, Milano, Cisalpino, 2001, e in particolare – nel I tomo – E. Decleva, *Una facoltà filosofico-letteraria nella città industriale. Alla ricerca di un'identità (1861-1881).*

scuola industriale non ebbero successo per l'«ancora incerta vocazione industriale della città».[34] E al 1853 risale la fondazione da parte di Leopoldo II dell'Istituto tecnico toscano.




*Fig. 8 – La facciata su piazza Mentana del Regio Istituto Tecnico, poi intitolato a Carlo Cattaneo.*

La Legge Casati, a proposito degli stabilimenti tecnici, riporta un'affermazione programmatica che riassume la sensibilità maturata, anche in un Paese arretrato come il nostro, a séguito della prima rivoluzione industriale:

> L'istruzione tecnica ha per fine di dare ai giovani che intendono dedicarsi a determinate carriere del pubblico servizio, alle industrie, ai commerci ed alla condotta delle cose agrarie, la conveniente cultura generale e speciale (art. 272).

Questo riconoscimento, che l'innovazione necessita di tecnici dotati di conoscenze teoriche e applicative in grado di giovare alla moderna imprenditoria, consuona abbastanza con l'auspicio di Cattaneo nel '48 a «insegnare ai giovani l'esercizio immediato dei mestieri, […] a quei mol-

[34] Cfr. E. De Fort, *L'istruzione primaria e secondaria e le scuole tecnico-professionali*, in *Storia di Torino. VI. La città nel Risorgimento (1798-1864),* Torino, Einaudi, 2000.

tissimi […] destinati […] agl'impieghi d'ordine, alle arti, alle aziende commerciali» (*Educazione*, pp. 84 e 87).[35] Né la precisazione della Legge Casati, che gli «Istituti Tecnici potranno essere aperti, a misura che il bisogno se ne farà sentire, nelle città che sono centro di un più notevole movimento industriale e commerciale» (art. 283), è dissimile dall'insistenza di Cattaneo poiché sul territorio le scuole commerciali o tecniche «s'adattino alle circostanze d'ogni provincia, come per es. le Scuole di *Setificio* istituite dalla Società d'Arti e Mestieri si adattano alle particolari circostanze di Milano e di Como» (*Educazione*, p. 87).

La Legge Casati prevede un'articolazione degli studi tecnici (come ho già accennato) in due gradi entrambi di tre anni, le Scuole tecniche e gli Istituti tecnici. Le Scuole tecniche sono successive alle Scuole elementari, comunali e gratuite, distinte anche queste in due gradi, inferiore e superiore, ciascuna di due anni, il primo obbligatorio (art. 326):[36] con la minaccia che siano «puniti a norma delle leggi penali dello Stato» le famiglie che non provvedono o anzi consentono che siano «impiega*ti* […] fanciulli che siano in età di frequentare la scuola pubblica» (art. 327). Anche Cattaneo continua a ribadire l'importanza e l'inadeguatezza degli studi elementari, fino all'ultimo dei suoi contributi sul «Politecnico» riuniti in *Educazione*. Per esempio, in *Raccolta di alcune proposte di leggi e di varj scritti sulla pubblica istruzione del Senatore C. Matteucci* (1865), Cattaneo afferma: «Tutti i paesi avvertono la meravigliosa potenza che si cela nelle scôle elementari, che, più delle secondarie e delle universitarie, formano la cultura generale e il carattere della nazione» (*ib*., p. 241); «Il Parlamento […] rivolga esso all'istruzione elementare una parte di quel denaro che disperde nelle troppe università, nelle tante academie di belle arti» (*ib*., p. 247).

Secondo la Legge Casati, le Scuole tecniche sostanzialmente approfondiscono i rudimenti – «la facoltà di leggere, scrivere e conteg-

[35] Così come, almeno in via di principio, non è evidentemente estranea alla Legge Casati la «condotta delle cose agrarie», che stava così a cuore a Cattaneo. Cfr. inoltre, qui, la n. 25.

[36] Cattaneo da parte sua ricordava l'obbligo, solo teorico come ho già accennato, che nel Lombardo-Veneto «dovessero frequentare tutti i fanciulli di ambo i sessi dagli anni sei ai dodici» le scuole elementari, ripartite in "minori" e "maggiori" (*Educazione*, pp. 79 e 87).

giare», aveva scritto Cattaneo nel '48 (*Educazione*, p. 79) – forniti dalle elementari; mentre il secondo ciclo, gli Istituti tecnici, inserisce nuove materie applicative come il diritto amministrativo e commerciale, l'economia, le scienze sociali inclusa la statistica, la chimica, la fisica e la meccanica elementare, il disegno, senza dimenticare «Agronomia, e storia naturale» (art. 275) di cattaneana memoria.

È poi indicativo della valorizzazione di questi nuovi studi che le Scuole e gli Istituti tecnici siano equiparati agli «stabilimenti di istruzione secondaria classica»[37] (art. 285), e cioè il ginnasio (cinque anni) più il liceo (tre anni). Invece non è ancora esplicitamente prevista – al contrario che nella legislazione asburgica, e anche su questa lacuna si appunteranno molte critiche lombarde ma non solo (come ho appena osservato alla n. 37) – la possibilità per i licenziati degli Istituti tecnici di iscriversi all'Università. Ben presto un Regio Decreto del 19 settembre 1860 (n. 4315) istituisce la sezione fisico-matematica degli Istituti tecnici, che consente l'iscrizione alle Facoltà di scienze matematiche, fisiche e naturali delle Università del Regno e quindi – nelle forme che vedremo alle pp. 175-177, diversificate tra Torino e Milano – alle Scuole di applicazione per gli ingegneri dei due Politecnici creati dalla Legge Casati stessa.

Da tale sezione fisico-matematica sarebbe uscita una parte non trascurabile delle future classi dirigenti dell'Italia unita. Cito almeno per Milano i nomi di industriali di chiara fama anche internazionale come Giovanni Battista Pirelli, Alberto Riva e Franco Tosi; architetti, restauratori e uomini delle istituzioni come Luca Beltrami$_{1895}$ o Piero Portaluppi$_{1960}$; oppure, in epoca fascista, il rettore Gaudenzio Fantoli$_{1906}$ e il professore-ministro Giuseppe Belluzzo$_{1922}$; o capitani d'industria quali Giacinto Motta$_{1906}$ alla Edison, Giuseppe Cenzato alla Società Meridionale di Elettricità; oppure Ercole Bottani$_{1940}$, professore di Elettrotecnica al Politecnico e fondatore del CESI (Centro

[37] Ricordo che Cattaneo auspicava che la Scuola Tecnica milanese fosse modello per «*Ginnasj commerciali o industriali*» da istituire «in ognuna di quelle città che hanno un *Ginnasio letterario*» (*Educazione*, p. 87). Mentre tra le critiche alla Legge Casati, Mauro Macchi lamentava la preponderanza delle scuole classiche rispetto alle tecniche, e Stanislao Cannizzaro era contrario alla mancata equivalenza – ai fini dell'iscrizione alle Facoltà matematiche – dei due profili di licenza (cfr. C.G. Lacaita, *La svolta unitaria negli studi superiori*, in *Le Università e l'Unità d'Italia (1848-1870)*, cit., p. 43).

Elettrotecnico Sperimentale Italiano Giacinto Motta) e della Metropolitana milanese.[38]

## 5. La Legge Casati e l'istruzione tecnica superiore a Torino e a Milano

Veniamo ai due Politecnici storici. Dell'uno – la Scuola di applicazione per gli Ingegneri di Torino, capitale del regno sabaudo e tra poco d'Italia – nella Legge Casati si legge: «Alla Facoltà di Scienze Fisiche e Matematiche dell'Università di Torino sarà annessa una Scuola di applicazione […] per gli Ingegneri» (art. 53). La Scuola (*Fig. 9*) parte subito (1860) e accoglie i laureati della Facoltà matematica (tre anni) per due anni di applicazione: l'obiettivo è quello di un'alta cultura di base fisico-matematica, secondo il modello dell'École Polytechnique francese. L'ingegnere che vi viene formato è sostanzialmente quello civile, mentre l'ingegneria industriale a Torino sarà avviata più tardi, appoggiandosi anche e non marginalmente al Museo industriale (1862), quando alle sue primitive funzioni espositive si sovrapposero, via via prevalendo, quelle didattiche. (Sarà alla fusione delle due suddette istituzioni torinesi, 1906, che nascerà ufficialmente, con questo nome, il Politecnico di Torino).



*Fig. 9 – Il Castello del Valentino, già sede della Regia Scuola di Applicazione per gli ingegneri, ora sede della Facoltà di Architettura dell'Università di Torino.*

[38] Questi e altri esempi, con i relativi riferimenti bibliografici, sono presentati nel mio contributo *La cultura politecnica e l'industria*, nel volume (da un convegno dell'Accademia dei Lincei e della Fondazione Edison) A. Quadrio Curzio1988 e M. Fortis (a cura di), *L'industria nei 150 anni dell'Italia unita. Paradigmi e protagonisti*, Bologna, Il Mulino, 2012, pp. 103-129.

Milano, invece, non più capitale di un regno, e con un tessuto della sua cultura tecnica e imprenditoriale così evoluto da richiedere un delicato coordinamento di forze potenzialmente sinergiche, è evocata nella Legge Casati a proposito di un R. Istituto tecnico superiore da precisarsi con un futuro Decreto applicativo (art. 310). Il fondatore Brioschi progressivamente acquisisce rilievo a Torino nel Ministero della Pubblica Istruzione, vi avvia una proficua collaborazione con Quintino Sella,[39] e riesce a smuovere le lentezze centrali; mentre a Milano sa raccordare nel nuovo Politecnico tutte le istituzioni pertinenti: la Società d'Incoraggiamento d'Arti e Mestieri con le sue Scuole, con i suoi ricchi laboratori, con i suoi professori (lo stesso Brioschi, e soprattutto il cofondatore del Politecnico[40] Giuseppe Colombo$_{1862}$); il Comune per l'utilizzo di personale e strutture del Museo civico di storia naturale (che era stato fondato nel 1838 proprio dal podestà Gabrio Casati prima delle Cinque Giornate di Milano e prima del suo esilio torinese); e a Brera (*Fig. 10*): l'Istituto Lombardo e il relativo gabinetto tecnologico (*Fig. 11*), l'Osservatorio astronomico (con le proprie collezioni e con la docenza di suoi uomini di punta, per esempio Giovanni Schiaparelli$_{1862}$ e poi Giovanni Celoria$_{1873}$), l'Orto botanico per i corsi di agronomia[41] e per la sezione "normale" del Politecnico, e il Gabinetto numismatico per gli insegnamenti archivistici dell'Accademia scientifico-letteraria.

Circa la struttura, il Politecnico di Milano (*Fig. 12*) è subito proteso verso la specializzazione, sul modello delle Scuole di ingegneria di cultura tedesca, compreso il Politecnico di Zurigo (modello caro a Brioschi, che aveva conosciute di persona le principali realtà politecniche europee in un famoso viaggio di studio del 1858 in Francia, Svizzera, Germania); la nuova scuola comprende solo (per ora) il triennio d'applicazione, mentre a monte la formazione di base matematica, fisica, ecc. doveva essere acquisita non autonomamente al Politecnico,

---

39 Nonostante le reciproche idee sul Politecnico di Milano fossero inizialmente non coincidenti: cfr. il mio lavoro *Il contributo* [di Sella] *all'avvio del Regio Istituto Tecnico Superiore di Milano*, nel volume *Quintino Sella scienziato e statista per l'Unità d'Italia*, cit.

40 Cfr. G. Colombo*, Industria e politica nella storia d'Italia. Scritti scelti: 1861-1916*, a cura di C.G. Lacaita, Roma-Bari, Cariplo-Laterza, 1985.

41 Si vedano invece le critiche alla Legge Casati di Cattaneo, che vi riteneva «negletta l'agricoltura», *Educazione*, p. 192: ne parlavo in 2.4.

ma nei soli primi due anni di una Facoltà matematica in qualsiasi università del Regno (gli allievi del Politecnico di Milano, dunque, al contrario che a Torino, non erano preliminarmente "laureati" in matematica, e se lo erano potevano iscriversi a Milano al second'anno della Scuola d'applicazione).

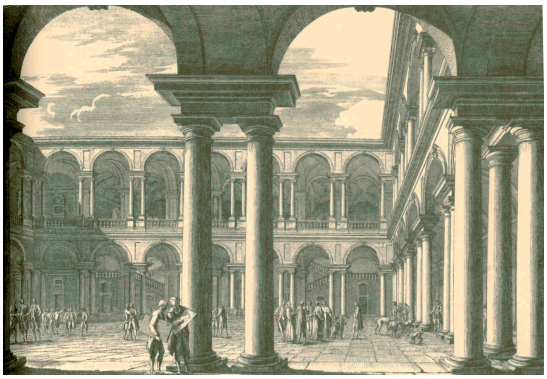


*Fig. 10 – Cortile del Palazzo di Brera. Incisione di Domenico Aspari (1786).*

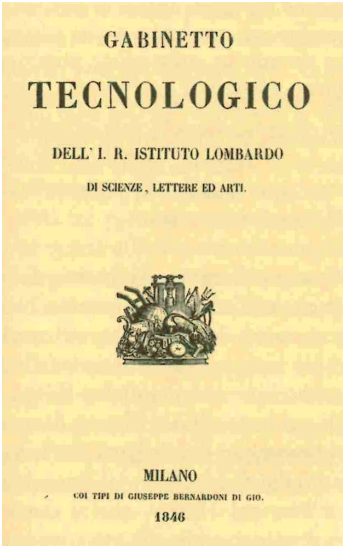



*Fig. 11 – Frontespizio del catalogo del Gabinetto Tecnologico (1846).*



*Fig. 12 – Politecnico di Milano. Sede di piazza Leonardo da Vinci (1927).*

Quest'insistenza per la specializzazione a Milano non sottovalutava l'importanza delle discipline del biennio preparatorio, e non poteva essere diversamente da parte di un matematico di chiara fama come Brioschi: tant'è vero che Brioschi, caparbiamente, autorevolmente (data la sua posizione di Segretario generale al ministero di Torino, data la presenza nel Consiglio Superiore della Pubblica Istruzione, e poi nel ruolo di Senatore onnipresente in qualsiasi decisione riguardasse l'Università e non soltanto), nel 1875 riuscirà a ottenere – con il sostegno economico del Comune e della Provincia di Milano – la Scuola preparatoria del Politecnico autonoma dalle Università, con una soluzione che tarderà ad arrivare a Torino stessa e nelle altre Scuole di ingegneria, nate perlopiù da Facoltà matematiche, dopo l'esportazione nell'Italia unita del modello della Legge Casati.

Il Politecnico di Milano parte subito non come scuola generalista, ma con più sezioni: l'ingegneria civile era quella in definitiva sottratta più o meno parzialmente a Pavia;[42] ma nuovissima è la sezione degli ingegneri meccanici, fortemente voluta da Colombo (*Fig. 13*), e che dopo qualche anno (1873, a cavallo proprio della grande inchiesta industriale)[43] avrebbe allargato il tiro diventando sezione industriale, per estendere il nome ai progressi della chimica e alle nascenti applicazioni industriali dell'elettricità.[44] La terza sezione, la scuola "normale"

---

42 Cfr. *Ingegneri a Pavia tra formazione e professione. Per una storia della Facoltà di Ingegneria nel quarantesimo della rifondazione*, cit.

43 Cfr. C.G. Lacaita, *Il Politecnico di Milano*, in *Il Politecnico di Milano 1863-1914*, Milano, Electa, 1981, p. 16.

44 Cfr. A. Silvestri, *I nuovi saperi dell'ingegneria al Politecnico di Milano*, in *Le Università e l'Unità d'Italia (1848-1870)*, cit.

per formare i futuri docenti[45] di discipline scientifiche per le scuole di istruzione secondaria, è il *pendant* tecnico della già ricordata (altro cruccio pavese!) Accademia scientifico-letteraria,[46] la futura (1924) Facoltà di Lettere della Statale di Milano.



*Fig. 13 – Giuseppe Colombo (1836-1921).*

Subito a due anni dall'apertura, e cioè nel 1865, come promesso da Brioschi nel discorso inaugurale, è aggiunta la sezione speciale di architettura civile, con la determinante sinergia dell'Accademia di belle arti di Brera, in particolare di Camillo Boito$_{1893}$ (*Fig. 14*): tuttavia non veniva ancora soppresso il diploma biennale di Disegno architettonico dell'Accademia,[47] attento agli aspetti piuttosto artistici che tecnico-costruttivi, e le iscrizioni degli architetti civili al Politecnico nei primi decenni non sarebbero state numerose (tra l'altro per la non chiara distinzione rispetto agli ingegneri civili).

---

45 Anche Cattaneo, nel progetto dell'Istituto Lombardo, prevedeva l'opportunità di «scuole destinate a preparare i Professori», poiché «in generale chi insegna dovrebbe aver percorso non solo l'ordine di studj che professa, ma un *grado superiore*»: e tale «*Facoltà Professoria* [dovrebbe] collocarsi in quella città dove naturalmente maggiore fosse il concorso degli uditori», ancora Milano? (*Educazione*, rispettivamente alle pp. 122, 123, 124).

46 In merito alla nascita e all'evoluzione dell'Accademia scientifico-letteraria, cfr. *Milano e l'Accademia scientifico-letteraria. Studi in onore di Maurizio Vitale*, cit.

47 Che era menzionato dallo stesso Cattaneo in questa frasetta *en passant*:



*Fig. 14 – Camillo Boito (1836-1914).*

Insomma, quando nel dicembre 1863 Brioschi inaugura il Politecnico e l'Accademia scientifico-letteraria, certo dei passi in avanti rispetto alla Legge Casati, nel campo degli studi superiori, sono stati fatti. Al Politecnico non ci sarebbe stata istruzione teologica (sia lode al laicismo dei suoi fondatori), mentre l'assenza di scienze militari e di «un corso di fortificazioni» (*Educazione*, p. 190) oggi non sono lamentate.

L'ingegneria avrebbe avuto, non una sezione di agronomia, ma per gli ingegneri civili un corso omonimo e un altro di Idraulica fluviale e agricola, nonché un orto botanico, e altre due sezioni meccanica (poi industriale) e normale per i futuri insegnanti di discipline scientifiche. La scuola normale per le materie umanistiche non è oggetto di risarcimento a Pavia ma si istituisce a Milano come Accademia scientifico-letteraria.

La sezione degli architetti civili non ha prevalenti obiettivi del tipo di distinguere (parole di Cattaneo, cit.) «la trabeazione dorica […] dalla ionica», come grosso modo poteva schematizzarsi dell'Accademia di belle arti, ma fornisce competenze anche tecniche, anche nel settore dell'architettura agraria.

---

«Il solo ramo di perfezionamento finora istituito è lo studio d'*Architettura e Prospettiva* per gli *Ingegneri-Architetti* presso l'Accademia di Belle Arti» (*Educazione*, p. 117). L'assenza di commenti e di enfasi sembra indicare una scarsa adesione.

Ancora: se Cattaneo nella proposta di piano di studi per il triennio della Facoltà di Agronomia proponeva corsi di Idraulica agraria, Architettura agraria, Disegno agrario (*Educazione*, p. 235), al Politecnico l'insegnamento sopra citato di Idraulica fluviale e agricola sarà inizialmente tenuto dallo stesso Brioschi (che già a Pavia aveva insegnato Architettura idraulica, e del quale sono noti interessi e responsabilità anche pubbliche nel settore delle acque).[48]

Il disegno tecnico, creato si può dire – prima alla Società d'Incoraggiamento, poi al Politecnico – da Colombo, non escludeva, tra l'altro, il disegno agrario. Così come Archimede Sacchi, dal 1867 per circa vent'anni, inventa e insegna quel corso di Architettura pratica, che riserva spazio e attenzione (anche nel titolo) all'architettura agraria nel manuale *Le abitazioni, alberghi, case operaie, fabbriche rurali, case civili, palazzi e ville* (Milano, Hoepli, 1874).

Ma di tutto quanto precede Carlo Cattaneo non sarebbe stato lo stesso soddisfatto, e non solo per la distanza politica rispetto a Brioschi: ma questa è un'altra questione.

48 Cfr. C.A. Fassò, *Brioschi e i problemi delle acque*, in *Francesco Brioschi e il suo tempo (1824-1897), I. Saggi*, a cura di C.G. Lacaita e A. Silvestri, Milano, Franco Angeli, 2000.

Istituto Lombardo (Rend. Scienze) 145, 183-196 (2011)

# FROM EMERGING BIOLOGICAL INSIGHTS TO NOVEL TREATMENT STRATEGIES IN PROSTATE CANCER

PATRIZIA LIMONTA, ROBERTA M. MORETTI, STEFANIA MAI, MONICA MARZAGALLI, MARCELLA MOTTA, MARINA MONTAGNANI MARELLI (*)

Nota presentata dal s.c. Patrizia Limonta
(Adunanza del 24 novembre 2011)

SUNTO. – Il tumore della prostata è androgeno-dipendente nelle sue fasi iniziali. Gli agonisti del GnRH, mediante la desensitizzazione degli specifici recettori ipofisarici e la conseguente soppressione della secrezione di testosterone, rappresentano la terapia di scelta per questa patologia. Dopo un periodo di remissione iniziale, il tumore progredisce verso lo stadio più aggressivo di resistenza alla castrazione (CRPC). In questa fase, il trattamento classico è rappresentato dalla chemioterapia (*i.e.*, docetaxel), che però sinora ha portato a risultati deludenti. Per questo motivo, l'identificazione di nuovi meccanismi molecolari alla base della progressione del tumore prostatico è fondamentale per lo sviluppo di nuove opzioni terapeutiche per questa patologia ad oggi incurabile. I recettori per il GnRH sono espressi in cellule di tumore prostatico CRPC e la loro attivazione ne inibisce in modo significativo la proliferazione ed il comportamento metastatico ed interferisce con il processo angiogenico. Questi risultati indicano che i recettori del GnRH espressi a livello tumorale rappresentano un valido target molecolare per lo sviluppo di nuove strategie terapeutiche per questa patologia.

***

ABSTRACT. – Prostate cancer is androgen-dependent in its initial phase. GnRH agonists, through desensitization of pituitary GnRH receptors and subsequent suppression of

(*) Dipartimento di Scienze Farmacologiche e Biomolecolari, Università degli Studi di Milano, Milano, Italy. E-mail: patrizia.limonta@unimi.it

testosterone secretion, represent the therapy of choice for this pathology. After an initial phase of remission, prostate cancer progresses towards its most aggressive phase of castration-resistance (CRPC). Since conventional chemotherapy treatments (*i.e.*, docetaxel) have provided scant benefit, the identification of the molecular mechanisms underlying prostate cancer progression will definitely help increase the therapeutic options for this almost incurable pathology. Receptors for GnRH agonists are expressed in CRPC cells and their activation significantly inhibits the proliferative and the metastatic behavior of cancer cells, and interferes with the angiogenic process. These data support the notion that locally expressed GnRH receptors represent an effective molecular target for novel therapeutic strategies for CRPC.

## 1. Introduction

Prostate cancer is the most frequent malignancy and the second leading cause of male cancer deaths in Western countries [1]. In its earlier stages, the disease is androgen-dependent; therefore, even if the majority of patients are effectively cured with definitive primary treatments, such as radical prostatectomy or radiation therapy, for high-risk locally advanced or metastatic prostate cancers the most effective treatment is represented by androgen ablation therapy, aimed at blocking androgen secretion/activity [2, 3]. This therapy includes chemical castration, which can be achieved either by gonadotropin-releasing hormone (GnRH) agonist monotherapy or by a GnRH agonist in combination with a pure antiandrogen, such as flutamide or bicalutamide (combined androgen blockade) [4-7]. Combined androgen blockade, avoiding the initial flare and providing long-term maximal androgen deprivation, demonstrated an overall survival advantage compared with GnRH agonist monotherapy [3, 5, 7, 8]. Unfortunately, after an initial phase of remission, prostate carcinoma almost inevitably progresses towards a condition of hormone-resistance (castration-resistant prostate cancer, CRPC), which is characterized by a high proliferation rate and by a strong metastatic behavior [9-11]. Conventional chemotherapy treatments (*i.e.*, docetaxel) have historically provided scant benefit for CRPC patients [12, 13]. Failure of chemotherapy and progression of prostate cancer may be caused by different molecular mechanisms, including: reactivation of the androgen receptor axis (androgen receptor mutations, amplification); multidrug resistance mechanisms, specifically by escape from apoptosis (increased ratio between anti- and proapoptotic factors); activation of growth factor sig-

naling pathways (such as EGF, IGF-I and their receptors) [14-17]. In particular, prostate cancer cells produce IGF-I, express IGF-I receptors (IGF-IR) and exhibit a significant responsiveness to the mitogenic activity of IGF-I *in vitro* [14, 18, 19]. In *in vivo* studies (performed in immunodeficient mice), the progression of androgen-dependent prostate cancer xenografts (derived from the human LAPC-9 and LNCaP cell lines) towards a phase of androgen-independence was reported to be associated with increased levels of both IGF-I and IGF-IR [20]; similarly, prostate IGF-I mRNA expression was found to increase during prostate cancer progression in TRAMP mice and to be elevated in the accompanying metastases [21]. In men, high serum levels of IGF-I have been reported to be associated with an increased risk of prostate cancer [22]. Interestingly, IGF-I has been reported to increase both the invasive and the migratory behavior of CRPC cells [23, 24], indicating that this growth factor might regulate not only the growth but also the progression of prostate cancer towards its highly metastatic phase.

The clarification of the molecular mechanisms of castration-resistant prostate cancer development will help increase the therapeutic options for this almost incurable pathology.

Gonadotropin-releasing hormone (GnRH) was first identified as the hypothalamic key regulator of the reproductive functions. By binding to specific receptors (GnRH-R) on pituitary gonadotropes, this decapeptide activates the pituitary-gonadal axis [25]. Synthetic superactive agonists of GnRH, when given continuously and at high doses, suppress gonadal steroid secretion through the desensitization of pituitary GnRH-R. On the basis of their activity, these compounds represent the most widely and successfully utilized medical treatment for androgen-dependent prostate cancer [5, 26].

Later, it was shown that GnRH-R are also expressed in cancer tissues where they act as negative regulators of tumor growth [27-34]. In particular, Limonta's laboratory has previously reported that GnRH-R are expressed in prostate cancer cells, specifically in CRPC cells; activation of these receptors by means of GnRH agonists significantly reduces the proliferation of prostate cancer cells, *in vitro* [35-37] and *in vivo*, when xenografted into immunodeficient nude mice [38]. In prostate cancer cells, GnRH-R are coupled to the pertussis toxin-sensitive $G_{alphai}$ protein and their activation interferes with growth factor-induced mitogenic signals [19, 39]. These data indicate that GnRH

agonists exert a direct and significant antiproliferative effect on castration-resistant prostate cancer cells. To this purpose, it must be underlined that GnRH receptors are expressed also in prostate cancer specimens and their expression persists at relapse after hormone ablation [40]. A better understanding of the molecular mechanisms of the antitumor activity of these compounds will definitely lead to the identification of tumor GnRH-R as a molecular target for the development of novel receptor-targeted therapeutic strategies for this pathology.

Based on these observations, the experiments here described were performed to investigate whether GnRH agonists (Leuprolide) might affect the migratory/invasive/angiogenic properties of CRPC, by interfering with the activity of growth factors, such as IGF-I and VEGF. A possible link between GnRH-R activation and the apoptotic machinery were also investigated.

## 2. Results and Discussion

### *2.1 GnRH agonists inhibit the migratory/invasive behavior of castration-resistant prostate cancer cells by interfering with the expression/activity of IGF-I*

Preliminary experiments were performed to confirm the antiproliferative effect of Leuprolide on castration-resistant DU145 prostate cancer cells, as previously reported [37]. Then, the effect of Leuprolide on the ability of prostate cancer cells to migrate towards an extracellular matrix ligand (vitronectin) was investigated by means of a haptotactic assay. It was observed that, when DU145 cells (grown in serum-supplemented medium) were pretreated with Leuprolide for 4 days before being seeded in a vitronectin-coated Boyden's chamber, the number of the cells that migrated towards vitronectin was significantly decreased when compared to control cells.

Experiments were then performed to verify whether Leuprolide might affect the invasive behavior of DU145 prostate cancer cells. The effects of Leuprolide were evaluated on the ability of DU145 cells to invade a matrix of reconstituted basement membrane (Matrigel). DU145 cells form aggregates in Matrigel, when prepared by the hanging-drop technique, and spontaneously leave the aggregates and invade the Matrigel preparation at 4 and 9 days, when grown in serum-sup-

plemented medium. Treatment of the cells with Leuprolide completely abrogated their migration at the two time intervals considered.

Limonta's laboratory has previously shown that, in DU145 prostate cancer cells, GnRH agonists (Zoladex) reduce the concentration of IGF-IR, as measured by radioreceptor assay, as well as the IGF-I-induced phosphorylation of the IGF-IR [19]. Experiments were then performed to clarify whether similar effects might be elicited by the GnRH agonist Leuprolide. By Western blot analysis, it could be demonstrated that treatment of DU145 cells with Leuprolide substantially reduced the expression of the IGF-IR protein. To evaluate whether Leuprolide might interfere also with the phosphorylation of the IGF-IR, DU145 cells were treated with the GnRH agonist for either 1 or 2 h before being exposed to a 3-minutes stimulus with IGF-I. It was found that the IGF-I receptor is not phosphorylated in DU145 cells cultured in the absence of serum, indicating that, in basal conditions, the autocrine IGF-I is not sufficient to activate its own receptors. As expected, IGF-I induced the phosphorylation of IGF-IR. Leuprolide, when given alone, was completely devoid of effect, a result which was expected since in basal conditions IGF-IR was not activated. The pretreatment of DU145 cells with Leuprolide for 1 or 2 h substantially counteracted the IGF-I-dependent phosphorylation of IGF-IR. These results confirmed that Leuprolide interferes with the IGF-I system (receptor levels and phosphorylation), as previously described for the other GnRH agonist Zoladex [19].

It was previously reported that, in DU145 cells, IGF-I exerts its pro-migratory activity through the PI3-K/Akt signaling pathway [24]. Experiments were performed to verify whether Leuprolide might interfere with the phosphorylation of the Akt kinase induced by IGF-I. DU145 cells, in serum-free medium, were treated with Leuprolide for 1 or 2 h, either in the absence or in the presence of IGF-I. The level of Akt phosphorylation was determined by Western blot analysis using a phospho-Akt specific antibody. The results obtained showed that, in basal conditions, DU145 cells express undetectable levels of phosphorylated Akt; this confirms that, in the absence of serum, autocrine IGF-I is not sufficient to activate its receptor and the downstream signaling pathway. IGF-I induced a significant increase of phosphorylation of the protein, while Leuprolide was completely devoid of effect when given alone. Pretreatment of the cells with the GnRH agonist substantially counteracted the IGF-I-dependent phosphorylation of Akt at both

time intervals considered. These effects were specific since the level of expression of the unphosphorylated protein was found to be constant throughout the experiments.

In Limonta's laboratory it has been shown that IGF-I stimulates the migration of DU145 cells, and that this effect is accompanied by a rearrangement of the cytoskeleton components as well as by a change in cell morphology (as revealed by scanning electron microscopy) and in integrin expression [24].

Experiments were then performed to clarify whether Leuprolide might decrease the migratory properties of prostate cancer cells by interfering with the activity of IGF-I. DU145 cells were treated with Leuprolide for 4 days, either alone or in the presence of IGF-I during the last 24 h of treatment. Cells were then seeded in the upper compartment of a Boyden's chamber for the haptotactic assay. As expected, IGF-I significantly promoted the migration of DU145 cells (in serum-free conditions) towards vitronectin. Leuprolide, when given alone, did not affect cell migration; on the other hand, the GnRH agonist significantly prevented the pro-migratory effect of IGF-I. Similar results were obtained with another androgen-independent prostate cancer cell line (PC3). Grzmil and coworkers [23] reported that IGF-I increases the invasive behavior of androgen-independent PC3 prostate cancer cells. Experiments were performed to verify whether Leuprolide might counteract the pro-invasive activity of IGF-I on DU145 cells. Using the Matrigel invasion chamber, it was found that IGF-I significantly increased the ability of the cells to invade the Matrigel preparation and to migrate towards the lower surface of the inserts. Leuprolide, given alone, had no effect; however, the GnRH agonist completely counteracted the pro-invasive activity of IGF-I.

The metastatic behavior of tumor cells is usually associated with changes in cell morphology, rearrangements of cytoskeletal proteins, as well as alterations of the expression of cell adhesion molecules, such as integrins. Scanning electron microscopy was performed on DU145 cells treated with IGF-I and Leuprolide, either alone or in combination. It was observed that lamellipodia are not present in control cells; moreover, the bodies of IGF-I-treated cells did not adhere to the substratum. Leuprolide, alone, did not modify cell morphology; however, the GnRH agonist substantially antagonized the morphological changes induced by IGF-I.

Immunofluorescence staining was then performed to clarify

whether Leuprolide might affect the IGF-I-induced rearrangement of cytoskeletal components (actin and tubulin) in prostate cancer cells. It was found that, in DU145 cells, IGF-I induced a change of cell morphology, with acquisition of lamellipodia-like protrusions and a redistribution of the actin cytoskeleton as shown by an increased intensity of the fluorescence in peripheral areas and at the leading edge of the protrusions. Leuprolide, when given alone, did not exert any effect. DU145 cells treated with the GnRH agonist exhibited indeed a morphology and an actin cytoskeletal organization similar to that of control cells. Neither IGF-I nor Leuprolide, given alone or in combination, modified immunofluorescence staining for tubulin in DU145 cells.

It was recently reported that, in DU145 cells, IGF-I increases the expression of alphavbeta3 integrin as evaluated both by immunofluorescence and by biotinylation/immunoprecipitation followed by Western blot analysis [24]. Here, it was studied whether Leuprolide might counteract the action of IGF-I. First of all, in IGF-I-treated cells the staining of alphavbeta3 fluorescence was increased *vs.* controls, with a clear localization of the integrin at the cell membrane. Leuprolide, given alone, did not affect either the intensity of the fluorescence or the cellular localization of alphavbeta3. On the other hand, the effect of IGF-I was clearly abolished by the co-treatment of the cells with the GnRH agonist. These observations were further confirmed at the protein level. By biotinylation, immunoprecipitation and Western blot it was shown that, as expected, alphavbeta3 protein levels increased after IGF-I treatment. Leuprolide, given alone, did not affect integrin expression; however, the GnRH agonist substantially antagonized the effect of the growth factor.

Taken together, these observations strongly support the conclusion that, in castration-resistant prostate cancer cells, activation of locally expressed GnRH receptors by means of GnRH agonists exerts a significant anti-migratory and anti-invasive effect, by interfering with the expression/activity of growth factor (IGF-I) receptors. In line with these data, Gnanapragasam and coworkers [41] have shown that the GnRH agonist Buserelin substantially counteracts the pro-invasive effect of fibroblast growth factor (FGF) on DU145 cells. Moreover, Dondi *et al.* [42] have reported that Leuprolide exerts an anti-metastatic activity on castration-resistant prostate cancer cells, through the inhibition of the urokinase Plasminogen Activator (uPA) system. An antimetastatic activity for GnRH agonists has been previously reported

also for cancers not classically related to the reproductive system, such as melanoma [43] and epidermoid carcinoma [44], expressing the GnRH receptor.

The data here reported, together with our previous observations [19], indicate that, in castration-resistant prostate cancer cells, GnRH agonists might exert a direct antitumor effect (by reducing both the proliferation and the metastatic behavior of the cells), by interfering with growth factor activity.

As previously mentioned, GnRH agonists are widely and successfully used for the treatment of androgen-dependent prostate cancer, on the basis of their ability to induce chemical castration [5]. Data from Limonta's laboratory strongly suggest that locally expressed GnRH receptors might represent a molecular target for the development of novel GnRH-R-targeted therapeutic strategies also for the most advanced, and almost incurable, hormone-resistant prostate carcinoma (*Fig. 1*).

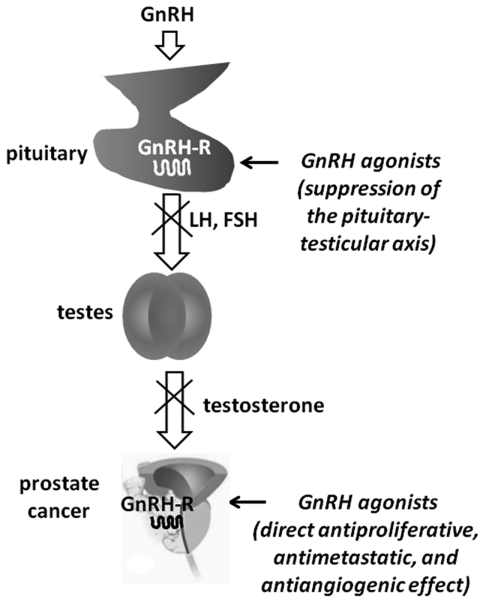



*Fig. 1 – GnRH agonists, through activation of pituitary GnRH receptors, suppress testosterone secretion in androgen-dependent prostate cancer. GnRH agonists, through activation of GnRH receptors expressed at tumor level, exert a direct and significant antiproliferative, antimetastatic, and antiangiogenic effect in castration-resistant prostate cancer*

### *2.2 GnRH agonists inhibit the angiogenic properties of human endothelial cells by interfering with the activity of VEGF*

The process of angiogenesis, by inducing formation of a new vasculature, is known to play a crucial role in cancer progression and metastasis formation. New blood vessels provide the adequate supply of oxygen and nutrients to cancer cells and allow their dissemination to distant organs [45, 46]. Aim of these studies was to investigate whether GnRH agonists might affect the angiogenic process in prostate cancer.

To study whether GnRH agonists could directly affect the angiogenic properties of endothelial cells, the expression of GnRH-R was investigated in human umbilical vein endothelial (HUVEC) cells. By RT-PCR, we found that the mRNA coding for this receptor is expressed in HUVEC cells. This suggests that GnRH agonists might exert an additional, direct effect on tumor angiogenesis.

To investigate whether GnRH agonists might affect endothelial cell proliferation, HUVEC cells were treated, for 4 days, with $VEGF_{165}$, either alone or in the presence of the GnRH agonist Zoladex. As expected, $VEGF_{165}$ significantly stimulated HUVEC cell proliferation, while Zoladex, given alone, did not affect endothelial cell growth. In contrast, the GnRH agonist significantly counteracted the proliferative activity of $VEGF_{165}$. The activity of the agonist was found to be specific since it was completely counteracted by the co-treatment of the cells with a GnRH antagonist (Antide) [47].

Having established that GnRH agonists counteract VEGF-induced HUVEC cell proliferation, we then examined its implication in the angiogenic process *in vitro*. For these studies, we utilized a conventional angiogenesis test, based on the ability of endothelial cells to spontaneously form capillary-like structures, when incubated on an extracellular basement membrane matrix preparation (Matrigel). It was found that, in the absence of serum, HUVEC cells lack the ability to undergo alignement into capillary-like structures. VEGF strongly induced the process of tube formation while the GnRH agonist, given alone, was not able to affect the formation of capillaries. Zoladex substantially counteracted the effects of VEGF; the activity of this compound was shown to be specific since it was completely counteracted by the co-treatment of the cells with the GnRH antagonist Antide. Tube formation was quantified by counting the number of endothelial cell structures [47]. These results demonstrate that the activation of locally expressed

GnRH-R interferes with the VEGF-induced tubulogenic capability of endothelial cells. Thus, in prostate cancer, activation of locally expressed GnRH receptors inhibits the proliferative/metastatic as well as the angiogenic processes in prostate cancer progression (*Fig. 1*).

### *2.3 GnRH agonists inhibit the proliferation of castration-resistant prostate cancer cells without inducing apoptosis*

Based on the strong antiproliferative effect of GnRH agonists on castration-resistant prostate cancer cells, it was hypothesized that these compounds might reduce cell number by triggering cell death, through induction of apoptotic mechanisms. Preliminary experiments, performed by fluorescence activate cell sorting (FACS) analysis, demonstrated that activation of GnRH receptors does not induce apoptosis in hormone-insensitive DU145 cells.

In agreement with these data, Morgan and coworkers [48] recently reported that GnRH agonists inhibit the growth of prostate cancer cells engineered to overexpress the GnRH receptor, by affecting the distribution of the cells throughout the cell cycle (*i.e.*, by increasing the number of the cells in the G2 phase of the cycle), without inducing cell death. Moreover, the expression of apoptosis-related genes was found to be modified by a GnRH agonist without induction of apoptosis [49].

On the contrary, GnRH agonists were described to induce cell death in androgen-independent prostate cancer cells [50] and in primary cultures of human prostate cancer cells [51, 52]. Further experiments are required to clarify the reasons for these discrepancies. In Limonta's laboratory it has hypothesized that GnRH agonists might not be responsible for apoptosis induction, but they might sensitize prostate cancer cells to the apoptotic activity of chemotherapeutic drugs (*i.e.*, docetaxel). Experiments are in progress to verify this hypothesis.

In conclusion, the studies here summarized demonstrate that GnRH receptors are expressed in CRPC cells and they are endowed with a strong antitumor activity (*Fig. 1*). GnRH agonists, through activation of these receptors, might represent a novel effective targeted strategy for the treatment of prostate cancer in its most aggressive, and almost incurable, phase of castration resistance.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI


[1] A. Jemal, F. Bray, M.M. Center, J. Ferlay, E. Ward, D. Forman, Global cancer statistics, CA Cancer J. Clin. 61 (2011), 69-90.

[2] E.A. Singer, D.J. Golijanin, H. Miyamoto, E.M. Messing, Androgen deprivation therapy for prostate cancer, Expert Opin. Pharmacother. 9 (2008), 211-228.

[3] F. Labrie, B. Candas, J.L. Gomez, L. Cusan, Can combined androgen blockade provide long-term control or possible cure of localized prostate cancer?, Urology 60 (2002), 115-119.

[4] F. Labrie, Medical castration with LHRH agonists: 25 years later with major benefits achieved on survival in prostate cancer, J. Androl. 25 (2004), 305-313.

[5] F. Labrie, A. Belanger, V. Luu-The, C. Labrie, J. Simard, L. Cusan, J. Gomez, B. Candas, Gonadotropin-releasing hormone agonists in the treatment of prostate cancer, Endocr. Rev. 26 (2005), 361-379.

[6] T.L. Tammela, Endocrine prevention and treatment of prostate cancer, Mol. Cell. Endocrinol. 360 (2012), 59-67.

[7] H. Akaza, Combined androgen blockade for prostate cancer: review of efficacy, safety and cost-effectiveness, Cancer Sci. 102 (2011), 51-56.

[8] H. Akaza, S. Hinotsu, M. Usami, Y. Arai, H. Kanetake, S. Naito, Y. Hirao, Combined androgen blockade with bicalutamide for advanced prostate cancer: long-term follow-up of a phase 3, double-blind, randomized study for survival, Cancer 115 (2009), 3437-3445.

[9] K. Lassi, N.A. Dawson, Update on castrate-resistant prostate cancer: 2010, Curr. Opin. Oncol. 22 (2010), 263-267.

[10] P. Schellhammer, Life after failure of traditional androgen deprivation therapy, Urol. Oncol. 30 (2012), S10-14.

[11] K.N. Chi, A. Bjartell, D. Dearnaley, F. Saad, F.H. Schroder, C. Sternberg, B. Tombal, T. Visakorpi, Castration-resistant prostate cancer: from new pathophysiology to new treatment targets, Eur. Urol. 56 (2009), 594-605.

[12] S.S. Chang, A.S. Kibel, The role of systemic cytotoxic therapy for prostate cancer, BJU Int. 103 (2009), 8-17.

[13] P. Singh, M. Yam, P.J. Russell, A. Khatri, Molecular and traditional chemotherapy: a united front against prostate cancer, Cancer Lett. 293 (2010), 1-14.

[14] B. Djavan, M. Waldert, C. Seitz, M. Marberger, Insulin-like growth factors and prostate cancer, World J. Urol. 19 (2001), 225-233.

[15] M.B. Cohen, O.W. Rokhlin, Mechanisms of prostate cancer cell survival after inhibition of AR expression, J. Cell. Biochem. 106 (2009), 363-371.

[16] G. Attard, J. Richards, J.S. de Bono, New strategies in metastatic prostate cancer: targeting the androgen receptor signaling pathway, Clin. Cancer Res. 17 (2011), 1649-1657.

[17] N. Agarwal, G. Sonpavde, C.N. Sternberg, Novel molecular targets for the therapy of castration-resistant prostate cancer, Eur. Urol. 61 (2012), 950-960.

[18] G. Kimura, J. Kasuya, S. Giannini, Y. Honda, S. Mohan, M. Kawachi, M. Akimoto, Y. Fujita-Yamaguchi, Insulin-like growth factor (IGF) system compo-

nents in human prostatic cancer cell-lines: LNCaP, DU145, and PC-3 cells, Int. J. Urol. 3 (1996), 39-46.

[19] M. Montagnani Marelli, R.M. Moretti, D. Dondi, M. Motta, P. Limonta, Luteinizing hormone-releasing hormone agonists interfere with the mitogenic activity of the insulin-like growth factor system in androgen-independent prostate cancer cells, Endocrinology 140 (1999), 329-334.

[20] T. Nickerson, F. Chang, D. Lorimer, S.P. Smeekens, C.L. Sawyers, M. Pollak, In vivo progression of LAPC-9 and LNCaP prostate cancer models to androgen independence is associated with increased expression of insulin-like growth factor I (IGF-I) and IGF-I receptor (IGF-IR), Cancer Res. 61 (2001), 6276-6280.

[21] P.J. Kaplan, S. Mohan, P. Cohen, B.A. Foster, N.M. Greenberg, The insulin-like growth factor axis and prostate cancer: lessons from the transgenic adenocarcinoma of mouse prostate (TRAMP) model, Cancer Res. 59 (1999), 2203-2209.

[22] R.K. Nam, J. Trachtenberg, M.A. Jewett, A. Toi, A. Evans, M. Emami, S.A. Narod, M. Pollak, Serum insulin-like growth factor-I levels and prostatic intraepithelial neoplasia: a clue to the relationship between IGF-I physiology and prostate cancer risk, Cancer Epidemiol. Biomarkers Prev. 14 (2005), 1270-1273.

[23] M. Grzmil, B. Hemmerlein, P. Thelen, S. Schweyer, P. Burfeind, Blockade of the type I IGF receptor expression in human prostate cancer cells inhibits proliferation and invasion, up-regulates IGF binding protein-3, and suppresses MMP-2 expression, J. Pathol. 202 (2004), 50-59.

[24] M. Montagnani Marelli, R.M. Moretti, P. Procacci, M. Motta, P. Limonta, Insulin-like growth factor-I promotes migration in human androgen-independent prostate cancer cells via the alphavbeta3 integrin and PI3-K/Akt signaling, Int. J Oncol. 28 (2006), 723-730.

[25] P.M. Conn, W.F. Crowley, Jr., Gonadotropin-releasing hormone and its analogs, Annu. Rev. Med. 45 (1994), 391-405.

[26] J.B. Engel, A.V. Schally, Drug Insight: clinical use of agonists and antagonists of luteinizing-hormone-releasing hormone, Nat. Clin. Pract. Endocrinol. Metab. 3 (2007), 157-167.

[27] A. Imai, T. Tamaya, GnRH receptor and apoptotic signaling, Vitam. Horm. 59 (2000), 1-33.

[28] C. Grundker, A.R. Gunthert, S. Westphalen, G. Emons, Biology of the gonadotropin-releasing hormone system in gynecological cancers, Eur. J. Endocrinol. 146 (2002), 1-14.

[29] S.K. Kang, K.C. Choi, H.S. Yang, P.C. Leung, Potential role of gonadotrophin-releasing hormone (GnRH)-I and GnRH-II in the ovary and ovarian cancer, Endocr. Relat. Cancer 10 (2003), 169-177.

[30] P. Limonta, M. Montagnani Marelli, S. Mai, M. Motta, L. Martini, R.M. Moretti, GnRH Receptors in Cancer: From Cell Biology to Novel Targeted Therapeutic Strategies, Endocr. Rev. 33 (2012), 784-811.

[31] P. Limonta, M. Montagnani Marelli, R.M. Moretti, LHRH analogues as anticancer agents: pituitary and extrapituitary sites of action, Expert Opin. Investig. Drugs 10 (2001), 709-720.

[32] P. Limonta, R.M. Moretti, M. Montagnani Marelli, M. Motta, The biology of gonadotropin hormone-releasing hormone: role in the control of tumor growth and progression in humans, Front. Neuroendocrinol. 24 (2003), 279-295.
[33] R.M. Moretti, M. Monagnani Marelli, J.C. van Groeninghen, M. Motta, P. Limonta, Inhibitory activity of luteinizing hormone-releasing hormone on tumor growth and progression, Endocr. Relat. Cancer 10 (2003), 161-167.
[34] M. Montagnani Marelli, R.M. Moretti, J. Januszkiewicz-Caulier, M. Motta, P. Limonta, Gonadotropin-releasing hormone (GnRH) receptors in tumors: a new rationale for the therapeutical application of GnRH analogs in cancer patients?, Curr. Cancer Drug Targets 6 (2006), 257-269.
[35] P. Limonta, D. Dondi, R.M. Moretti, D. Fermo, E. Garattini, M. Motta, Expression of luteinizing hormone-releasing hormone mRNA in the human prostatic cancer cell line LNCaP, J. Clin. Endocrinol Metab. 76 (1993), 797-800.
[36] P. Limonta, D. Dondi, R.M. Moretti, R. Maggi, M. Motta, Antiproliferative effects of luteinizing hormone-releasing hormone agonists on the human prostatic cancer cell line LNCaP, J. Clin. Endocrinol. Metab. 75 (1992), 207-212.
[37] D. Dondi, P. Limonta, R.M. Moretti, M. Montagnani Marelli, E. Garattini, M. Motta, Antiproliferative effects of luteinizing hormone-releasing hormone (LHRH) agonists on human androgen-independent prostate cancer cell line DU 145: evidence for an autocrine-inhibitory LHRH loop, Cancer Res. 54 (1994), 4091-4095.
[38] D. Dondi, R.M. Moretti, M. Montagnani Marelli, G. Pratesi, D. Polizzi, M. Milani, M. Motta, P. Limonta, Growth-inhibitory effects of luteinizing hormone-releasing hormone (LHRH) agonists on xenografts of the DU 145 human androgen-independent prostate cancer cell line in nude mice, Int. J. Cancer 76 (1998), 506-511.
[39] R.M. Moretti, M. Montagnani Marelli, D. Dondi, A. Poletti, L. Martini, M. Motta, P. Limonta, Luteinizing hormone-releasing hormone agonists interfere with the stimulatory actions of epidermal growth factor in human prostatic cancer cell lines, LNCaP and DU 145, J. Clin. Endocrinol. Metab. 81 (1996), 3930-3937.
[40] S.V. Liu, A.V. Schally, D. Hawes, S. Xiong, L. Fazli, M. Gleave, J. Cai, S. Groshen, F. Brands, J. Engel, J. Pinski, Expression of receptors for luteinizing hormone-releasing hormone (LH-RH) in prostate cancers following therapy with LH-RH agonists, Clin. Cancer Res. 16 (2010), 4675-4680.
[41] V.J. Gnanapragasam, S. Darby, M.M. Khan, W.G. Lock, C.N. Robson, H.Y. Leung, Evidence that prostate gonadotropin-releasing hormone receptors mediate an anti-tumourigenic response to analogue therapy in hormone refractory prostate cancer, J. Pathol. 206 (2005), 205-213.
[42] D. Dondi, C. Festuccia, M. Piccolella, M. Bologna, M. Motta, GnRH agonists and antagonists decrease the metastatic progression of human prostate cancer cell lines by inhibiting the plasminogen activator system, Oncol. Rep. 15 (2006), 393-400.
[43] R.M. Moretti, M. Montagnani Marelli, J.C. Van Groeninghen, P. Limonta, Locally expressed LHRH receptors mediate the oncostatic and antimetastatic

activity of LHRH agonists on melanoma cells, J. Clin. Endocrinol. Metab. 87 (2002), 3791-3797.

[44] Y.T. Huang, J.J. Hwang, L.T. Lee, C. Liebow, P.P. Lee, F.C. Ke, T.B. Lo, A.V. Schally, M.T. Lee, Inhibitory effects of a luteinizing hormone-releasing hormone agonist on basal and epidermal growth factor-induced cell proliferation and metastasis-associated properties in human epidermoid carcinoma A431 cells, Int. J. Cancer 99 (2002), 505-513.

[45] D. Hanahan, J. Folkman, Patterns and emerging mechanisms of the angiogenic switch during tumorigenesis, Cell 86 (1996), 353-364.

[46] D. Hanahan, R.A. Weinberg, Hallmarks of cancer: the next generation, Cell 144 (2011), 646-674.

[47] R.M. Moretti, S. Mai, M. Montagnani Marelli, M.R. Bani, C. Ghilardi, R. Giavazzi, D.M. Taylor, P.G. Martini, P. Limonta, Dual targeting of tumor and endothelial cells by gonadotropin-releasing hormone agonists to reduce melanoma angiogenesis, Endocrinology 151 (2010), 4643-4653.

[48] K. Morgan, E. Stavrou, S.P. Leighton, N. Miller, R. Sellar, R.P. Millar, Elevated GnRH receptor expression plus GnRH agonist treatment inhibits the growth of a subset of papillomavirus 18-immortalized human prostate cells, Prostate 71 (2011), 915-928.

[49] C. Angelucci, F. Iacopino, G. Lama, S. Capucci, G. Zelano, M. Boca, A. Pistilli, G. Sica, Apoptosis-related gene expression affected by a GnRH analogue without induction of programmed cell death in LNCaP cells, Anticancer Res. 24 (2004), 2729-2738.

[50] S. Kraus, Z. Naor, R. Seger, Gonadotropin-releasing hormone in apoptosis of prostate cancer cells, Cancer Lett. 234 (2006), 109-123.

[51] E. Castellon, M. Clementi, C. Hitschfeld, C. Sanchez, D. Benitez, L. Saenz, H. Contreras, C. Huidobro, Effect of leuprolide and cetrorelix on cell growth, apoptosis, and GnRH receptor expression in primary cell cultures from human prostate carcinoma, Cancer Invest. 24 (2006), 261-268.

[52] M. Clementi, C. Sanchez, D.A. Benitez, H.R. Contreras, C. Huidobro, J. Cabezas, C. Acevedo, E.A. Castellon, Gonadotropin releasing hormone analogs induce apoptosis by extrinsic pathway involving p53 phosphorylation in primary cell cultures of human prostatic adenocarcinomas, Prostate 69 (2009), 1025-1033.

Matematica Istituto Lombardo (Rend. Scienze) 145, 197-221 (2011)

# ON THE EXISTENCE OF THE UCP-BASIS IN COMPLEX SEPARABLE INFINITE DIMENSIONAL BANACH SPACES

Nota del m.e. PAOLO TERENZI (*)

(Adunanza del 24 novembre 2011)

SUNTO. – Estensione al caso complesso dei sistemi biortogonali generanti e discussione della possibile estensione della UCP-base al caso complesso.

***

ABSTRACT. – Extension to the complex case of the generating biorthogonal systems and discussion on the possible extsnsion of the UCP-basis to the complex case.

## 1. INTRODUCTION

In [2] (see also [3] for a better proof), by means of a direct construction, I proved the existence of the UCP-basis in every separable infinite dimensional real Banach Space.

(*) Dipartimento di Matematica del Politecnico di Milano Piazza Leonardo Da Vinci 32-20133-Milano-Italy. E-mail: paolo.terenzi@polimi.it

Aim of this paper is to sum up the situation for what concerns the possible existence of the UCP-Basis also in every infinite dimensional separable complex Banach space.

Let us recall the necessary definitions:

A real Banach space $X$ is a real linear space endowed with a norm $||..||$, which is a real non negative function on $X$ which imitates the "absolute value" for the real numbers, hence such that, for any $x \in X$ and $y \in X$, $||x|| = 0$ only if $x = O$ (the null vector), $||x + y|| \leq ||x|| + ||y||$ and $||\lambda x|| = |\lambda|.||x||$ for any real number $\lambda$; in particular in this topology $X$ is "complete" (in the sense that every "Cauchy sequence" $(x_n)_{n=1}^{\infty}$ of $X$ (for each $\varepsilon > 0$ there exists a positive integer $n_\varepsilon$ so that $||x_n - x_m|| < \varepsilon$ for each $n \geq n_\varepsilon$ and $m \geq n_\varepsilon$) converges to an element of $X$). If the numbers $\lambda$ of above can be also complex, we have a complex Banach space.

Let now $(x_n, x_n^*)_{n=1}^{\infty}$ be a biorthogonal system of a (real or complex) Banach space $X$ (that is $(x_n)_{n=1}^{\infty} \subset X$ and $(x_n^*)_{n=1}^{\infty} \subset X^*$-the dual space- with $x_m^*(x_n) = \delta_{m,n}$ Kronecker indices for each $m$ and $n$), we say that $(x_n)_{n=1}^{\infty}$ is a:
(i) basis with fixed brackets of $X$ if there exists an increasing sequence $(p(m))_{m=1}^{\infty}$ of positive integers such that, setting $p(0) = 0$, we have the following representation for each $\overline{x}$ of $X$,

$$\overline{x} = \sum_{m=0}^{\infty} \left( \sum_{n=p(m)+1}^{p(m+1)} x_n^*(\overline{x}) x_n \right), \tag{1}$$

if $p(m) = m$ for each $m$, we have the Schauder basis of X;
(ii) basis with uniformly controlled permutations (UCP-basis) of $X$ if there exists an increasing sequence $(p(m))_{m=1}^{\infty}$ of positive integers such that, for each $\overline{x}$ of $X$, there exists a permutation $(\overline{\pi}(n))_{n=1}^{\infty}$ of $(n)_{n=1}^{\infty}$ (which depends on $\overline{x}$) so that

$$\overline{x} = \sum_{n=1}^{\infty} x_{\overline{\pi}(n)}^*(\overline{x}) x_{\overline{\pi}(n)}; \tag{2}$$

in particular these permutations cannot be quite arbitrary, because it is also

$$(n)_{n=1}^{m} \subseteq (\overline{\pi}(n))_{n=1}^{p(m)} \subseteq (n)_{n=1}^{p(m+1)} \text{ for each } m. \tag{3}$$

We point out that the basis with fixed brackets (hence also the Schauder basis) in general does not exist ([1], Enflo 1973); hence the best kind of basis at our disposal in real case is just the UCP-basis; whereas the question of the existence of the UCP-basis also in complex case is still open. Therefore in section 2 we will extend to the complex case the "generating biorthogonal systems" which are, for the construction of UCP-basis, the most important key which allows the approximations of the element $\overline{x}$ by means of finite subsums of the series $\sum_{n=1}^{\infty} x_n^*(\overline{x})x_n$.

Section 3 concers the general situation of the extension of the UCP-basis to the complex case, from the point of view of both the direct extension and the passage through the real associated space.

## 2. THE ASSOCIATED GENERATING BIORTHOGONAL SYSTEM

### *2.1 The associated generating biorthogonal system in the real case*

Given a biorthogonal system $(u_n, u_n^*)_{n=1}^P$ of $X$, we call generating biorthogonal system associated to $(u_n, u_n^*)_{n=1}^P$ another biorthogonal system $(w_n, w_n^*)_{n=1}^P$ with all the properties which appear in the following theorem (for the proof see [2] p.22-34), which provides the procedure of the passage to the generating form in the real case.

Theorem 1 *(*GENERATING BIORTHOGONAL SYSTEM THEOREM (GBST)*)*
*Let* $(u_n, u_n^*)_{n=1}^P$ *be biorthogonal in* $X$ *with*

$$\|u_n\| = 1 \text{ and } \|u_n^*\| < K \text{ for } 1 \leq n \leq P \tag{4}$$

*(hence* $K > 1$*). Fix two positive integers* $M'$ *and* $Q$*. I use, for each positive number* $a$ *and for each positive integers* $q$ *and* $m$*, the following notations:*

$$\begin{aligned} EX\,[a,1,q] &= a^{Q.q}, EX\,[a,m+1,q] \\ &= EX\,[a,1,EX\,[a,m,q]] = a^{Q.EX[a,m,q]}. \end{aligned} \tag{5}$$

*Then let* $(w_n, w_n^*)_{n=1}^P$ *be biorthogonal with* $w_1 = u_1$ *and, for each* $n$ *with*

$2 \le n \le P$,

$$w_n = \sum_{k=1}^{n} \frac{u_k}{A_{n,k}}\ ,\ A_{n,1} = 1 \text{ and, for each } k \text{ with } 2 \le k \le n, \qquad (6)$$

$$A_{n,k} = EX\left[2K,\ 2^{2P^2(P-n+1)} + 2(k-2),\ P\right]$$

(*in particular*

$$A_{2,2} = EX\left[2K,\ 2^{2P^2(P-1)},\ P\right],$$

$$A_{P,k} = EX\left[2K,\ 2^{2P^2} + 2(k-2),\ P\right]\ ).$$

*Fix* $\overline{x} \in X$ *with* $\|\overline{x}\| = 1$ *and* $\overline{n}$ *with* $1 \le \overline{n} \le P-1$ *such that*

$$\left|u^*_{\overline{n}+1}(\overline{x})\right| > \frac{1}{2^{MP}}. \qquad (7)$$

*Then for Q sufficiently large (hence we precise that Q depends also on* $M'$*) there exists a sequence* $(g(n))_{n=1}^{\overline{n}+1}$ *of positive integers, with* $g(\overline{n}+1) \le P$ *and* $n \le g(n) < g(n+1)$ *for* $1 \le n \le \overline{n}$*, such that, if we fix* $\overline{u} \in span(u_n)_{n=1}^{\overline{n}}$ *with* $\|\overline{u}\| = 1$*, hence*

$$\begin{gathered}\overline{u} = \sum_{n=1}^{\overline{n}} \overline{a}_n u_n \text{ with } |\overline{a}_n| < K \text{ for each } n \text{ with } 1 \le n \le \overline{n},\\ \text{in particular with } |\overline{a}_{\widetilde{n}}| \ge \frac{1}{2^{M.P}} \text{ and } |\overline{a}_n| < \frac{1}{2^{M'.P}}\\ \text{for } \widetilde{n}+1 \le n \le \overline{n}, \text{ for some } \widetilde{n} \text{ with } 1 \le \widetilde{n} \le \overline{n};\end{gathered} \qquad (8)$$

*then, setting* $(f(n))_{n=1}^{\widetilde{n}} = (g(n))_{n=2}^{\widetilde{n}+1}$ *if* $\overline{a}_{\widetilde{n}}$ *and* $w^*_{g((\widetilde{n}+1))}(\overline{x})$ *have the same sign, otherwise* $(f(n))_{n=1}^{\widetilde{n}} = (g(n))_{n=1}^{\widetilde{n}}$*, there exists a sequence* $(\overline{b}_n)_{n=1}^{\overline{n}}$ *of numbers, with* $\overline{b}_n = 0$ *for* $\widetilde{n}+1 \le n \le \overline{n}$*, such that*

$$\begin{gathered}0 < \frac{\overline{b}_n}{w^*_{f(n)}(\overline{x})} < \frac{1}{2^{M.P}} \text{ for } 1 \le n \le \overline{n}, \text{ moreover}\\ \|\overline{w} - \overline{u}\| < \frac{1}{2^{M.P}} \text{ where } \overline{w} = \sum_{n=1}^{\overline{n}} \overline{b}_n w_{f(n)}.\end{gathered} \qquad (9)$$

*In particular from the proof it easily follows that, if* $\overline{u}' \in span(u_{n'})_{n=1}^{\overline{n}'}$ *with* $(n')_{n=1}^{\overline{n}'} \subset (n)_{n=1}^{\overline{n}}$ *and* $\|\overline{u}'\| = 1$, *if* $(g(n''))_{n=1}^{\overline{n}'+1}$ *is any subsequence of* $(g(n))_{n=1}^{\overline{n}+1}$ *such that the sequence* $(w^*_{g(n'')}(\overline{x}))_{n=1}^{\overline{n}'+1}$ *has alternate signs, again there exists like above* $(f(n'))_{n=1}^{\overline{n}'} \subset (g(n''))_{n=1}^{\overline{n}'+1}$ *and* $(\overline{b}'_n)_{n=1}^{\overline{n}'}$ *of numbers such that, for* $1 \leq n \leq \overline{n}'$,

$$0 < \frac{\overline{b}'_n}{w^*_{f(n')}(\overline{x})} < \frac{1}{2^{M'.P}},\ \|\sum_{n=1}^{\overline{n}'} \overline{b}'_n w_{f(n')} - \overline{u}'\| < \frac{1}{2^{M'.P}}.$$

OBSERVATION 1. From (5) and (6) it follows that the numbers $A_{n,k}$ are strongly increasing when index $k$ increases and also more strongly increasing when index $n$ decreases; let us show a direct consequence of this fact:

(a) Let us fix $\overline{n}$ of (7) and $\overline{u} = \sum_{n=1}^{\overline{n}} \overline{a}_n u_n$ of (8) of above, suppose moreover to be going to construct $\overline{w} = \sum_{n=1}^{\overline{n}} \overline{b}_n w_{f(n)}$ of (9) of above, in particular fix $n$ with $1 \leq n \leq \overline{n} - 1$ and suppose to be concerned with the construction of the addendum $\overline{b}_n w_{f(n)}$ always of (9) of above, suppose to have already precised the previous addendum

$$\frac{\overline{b}_{n+1}}{A_{f(n+1),n}} u_n \text{ which appears in the development}$$

$$... + \frac{\overline{b}_{n+1}}{A_{f(n+1),n}} u_n + \frac{\overline{b}_{n+1}}{A_{f(n+1),n+1}} u_{n+1} + ...\text{of } \overline{b}_{n+1} w_{f(n+1)}$$

where, since $A_{f(n+1),n+1}$ is much larger than $A_{f(n+1),n}$, it follows that $\frac{\overline{b}_{n+1}}{A_{f(n+1),n}}$ is much larger than $\frac{\overline{b}_{n+1}}{A_{f(n+1),n+1}}$.

(b) Since the contribution to the construction of $\overline{a}_n u_n$ by means of the indices $f(n'')$ for $n'' > n + 1$ is negligible, in order to get $\overline{a}_n u_n$ we can start only from $\overline{b}_{n+1} w_{f(n+1)}$; which at its turn already gives the contribution $\frac{\overline{b}_{n+1}}{A_{f(n+1),n}} u_n$ to the construction of $\overline{a}_n u_n$, where we know by (a) that $\frac{\overline{b}_{n+1}}{A_{f(n+1),n}}$ is very large.

(c) Therefore, in order to construct the addendum $\overline{b}_n w_{f(n)}$ of $\overline{w} = \sum_{k=1}^{\overline{n}} \overline{b}_k w_{f(k)}$ of (9) of above, $\overline{b}_n$ has to be such that $\frac{\overline{b}_n}{A_{f(n),n}} u_n + \frac{\overline{b}_{n+1}}{A_{f(n+1),n}} u_n = \overline{a}_n u_n$, therefore it follows that

$$\frac{\overline{b}_n}{A_{f(n),n}} + \frac{\overline{b}_{n+1}}{A_{f(n+1),n}} = \overline{a}_n, \left( \text{ that is } \overline{b}_n = A_{f(n),n} \left( \overline{a}_n - \frac{\overline{b}_{n+1}}{A_{f(n+1),n}} \right) \right).$$

(d) Since $|\overline{a}_n| < K$ which is a fixed number, since moreover by the end of (b) $\frac{\overline{b}_{n+1}}{A_{f(n+1),n}}$ is very large, it follows that also $\frac{\overline{b}_n}{A_{f(n),n}}$ is very large (moreover the sign of $\overline{b}_n$ has to be opposite to the sign of $\overline{b}_{n+1}$).

(e) Analogousy, when we pass to the construction of $\overline{a}_{n-1} u_{n-1}$, we will get that $\frac{\overline{b}_{n-1}}{A_{f(n-1),n-1}}$ will be much larger than $\frac{\overline{b}_n}{A_{f(n),n-1}}$, it will follow that $\frac{\overline{b}_{n-1}}{A_{f(n-1),n-1}}$ practically will "deflagrate" and so on, in a sort of "chain reaction".

In particular we notice that, also if $\left| u^*_{\overline{n}+1}(\overline{x}) \right| > \frac{1}{2^{MP}}$ whereas $u^*_n(\overline{x}) = 0$ for $1 \leq n (\neq \overline{n}+1) \leq P$, the whole thesis of the theorem works; that is we can produce by means of the above procedure all the elements of $span(u_n)_{n=1}^{\overline{n}}$ that we need.

We also notice that, by (6) and (5), if we consider $b_n w_n = \sum_{k=1}^{n} \frac{b_n}{A_{n,k}} u_k$ with $\frac{|b_n|}{A_{n,k'}} < \frac{1}{2^P}$ for some $k' < n$, practically for our approximations we can write $b_n w_n = \sum_{k=1}^{k'} \frac{b_n}{A_{n,k}} u_{m,k}$ since $\sum_{k=k'+1}^{n} \frac{|b_n|}{A_{n,k}}$ becomes negligible.

For the proof of next remark see again [2] p.35-39).

Remark 2 *(*MODIFIED GENERATING BIORTHOGONAL SYSTEM (MGBS)*)*
*In theorem 2 we can replace* $(w_n, w^*_n)_{n=1}^P$ *by means of* $(v_n, v^*_n)_{n=1}^P$ *where, for each n with* $1 \leq n \leq P/2$,

$$v_{2n-1} = w_{2n} + \frac{w_{2n-1}}{D'},\ v^*_{2n-1} = \frac{w^*_{2n}}{2} + \frac{w^*_{2n-1}}{2} D',$$

$$v_{2n} = w_{2n} - \frac{w_{2n-1}}{D'},\ v^*_{2n} = \frac{w^*_{2n}}{2} - \frac{w^*_{2n-1}}{2} D',$$

*where $D'$ is an integer $\geq 2^{\sum_{n=1}^{P}\|w_n^*\|}$. Suppose that (7), (8) and (9) of theorem 2 continue to hold. Then still there exist an integer $\widetilde{n}$ with $\overline{n} \leq \widetilde{n} \leq P$, $(h(n))_{n=1}^{\widetilde{n}}$ strictly increasing of integers and $(\widetilde{b}_n)_{n=1}^{\widetilde{n}}$ of numbers such that again we continue to have*

$$f(\overline{n}) - 1 \leq h(\widetilde{n}) \leq f(\overline{n}) \text{ and } n \leq h(n) < h(n+1) \text{ for each}$$

$$n \text{ with } 1 \leq n \leq \widetilde{n} - 1,\ 0 < \frac{\widetilde{b}_n}{v_{h(n)}^*(\overline{x})} < \frac{2}{2^{M'P}} \text{ for } 1 \leq n \leq \widetilde{n}$$

$$\text{and } \|\widetilde{w} - \overline{u}\| < \frac{2}{2^{MP}} \text{ where } \widetilde{w} = \sum_{n=1}^{\widetilde{n}} \widetilde{b}_n v_{h(n)}.$$

OBSERVATION 2. Suppose that $(2n-1, 2n) \subset (g(n))_{n=1}^{\overline{n}+1}$ of GBST, by the proof of GBST $|w_{2n-1}^*(\overline{x})|$ is much larger than $|w_{2n}^*(\overline{x})|$, moreover $D'$ is much larger than $|w_{2n-1}^*(\overline{x})|$; therefore we can approximate
$(v_{2n-1}^*(\overline{x})\, v_{2n-1}, v_{2n}^*(\overline{x})\, v_{2n})$ by means of

$$\left(\left(+\frac{D'}{2}\right) w_{2n-1}^*(\overline{x})\, w_{2n}, \left(-\frac{D'}{2}\right) w_{2n-1}^*(\overline{x})\, w_{2n}\right);$$

that is we have at disposal the element $w_{2n}$ with a very strong coefficient and with the sign that we need. Moreover, since the number $\frac{D'}{2}|w_{2n-1}^*(\overline{x})|$ is very big and the approximated element $\frac{D'}{2} w_{2n-1}^*(\overline{x})\, w_{2n}$ will appear distributed in many very little portions in in the elements $x_n^*(\overline{x})\, x_n$, by means of subsums of $\sum_{n=1}^{\infty} x_n^*(\overline{x})\, x_n$ we can get $w_{2n}$ with the coefficient that we need and also with the precision that we need.

### *2.2 The associated generating biorthogonal system in the complex case*

In the complex case the procedures of GBST (theorem 1 of subsection 2.1) and of MGBS (remark 2 of subsection 2.1) to the complex case cannot work, since the coefficients of the elements are not with the simple choice of signs "in a large sense" ($e^{i\pi} = -1, e^{i0} = +1$), but with the choice of signs ($e^{i\theta} : 0 \leq \theta < 2\pi$); hence a more complex procedure is necessary. Analogously also for MGBS. there is a modification of the

construction. See the observations 1 and 2 for the explanations of the modifications.

In GBST and MGBS of [2] a first index $m$ appears, in order to use the statements of the theorem directly in the many applications that followed in the work. Now we will omit this index.

We also point out that, in the proof of this theorem, we mainly shed light on the ideas; we will also go into details but only apart from the cases when they are similar to those of [2].

CONSTRUCTION (C)

In what follows $M'$ and $Q_0$ are the positive integers $M'$ and $Q$ of theorem 4 of subsection 2.1 of [2], while $N$ is another positive integer. We start from $((u_n, u_n^*) \cup (e_{n,k}, e_{n,k}^*)_{k=1}^{H_n})_{n=1}^{P'}$ biorthogonal in $X$, with $\|u_n\| = 1$ and $\|u_n^*\| < K$ for $1 \leq n \leq P'$, $\|e_{n,k}\| = 1$ and $\left\|e_{n,k}^*\right\| < K$ for $1 \leq k \leq H_n$ and $1 \leq n \leq P'$, where we have to define the integers $H_n$.

Then again, as in theorem 4 of subsection 2.1 of [2], we set, for each positive number $a$ and for each positive integers $q$ and $m$, $EX\,[a, 1, q] = a^{Q_0 \cdot q}$ and $EX[a, m+1, q] = EX[a, 1, EX[a, m, q]] = a^{Q_0 EX[a,m,q]}$, moreover $H_1 = EX\,[2K, M', P'] = (2K)^{Q_0 EX[2K, M'-1, P']}$ and $H_n = EX\,[2K, nH_{n-1}, P]$ for $2 \leq n \leq P'$, we set $P = \sum_{n=1}^{P'} (H_n + 1)$.

(A). We pass to define the integers $B_{n,k,1,s}$ and the numbers $\varphi_{n,k,r,s}$. We set, for $n = 1$, $1 \leq k \leq H_1 + 1$ and $s = 1$, $B_{1,k,1,1} = 1$ and $\varphi_{1,k,1,1} = \frac{\pi}{20}\frac{1}{k}$, moreover, for $2 \leq s \leq k$, $B_{1,k,1,s} = EX[2K, 2^{NP^2(P-k+1)} + 2N\,(s-2)\,, P]$ and $\varphi_{1,k,1,s} = \frac{\pi}{20}\frac{s}{k}$; passing to $n$ with $2 \leq n \leq P'$ we set, for $r = 1$, $1 \leq k \leq H_n + 1$ and $2 \leq s \leq k$, $B_{n,k,1,s} = EX\left[2K, 2^{NP^2(P-\sum_{j=1}^{n-1}(H_j+1)-k+1)} + 2N\,(s-2)\,, P\right]$ and $\varphi_{n,k,1,s} = \frac{\pi}{20}(s/(\sum_{j=1}^{n-1}(H_j+1) + k))$; while, for $2 \leq r \leq n-1$, $B_{n,k,r,s} = EX[2K, 2^{NP^2(P-\sum_{j=1}^{n-1}(H_j+1)-k+1)} + 2M'(\sum_{j=1}^{r-1}(H_j+1) + s - 2), P]$ and $\varphi_{n,k,r,s} = \frac{\pi}{20}(\sum_{j=1}^{r-1}(H_j+1) + s)/(\sum_{j=1}^{n-1}(H_j+1) + k)$ for $1 \leq s \leq H_r + 1$, whereas for $r = n$ the only difference is that $1 \leq s \leq k$; finally $A_{n,k,r,s} = \frac{B_{n,k,r,s}}{e^{i\varphi_{n,k,r,s}}}$ and we point out that $\frac{\pi}{20}\frac{1}{H} \leq \varphi_{n,k,r,s} \leq \frac{\pi}{20}$.

(B). (i) We set $(w_n,w_n^*)_{n=1}^{P} = ((w_{n,k},w_{n,k}^*)_{k=1}^{H_n+1})_{n=1}^{P'}$ biorthogonal where $w_{1,1} = \frac{u_1}{A_{1,1,1,1}}$ and $w_{1,k} = \frac{u_1}{A_{1,k,1,1}} + \sum_{s=1}^{k-1} \frac{e_{1,s}}{A_{1,k,1,s+1}}$ for $2 \leq k \leq H_1 + 1$; moreover, for $2 \leq n \leq P$, $w_{n,1} = \sum_{r=1}^{n-1}(\frac{u_r}{A_{n,1,r,1}} + \sum_{s=1}^{H_r} \frac{e_{r,s}}{A_{n,1,r,s+1}}) + \frac{u_n}{A_{n,1,n,1}}$, while $w_{n,k} = \sum_{r=1}^{n-1}(\frac{u_r}{A_{n,k,r,1}} + \sum_{s=1}^{H_r} \frac{e_{r,s}}{A_{n,k,r,s+1}}) + (\frac{u_n}{A_{n,k,n,1}} + \sum_{s=1}^{k-1} \frac{e_{n,s}}{A_{n,k,n,s+1}})$ for $2 \leq k \leq H_n + 1$; (ii) we write $(n,k) < (n',k')$ if either $n < n'$ or $n = n'$ but $k < k'$.

Theorem 3 *In Construction C fix $\overline{x} \in X$ with $\|\overline{x}\| = 1$ and let*

$$\overline{n} \text{ be an index, with } 1 \leq \overline{n} \leq P-1, \text{ so that } \left|u_{\overline{n}+1}^*(\overline{x})\right| > \frac{1}{Q^2}. \quad (1)$$

*Then for Q (of (5) of theorem 4 of subsection 2.1 of [2]) sufficiently large there exists a strictly increasing sequence of indices*

$$((((h\,(n,k,i)\,,\, f\,(n,k,i)))_{i=1}^{4})_{k=1}^{Q_n+1})_{n=1}^{\overline{n}-1} \cup ((h\,(\overline{n},1,i)\,,\, f\,(\overline{n},1,i)))_{i=1}^{4}$$

*so that, if $\overline{u} \in span(u_n)_{n=1}^{\overline{n}}$ with $\|\overline{u}\| = 1$, hence*

$$\overline{u} = \sum_{n=1}^{\overline{n}} \overline{a}_n u_n \text{ with } |\overline{a}_n| < K \text{ for } 1 \leq n \leq \overline{n}, \quad (2)$$

*there will exist a sequence $(\overline{b}\,(n,k,i))_{i=1}^{4})_{k=1}^{Q_n+1})_{n=1}^{\overline{n}-1} \cup (\overline{b}\,(\overline{n},1,i))_{i=1}^{4}$ of non negative numbers so that, setting $\overline{w} = \sum_{n=1}^{\overline{n}-1}\sum_{k=1}^{Q_n+1}\sum_{i=1}^{4} \overline{b}\,(n,k,i)\,..\, w_{h(n,k,i),f(n,k,i)}^{*}\,(\overline{x})\, w_{h(n,k,i),f(n,k,i)} + \sum_{i=1}^{4} \overline{b}\,(\overline{n},1,i)\, w_{h(\overline{n},1,i),f(\overline{n},1,i)}^{*}\,(\overline{x})\,..\, w_{h(\overline{n},1,i),f(\overline{n},1,i)}$, then the following properties hold:*

$$\|\overline{w} - \overline{u}\| < \frac{1}{2^{M.Q}}; \quad (3.1)$$

$$\overline{n} \leq h\,(n,k,i) \text{ for } 1 \leq n \leq \overline{n}-1,\ 1 \leq k \leq Q_n+1 \text{ and } 1 \leq i \leq 4, \text{ analogously } \overline{n} \leq h\,(\overline{n},1,i) \text{ for } 1 \leq i \leq 3, \text{ finally } \overline{n}+1 \leq h\,(\overline{n},1,4)\,; \quad (3.2)$$

$$\overline{b}\,(n,k,i) < \frac{1}{2^{M'.Q}} \text{ for } 1 \leq n \leq \overline{n}-1,\ 1 \leq k \leq Q_n+1 \text{ and } 1 \leq i \leq 4, \quad (3.3)$$

$$\text{analogously } \overline{b}\,(\overline{n},1,i) < \frac{1}{2^{M'.Q}} \text{ for } 1 \leq i \leq 4.$$

Proof. We start with an elementary fact which gives the first idea of the modification of the proof of theorem 4 of subsection 2.1 of [2]. Let $(v_j)_{j=1}^4$ be a sequence of four vectors in the complex plane with $v_j = |v_j|\, e^{i\theta_j}$ and $0 \le \theta_j < 2\pi$ for $1 \le j \le 4$, such that

$$\theta_{j+1} + \frac{\pi}{2} - \gamma_j < \theta_j < \theta_{j+1} + \pi + \alpha_j - \gamma_j \text{ with } 0 < \alpha_j < \frac{\pi}{100Q} \quad (4)$$

and $\frac{\pi}{10Q} < \gamma_j < \frac{\pi}{10}$, hence with $\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{10} < \frac{\pi}{2} - \gamma_j < \theta_j - \theta_{j+1}$ $< \pi + \alpha_j - \gamma_j < \pi - \frac{9\pi}{100Q}$, for each j with $1 \le j \le 3$; then, for each vector $v = |v|\, e^{i\theta}$, there is $(b_j)_{j=1}^4$ of numbers so that $v = \sum_{j=1}^4 b_j v_j$ with $0 \le b_j < A$ (two numbers of $(b_j)_{j=1}^4$ are surely $= 0$) for $1 \le j \le 4$, where A depends only on $|v| \cup (|v_j|)_{j=1}^4$.

Indeed suppose $\theta_4 = 0$ (it is sufficient to consider this case), hence $\frac{\pi}{2} - \gamma_3 < \theta_3 < \pi + \alpha_3 - \gamma_3$. We know that $\theta_3 + \frac{\pi}{2} - \gamma_2 < \theta_2 < \theta_3 + \pi + \alpha_2 - \gamma_2$ hence (see the interval of $\theta_3$) $\pi - (\gamma_2 + \gamma_3) < \theta_2 < 2\pi + (\alpha_2 + \alpha_3) - (\gamma_2 + \gamma_3)$. Suppose that $\pi + \frac{\pi}{20Q} < \theta_2 < 2\pi + (\alpha_2 + \alpha_3) - (\gamma_2 + \gamma_3)$, we know by above that $\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{10} < \frac{\pi}{2} - \gamma_3 < \theta_3 < \pi + \alpha_3 - \gamma_3 < \pi - \frac{9\pi}{100Q}$, hence: if $\theta_4 = 0 \le \theta < \theta_3$ then $v = b_3 v_3 + b_4 v_4$ with $b_3 \ge 0$ and $b_4 > 0$; if $\theta_3 \le \theta < \theta_2$ then $v = b_2 v_2 + b_3 v_3$ with $b_2 \ge 0$ and $b_3 > 0$ (since by (4) $\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{10} < \theta_2 - \theta_3 < \pi - \frac{9\pi}{100Q}$); if $\theta_2 \le \theta < 2\pi$ $(= \theta_4 + 2\pi)$ then $v = b_2 v_2 + b_4 v_4$ with $b_2 > 0$ and $b_4 \ge 0$ (since $\pi + \frac{\pi}{20Q} < \theta_2 < 2\pi + (\alpha_2 + \alpha_3) - (\gamma_2 + \gamma_3) < 2\pi + \frac{2\pi}{100Q} - \frac{2\pi}{10Q} = 2\pi - \frac{18\pi}{100Q}$). Suppose that $\pi - (\gamma_2 + \gamma_3) < \theta_2 \le \pi + \frac{\pi}{20Q}$, since $\theta_2 + \frac{\pi}{2} - \gamma_1 < \theta_1 < \theta_2 + \pi + \alpha_1 - \gamma_1$ the interval of $\theta_2$ implies that $\pi + \frac{\pi}{2} - \frac{3\pi}{10} < \pi - (\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3) + \frac{\pi}{2} < \theta_1 < 2\pi + \frac{\pi}{20Q} + \alpha_1 - \gamma_1 < 2\pi + \frac{\pi}{20Q} + \frac{\pi}{100Q} - \frac{\pi}{10Q} = 2\pi - \frac{4\pi}{100Q}$, hence: again as above if $0 \le \theta < \theta_3$ then $v = b_3 v_3 + b_4 v_4$ with $b_3 \ge 0$ and $b_4 > 0$; if $\theta_3 \le \theta < \theta_2$ then $v = b_2 v_2 + b_3 v_3$ with $b_2 \ge 0$ and $b_3 > 0$ (always since $\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{10} < \theta_2 - \theta_3 < \pi - \frac{9\pi}{100Q}$); if $\theta_2 \le \theta < \theta_1$ then $v = b_1 v_1 + b_2 v_2$ with $b_1 \ge 0$ and $b_2 > 0$ (always since $\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{10} < \theta_1 - \theta_2 < \pi - \frac{9\pi}{100}$);

finally if $\theta_1 \leq \theta < 2\pi\ (= \theta_4 + 2\pi)$ then $v = b_1 v_1 + b_4 v_4$ with $b_1 > 0$ and $b_4 \geq 0$ (by above $\pi + \frac{\pi}{2} - \frac{3\pi}{10} < \theta_1 < 2\pi - \frac{4\pi}{100Q}$); which completes the proof of (4).

NOTATIONS: (i) we set $w^*_{n,k}(\overline{x}) = \left|w^*_{n,k}(\overline{x})\right| e^{i\theta_{n,k}}$ for $1 \leq n \leq 2^P$ and $1 \leq k \leq Q_n + 1$; (ii) we set, for $1 \leq n \leq P$, $z_{n,1} = u_n$ and $z^*_{n,1} = u^*_n$, $z_{n,k} = e_{n,k-1}$ and $z^*_{n,k} = e^*_{n,k-1}$ for $2 \leq k \leq Q_n + 1$; (iii) we write, for each set of indices n, k, i, r and s in the respective intervals and for each couple of indices p and q, $w^*(n,k,i)$ for $w^*_{h(n,k,i),f(n,k,i)}$, $\theta(n,k,i)$ for $\theta_{h(n,k,i),f(n,k,i)}$, $\varphi(n,k,i,r,s)$ for $\varphi_{h(n,k,i),f(n,k,i),r,s}$, $A(n,k,i,r,s)$ for $A_{h(n,k,i),f(n,k,i),r,s}$, $B(n,k,i,r,s)$ for $B_{h(n,k,i),f(n,k,i),r,s}$, $E_1(p,q)$ for $2^{NQ^2(Q-\sum_{j=1}^{p-1}(Q_j+1)-q+1)}$, $E_2(p,q)$ for $2N(\sum_{j=1}^{p-1}(Q_j+1)+q-2)$, finally $E_1(n,k,i)$ for $2^{NQ^2(Q-\sum_{j=1}^{h(n,k,i)-1}(Q_j+1)-f(n,k,i)+1))} = E_1(h(n,k,i), f(n,k,i))$.

By (i) of (B) of Construction $C$ and by (ii) of Notations it follows that, for $1 \leq n \leq P$ and $1 \leq k \leq Q_n + 1$, if $n = 1$ $w_{1,k} = \sum_{s=1}^{k} \frac{z_{1,s}}{A_{1,k,1,s}}$ while, for $2 \leq n \leq P$, $w_{n,k} = \sum_{r=1}^{n-1}\sum_{s=1}^{Q_n+1} \frac{z_{r,s}}{A_{n,k,r,s}} + \sum_{s=1}^{k} \frac{z_{n,s}}{A_{n,k,n,s}}$; hence proceeding as for (10.1) and (10.2) of the proof of theorem 4 of subsection 2.1 of [2] we have that $z^*_{P,Q_P+1} = \frac{w^*_{P,Q_P+1}}{A_{P,Q_P+1,P,Q_P+1}}$ and $z^*_{P,k} = \sum_{s=k}^{Q_P+1} \frac{w^*_{Ps}}{A_{P,s,P,k}}$ for $1 \leq k \leq Q_P$; in general we have that, for $1 \leq n \leq P-1$ and $1 \leq k \leq Q_n + 1$,

$$z^*_{n,k} = \sum_{s=k}^{Q_n+1} \frac{w^*_{n,s}}{A_{n,s,n,k}} + \sum_{r=n+1}^{P}\sum_{s=1}^{Q_r+1} \frac{w^*_{r,s}}{A_{r,s,n,k}}; \tag{5.1}$$

$$\left\|w^*_{n,k}\right\| < EX[2K, E_1(n,k) + E_2(n,k) + 1, Q] \tag{5.2}$$

(exactly the same proof of (10.1) and (10.2) of the proof of theorem 4 of subsection 2.1 of [2] works). We affirm that there exists $((h(\overline{n},1,i), f(\overline{n},1,i)))_{i=1}^{4}$ of indices so that $(\overline{n}+1,1) \leq (h(\overline{n},1,4), f(\overline{n},1,4))$, hence

$$\overline{n}+1 \leq h(\overline{n},1,4) \leq P \text{ and } 1 \leq f(\overline{n},1,4) \leq Q_{h(\overline{n},1,4)} + 1, \tag{6.1}$$

$$\left|\frac{w^*_{h(\overline{n},1,4),\,f(\overline{n},1,4)}(\overline{x})}{A_{h(\overline{n},1,4),\,f(\overline{n},14),\overline{n}+1,1}}\right| = \frac{|w^*(\overline{n},1,4)(\overline{x})|}{B(\overline{n},1,4,\overline{n}+1,1)} > \frac{1}{Q^3},$$

$$|w^*(\overline{n},1,4)(\overline{x})|/B(\overline{n},1,4,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1) >$$

$$Q^2 EX[2K, E_1(\overline{n},1,4) + E_2(\overline{n}+1,1) - 1, Q] \text{ while}$$

$$\sum_{s=f(\overline{n},1,4)+1}^{Q_{h(\overline{n},1,4)}+1} \frac{\left|w^*_{h(\overline{n},1,4),s}(\overline{x})\right|}{B_{h(\overline{n},1,4),s,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1}} + \sum_{r=h(\overline{n},1,4)+1}^{P} \sum_{s=1}^{Q_r+1} \frac{|w^*_{r,s}(\overline{x})|}{B_{,r,s,\overline{n},Q,\overline{n}+1}}$$

$$< EX[2K, E_1(\overline{n},1,4) + E_2(\overline{n}+1,1) - 2, Q];$$

$$\text{moreover, for } 1 \le i \le 3,\ (\overline{n}, Q_{\overline{n}}+1+(i-3)) \le \tag{6.2}$$

$$(h(\overline{n},1,i), f(\overline{n},1,i)) < (h(\overline{n},1,i+1), f(\overline{n},1,i+1)) \text{ (hence } \overline{n} \le$$

$$h(\overline{n},1,i)) \text{ with } |w^*(\overline{n},1,i)(\overline{x})|/B(\overline{n},1,i,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1+(i-3))$$

$$> (1/Q^2)|w^*(\overline{n},1,i+1)(\overline{x})|/B(\overline{n},1,i+1,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1+(i-3))$$

$$> EX[2K, E_1(\overline{n},1,i+1) + E_2(\overline{n}, Q_{\overline{n}}+1+(i-2)) - 1, Q],$$

$$\text{finally } \theta(\overline{n},1,i+1) + \frac{\pi}{2} - \gamma_{\overline{n},1,i} < \theta(\overline{n},1,i) < \theta(\overline{n},1,i+1) + \pi$$

$$+\alpha_{\overline{n},1,i} - \gamma_{\overline{n},1,i} \text{ where } 0 < \alpha_{\overline{n},1,i} < \frac{\pi}{100Q} < \frac{\pi}{20Q} < \gamma_{\overline{n},1,i} < \frac{\pi}{10},$$

$$\text{in particular } \gamma_{\overline{n},1,i} = \varphi(\overline{n},1,i,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1) - \varphi(\overline{n},1,i+1,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1)$$

$$= \varphi_{h(\overline{n},1,i),f(\overline{n},1,i),\overline{n},Q_{\overline{n}}+1} - \varphi_{h(\overline{n},1,i+1),f(\overline{n},1,i+1),\overline{n},Q_{\overline{n}}+1}$$

$$= \left(\frac{\pi}{20}\sum_{j=1}^{\overline{n}}(Q_j+1)\right)\left(1/\left(\sum_{j=1}^{h(\overline{n},1,i)-1}(Q_j+1) + f(\overline{n},1,i)\right)\right.$$

$$\left. -1/\left(\sum_{j=1}^{h(\overline{n},1,i+1)-1}(Q_j+1) + f(\overline{n},1,i+1)\right)\right).$$

Indeed the first part of (6.1) is true otherwise, by (1), (ii) of Notations and (5.1), $\frac{1}{Q^2} < \left|u^*_{\overline{n}+1}(\overline{x})\right| = \left|z^*_{\overline{n}+1,1}(\overline{x})\right| = |\sum_{s=1}^{Q_{\overline{n}+1}+1} \frac{w^*_{\overline{n}+1,s}(\overline{x})}{A_{\overline{n}+1,s,\overline{n}+1,1}} + \sum_{r=\overline{n}+2}^{P}\sum_{s=1}^{Q_r+1} \frac{w^*_{r,s}(\overline{x})}{A_{r,s,\overline{n}+1,1}}| \le \sum_{s=1}^{Q_{\overline{n}+1}+1} \frac{|w^*_{\overline{n}+1,s}(\overline{x})|}{B_{\overline{n}+1,s,\overline{n}+1,1}} + \sum_{r=\overline{n}+2}^{P}\sum_{s=1}^{Q_r+1}$

$\frac{\left|w^*_{r,s}(\overline{x})\right|}{B_{r,s,\overline{n}+1,1}} \leq \frac{Q_{\overline{n}+1}+1+\sum_{r=\overline{n}+2}^{P}(Q_r+1)}{Q_m^3} \leq \frac{1}{Q^2}$; about the second part of (i) we have, by (A) of Construction $C$, by (iii) of Notations and by the first part, that $\frac{|w^*(\overline{n},1,4)(\overline{x})|}{B(\overline{n},1,4,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1)} = \frac{B(\overline{n},1,4,\overline{n}+1,1)}{B(\overline{n},1,4,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1)} \frac{|w^*(\overline{n},1,4)(\overline{x})|}{B(\overline{n},1,4,\overline{n}+1,1)} > \frac{1}{Q^3} \frac{B(\overline{n},1,4,\overline{n}+1,1)}{B(\overline{n},1,4,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1)} = \frac{1}{Q^3} \frac{EX[2K,E_1(\overline{n},1,4)+E_2(\overline{n}+1,1),Q]}{EX[2K,E_1(\overline{n},1,4)+E_2(\overline{n},Q_n+1),Q]} = \frac{1}{Q^3} \frac{EX\left[2K,E_1(\overline{n},1,4)+2N(\sum_{j=1}^{\overline{n}}(Q_j+1)+1-2),Q\right]}{EX\left[2K,E_1(\overline{n},1,4)+2N(\sum_{j=1}^{\overline{n}}(Q_j+1)-2),Q\right]} > Q^2 EX[2K, E_1(\overline{n},1,4) + 2N(\sum_{j=1}^{\overline{n}}(Q_{j,}+1)+1-2)-1,Q] = Q^2 EX[2K, E_1(\overline{n},1,4) + E_2(\overline{n}+1,1)-1,Q]$; while, about the last part of (6.1), by (5.2) we have that $\sum_{s=f(\overline{n},1,4)+1}^{Q_{h(\overline{n},1,4)}+1} \frac{\left|w^*_{h(\overline{n},1,4),s}(\overline{x})\right|}{B_{h(\overline{n},1,4),s,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1}} + \sum_{r=h(\overline{n},1,4)+1}^{P} \sum_{s=1}^{Q_r+1} \frac{|w^*_{r,s}(\overline{x})|}{B_{r,s,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1}} < \sum_{s=f(\overline{n},1,4)+1}^{Q_{h(\overline{n},1,4)}+1} \left\|w^*_{h(\overline{n},1,4),s}\right\| + \sum_{r=h(\overline{n},1,4)+1}^{P} \sum_{s=1}^{Q_r+1} \left\|w^*_{r,s}\right\| \leq (Q_{h(\overline{n},1,4)} - f(\overline{n},1,4) + 1 + \sum_{r=h(\overline{n},1,4)+1}^{P}(Q_r+1)) \left\|w^*_{h(\overline{n},1,4),f(\overline{n},1,4)+1}\right\| < Q..EX[2K, E_1(h(\overline{n},1,4), f(\overline{n},1,4)+1) + E_2(h(\overline{n},1,4), f(\overline{n},1,4)+1), Q] < EX[2K, E_1(\overline{n},1,4) + E_2(\overline{n}+1,1)-2, Q]$ (since $E_1(h(\overline{n},1,4), f(\overline{n},1,4)+1) < E_1(\overline{n},1,4)$). On the other hand by the beginning of Construction $C$ and by (5.1) we have that $K > |z^*_{\overline{n},Q_{\overline{n}}+1}(\overline{x})| = |\frac{w^*_{\overline{n},Q_{\overline{n}}+1}(\overline{x})}{A_{\overline{n},Q_{\overline{n}}+1,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1}} + \sum_{r=\overline{n}+1}^{P} \sum_{s=1}^{Q_r+1} \frac{w^*_{r,s}(\overline{x})}{A_{r,s,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1}}|$, by the last two parts of (6.1) $|\frac{w^*_{\overline{n},Q_{\overline{n}}+1}(\overline{x})}{A_{\overline{n},Q_{m,\overline{n}}+1,\overline{n},Q_{m,\overline{n}}+1}} + \sum_{r=\overline{n}+1}^{h(\overline{n},1,4)-1} \sum_{s=1}^{Q_{m,r}+1} \frac{w^*_{r,s}(\overline{x})}{A_{r,s,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1}} + \sum_{s=1}^{f(\overline{n},1,4)} \frac{w^*_{h(\overline{n},1,4),s}(\overline{x})}{A_{h(\overline{n},1,4),s,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1}}| < K + |\sum_{s=f(\overline{n},1,4)+1}^{Q_{h(\overline{n},1,4)}+1} \frac{w^*_{h(\overline{n},1,4),s}(\overline{x})}{A_{h(\overline{n},1,4),s,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1}} + \sum_{r=h(\overline{n},1,4)+1}^{P} \sum_{s=1}^{Q_r+1} \frac{w^*_{r,s}(\overline{x})}{A_{r,s,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1}}| < 2EX[2K, E_1(\overline{n},1,4)+E_2(\overline{n}+1,1)-2,Q] = \frac{2}{Q^2}..\frac{EX[2K,E_1(\overline{n},1,4)+E_2(\overline{n}+1,1)-2,Q]}{EX[2K,E_1(\overline{n},1,4)+E_2(\overline{n}+1,1)-1,Q]} Q^2 EX[2K, E_1(\overline{n},1,4) + E_2(\overline{n}+1,1)-1,Q] < \frac{2}{Q^2} \frac{EX[2K,E_1(\overline{n},1,4)+E_2(\overline{n}+1,1)-2,Q]}{EX[2K,E_1(\overline{n},1,4)+E_2(\overline{n}+1,1)-1,Q]} \frac{|w^*(\overline{n},1,4)(\overline{x})|}{B(\overline{n},1,4,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1)} < \frac{1}{2^Q} \frac{|w^*(\overline{n},1,4)(\overline{x})|}{B(\overline{n},1,4,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1)}$.

It follows that there exists $(h(\overline{n},1,3), f(\overline{n},1,3))$ with $(\overline{n}, Q_{\overline{n}}+1) \leq (h(\overline{n},1,3), f(\overline{n},1,3)) < (h(\overline{n},1,4), f(\overline{n},1,4))$ (hence $\overline{n} \leq$

$h(\overline{n},1,3))$ so that

$$\begin{aligned}\frac{|w^*(\overline{n},1,3)(\overline{x})|}{B(\overline{n},1,3,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1)} &> \frac{1}{Q^2}\frac{|w^*(\overline{n},1,4)(\overline{x})|}{B(\overline{n},1,4,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1)} \\ &> \text{(by (6.1))}\ EX[2K,E_1(\overline{n},1,4) \\ &\quad +E_2(\overline{n}+1,1)-1,Q];\end{aligned} \tag{7.1}$$

$$\begin{aligned}\vartheta(\overline{n},1,4)+\varphi(\overline{n},1,4,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1)+\frac{\pi}{2} &< \vartheta(\overline{n},1,3) \\ &+\varphi(\overline{n},1,3,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1)<\vartheta(\overline{n},1,4)+\varphi(\overline{n},1,4,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1) \\ &+\pi+\alpha_{\overline{n},1,3} \text{ where } 0<\alpha_{\overline{n},1,3}<\frac{\pi}{100Q}\end{aligned} \tag{7.2}$$

(let us deepen (7.2), on $\alpha_{\overline{n},1,3}$: setting $P'=1+\sum_{r=\overline{n}+1}^{h(\overline{n},1,4)-1}(Q_r+1)+f(\overline{n},1,4)$ and $(v_n)_{n=1}^{P'}=\frac{w^*_{\overline{n},Q_{\overline{n}}+1}(\overline{x})}{A_{\overline{n},Q_{\overline{n}}+1,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1}}\cup((\frac{w^*_{r,s}(\overline{x})}{A_{r,s,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1}})_{s=1}^{Q_r+1})_{r=\overline{n}+1}^{h(\overline{n},1,4)-1}\cup(\frac{w^*_{h(\overline{n},1,4),s}(\overline{x})}{A_{h(\overline{n},1,4),s,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1}})_{s=1}^{f(\overline{n},1,4)}$, let $Q'$ be an integer with $Q'>P'$ and suppose that $|\sum_{n=1}^{P'}v_n|<|v_{P'}|/2^{Q'}$, suppose moreover that there exists $n'$ with $1\le n'\le P'-1$ with $v_{n'}=|v_{n'}|e^{i\vartheta_{n'}}$, $|v_{n'}|>|v_{P'}|/2P'$ and $\vartheta_{n'}=\pi+\alpha$ with $0<\alpha<\pi$ where $\vartheta_{P'}=0$, suppose also that for each n with $1\le n\le P'-1$ such that $|v_n|>|v_{P'}|/2P'$ then $v_n=|v_n|e^{i\vartheta_n}$ with $\pi+\alpha\le\vartheta_n\le 2\pi$, then the fact that $\left|\sum_{n=1}^{P'}v_n\right|<|v_{P'}|/2^{Q'}$ implies the fact that $|v_{n'}|\,sen\alpha<|v_{P'}|/2^{Q'}$ that is $sen\alpha<(1/|v_{n'}|)(|v_{P'}|/2^{Q'})<(2P')/2^{Q'}$, we conclude that for sufficiently large $Q$ we can suppose in our case $0<\alpha_{\overline{n},1,3}<\pi/(100Q)$).

At this point we repeat the whole procedure starting from $(h(\overline{n},1,3),f(\overline{n},1,3))$ and $(\overline{n},Q_{\overline{n}}+1)$ instead of $(h(\overline{n},1,4),f(\overline{n},1,4))$ and $(\overline{n}+1,1)$, then we get $(h(\overline{n},1,2),f(\overline{n},1,2))$ with $(\overline{n},Q_{\overline{n}})\le(h(\overline{n},1,2),f(\overline{n},1,2))<(h(\overline{n},1,3),f(\overline{n},1,3))$ (hence again $\overline{n}\le h(\overline{n},1,2)$) such that $\frac{|w^*(\overline{n},1,2)(\overline{x})|}{B(\overline{n},1,2,\overline{n},Q_{\overline{n}})}>\frac{1}{Q^2}\frac{|w^*(\overline{n},1,3)(\overline{x})|}{B(\overline{n},1,3,\overline{n},Q_{\overline{n}})}>EX[2K,E_1(\overline{n},1,3)+E_2(\overline{n},Q_{\overline{n}}+1)-1,Q]$ and with $\vartheta(\overline{n},1,3)+\varphi(\overline{n},1,3,\overline{n},Q_{m,\overline{n}})+\frac{\pi}{2}<\vartheta(\overline{n},1,2)+\varphi(\overline{n},1,2,\overline{n},Q_{m,\overline{n}})<<\vartheta(\overline{n},1,3)+\varphi(\overline{n},1,3,\overline{n},Q_{\overline{n}})+\pi+\alpha_{\overline{n},1,2}$ and again $0<\alpha_{\overline{n},1,2}<\frac{\pi}{100Q}$ (indeed by (6.1) and by (7.1) we have

that $\frac{1}{Q^2}\frac{|w^*(\overline{n},1,3)(\overline{x})|}{B(\overline{n},1,3,\overline{n},Q_{\overline{n}})} = \frac{1}{Q^2}\frac{B(\overline{n},1,3,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1)}{B(\overline{n},1,3,\overline{n},Q_{\overline{n}})}\frac{|w^*(\overline{n},1,3)(\overline{x})|}{B(\overline{n},1,3,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1)} > \frac{B(\overline{n},1,3,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1)}{B(\overline{n},1,3,\overline{n},Q_{\overline{n}})}..EX\left[2K, E_1\left(\overline{n},1,4\right)+E_2\left(\overline{n}+1,1\right)-1,Q\right] = \frac{EX[2K,E_1(\overline{n},1,3)+E_2(\overline{n},Q_{\overline{n}}+1),Q]}{EX[2K,E_1(\overline{n},1,3)+E_2(\overline{n},Q_{\overline{n}}),Q]}.EX[2K, E_1\left(\overline{n},1,4\right) + E_2\left(\overline{n}+1,1\right) - 1,Q] > EX\left[2K, E_1\left(\overline{n},1,3\right)+E_2\left(\overline{n},Q_{\overline{n}}+1\right)-1,Q\right])$. Since $(h(\overline{n}, 1,3), f\left(\overline{n},1,3\right)) < \left(h\left(\overline{n},1,4\right), f\left(\overline{n},1,4\right)\right)$ by the last part of (A) of Construction $C$ and by (iii) of Notations we have that $\varphi\left(\overline{n},1,3,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1\right) = \varphi\left(\overline{n},1,4,\overline{n},Q_{\overline{n}}+1\right) + \gamma_{\overline{n},1,3}$ with $\gamma_{\overline{n},1,3} = \frac{\pi}{20}\sum_{j=1}^{\overline{n}}\left(Q_{,j}+1\right)(1/(\sum_{j=1}^{h(\overline{n},1,3)-1}\left(Q_j+1\right)+f\left(\overline{n},1,3\right)) - 1/(\sum_{j=1}^{h(\overline{n},1,4)-1}\left(Q_j+1\right)+f(\overline{n},1,4))) > \frac{\pi}{10Q}$, hence, by (7.2), $\vartheta\left(\overline{n},1,4\right)+\frac{\pi}{2}-\gamma_{\overline{n},1,3} < \vartheta\left(\overline{n},1,3\right) < \vartheta\left(\overline{n},1,4\right)+\pi+\alpha_{\overline{n},1,3}-\gamma_{\overline{n},1,3}$; analogously $\varphi\left(\overline{n},1,2,\overline{n},Q_{\overline{n}}\right) = \varphi(\overline{n},1,3,\overline{n},Q_{\overline{n}}) + \gamma_{\overline{n},1,2}$ with $\gamma_{\overline{n},1,2} > \frac{\pi}{10Q}$, hence $\vartheta\left(\overline{n},1,3\right)+\frac{\pi}{2}-\gamma_{\overline{n},1,2} < \vartheta\left(\overline{n},1,2\right) < \vartheta\left(\overline{n},1,3\right)+\pi+\alpha_{\overline{n},1,2}-\gamma_{\overline{n},1,2}$. Finally we repeat the whole procedure starting from $\left(h\left(\overline{n},1,2\right), f\left(\overline{n},1,2\right)\right)$ and $\left(\overline{n},Q_{\overline{n}}\right)$ instead of $\left(h\left(\overline{n},1,3\right), f\left(\overline{n},1,3\right)\right)$ and $\left(\overline{n},Q_{\overline{n}}+1\right)$, then we get $\left(h\left(\overline{n},1,1\right), f\left(\overline{n},1,1\right)\right)$ with $\left(\overline{n},Q_{\overline{n}}-1\right) \leq \left(h\left(\overline{n},1,1\right), f\left(\overline{n},1,1\right)\right) < (h(\overline{n},1, 2), f\left(\overline{n},1,2\right))$ (hence again $\overline{n} \leq h\left(\overline{n},1,1\right)$) such that $\frac{|w^*(\overline{n},1,1)(\overline{x})|}{B(\overline{n},1,1,\overline{n},Q_{\overline{n}}-1)} > \frac{1}{Q^2}\frac{|w^*(\overline{n},1,2)(\overline{x})|}{B(\overline{n},1,2,\overline{n},Q_{\overline{n}}-1)} > EX\left[2K, E_1\left(\overline{n},1,2\right)+E_2\left(\overline{n},Q_{\overline{n}}\right)-1,Q\right]$ and with $\vartheta\left(\overline{n},1,2\right)+\frac{\pi}{2}-\gamma_{\overline{n},1,1} < \vartheta\left(\overline{n},1,1\right) < \vartheta\left(\overline{n},1,2\right)+\pi+\alpha_{\overline{n},1,1}-\gamma_{\overline{n},1,1}$; then (6.1) and (6.2) have been been proved.

So proceeding we have that there exists also a strictly increasing sequence $((((h\left(n,k,i\right), f\left(n,k,i\right)))_{i=1}^{4})_{k=1}^{Q_n+1})_{n=1}^{\overline{n}-1}$ with the properties of (3.2), moreover, for each n with $1 \leq n \leq \overline{n}-1$ with the following PROPERTIES:

Let us set , for $1 \leq k \leq Q_n+1$ and $1 \leq i \leq 4$, moreover for $1 \leq n \leq \overline{n}-2$,$N\left(n,k,i\right) = \sum_{j=n+1}^{\overline{n}-1} 4\left(Q_j+1\right)+4\left(Q_n-k+1\right)+(5-i)$, while$N\left(\overline{n}-1,k,i\right) = 4\left(Q_{\overline{n}-1}-k+1\right)+(5-i)$, for$1 \leq k \leq Q_{\overline{n}-1}+1$ and $1 \leq i \leq 4$ (hence $N\left(\overline{n}-1,Q_{\overline{n}-1}+1,i\right) = 5-i$ for $1 \leq i \leq 3$ and $N\left(\overline{n}-1,Q_{\overline{n}-1}+1,4\right) = 1$);

Then we have that:(i) for $1 \leq k \leq Q_n+1$ and $1 \leq i \leq 3$, $(\overline{n},Q_{\overline{n}}-1-N\left(n,k,i\right)) \leq (h\left(n,k,i\right), f\left(n,k,i\right)) < \left(h\left(n,k,i+1\right), f\left(n,k,i+1\right)\right)$, $\left|w^*\left(n,k,i\right)\left(\overline{x}\right)\right| / B(n,k,i,\overline{n},Q_{\overline{n}}-1-N\left(n,k,i\right)) > EX[2K, E_1(n, k,i+1)+E_2\left(\overline{n},Q_{\overline{n}}-N\left(n,k,i\right)\right)-1,Q]$, $\theta\left(n,k,i+1\right)+\frac{\pi}{2}-\gamma_{n,k,i} < \vartheta\left(n,k,i\right) < \vartheta\left(n,k,i+1\right)+\pi+\alpha_{n,k,i}-\gamma_{n,k,i}$; (ii) for $1 \leq k \leq Q_n$,

$(\overline{n}, Q_{\overline{n}} - 1 - N(n,k,4)) \leq (h(n,k,4), f(n,k,4)) < (h(n,k+1,1), f(n,k+1,1))$ and $|w^*(n,k,4)(\overline{x})| / B(n,k,4,\overline{n}, Q_{\overline{n}} - 1 - N(n,k,4)) > EX[2K, E_1(n,k+1,1) + E_2(\overline{n}, Q_{\overline{n}} - N(n,k,4)) - 1, Q]$;

(iii) for $1 \leq n \leq \overline{n} - 2$, $(\overline{n}, Q_{\overline{n}} - 1 - N(n, Q_n + 1, 4)) \leq (h(n, Q_n + 1, 4), f(n, Q_n + 1, 4)) < (h(n+1,1,1), f(n+1,1,1))$ and $|w^*(n, Q_n + 1, 4)(\overline{x})| / B(n, Q_n + 1, 4, \overline{n}, Q_{\overline{n}} - 1 - N(n, Q_n + 1, 4)) > EX[2K, E_1(n+1,1,1) + E_2(\overline{n}, Q_{\overline{n}} - N(n, Q_n + 1, 4)) - 1, Q]$;

(iv) $(\overline{n}, Q_{\overline{n}} - 1 - N(\overline{n} - 1, Q_{\overline{n}-1} + 1, 4)) = (\overline{n}, Q_{\overline{n}} - 2) \leq (h(\overline{n} - 1, Q_{\overline{n}-1} + 1, 4), f(\overline{n} - 1, Q_{\overline{n}-1} + 1, 4)) < (h(\overline{n}, 1, 1), f(\overline{n}, 1, 1))$ with $|w^*(\overline{n}-1, Q_{\overline{n}-1}+1, 4)(\overline{x})| / B(\overline{n}-1, Q_{\overline{n}-1}+1, 4, \overline{n}, Q_{\overline{n}}-2) > EX[2K, E_1(\overline{n}, 1, 1) + E_2(\overline{n}, Q_{\overline{n}} - 1) - 1, Q]$;

(v) $\overline{n} \leq h(n,k,i)$ for $1 \leq n \leq \overline{n} - 1$, $1 \leq k \leq Q_n + 1$ and $1 \leq i \leq 4$.

Indeed by means of the same procedure there exists $(h(\overline{n}-1, Q_{\overline{n}-1}+1, 4)), f(\overline{n} - 1, Q_{\overline{n}-1} + 1, 4))$ with $(\overline{n}, Q_{\overline{n}} - 2) \leq (h(\overline{n} - 1, Q_{\overline{n}-1} + 1, 4), f(\overline{n} - 1, Q_{\overline{n}-1} + 1, 4)) < (h(\overline{n}, 1, 1), f(\overline{n}, 1, 1))$ (hence always $\overline{n} \leq h(\overline{n}-1, Q_{\overline{n}-1}+1, 4)$) with $\frac{|w^*(\overline{n}-1, Q_{\overline{n}-1}+1, 4)(\overline{x})|}{B(\overline{n}-1, Q_{\overline{n}-1}+1, 4, \overline{n}, Q_{\overline{n}}-2)} > \frac{1}{Q^2} \frac{|w^*(\overline{n}, 1, 1)(\overline{x})|}{B(\overline{n}, 1, 1, \overline{n}, Q_{\overline{n}}-2)} > EX[2K, E_1(\overline{n}, 1, 1) + E_2(\overline{n}, Q_{\overline{n}} - 1) - 1, Q]$ and with $\vartheta(\overline{n}, 1, 1) + \frac{\pi}{2} - \gamma_{\overline{n}-1, Q_{\overline{n}-1}+1, 4} < \vartheta(\overline{n}-1, Q_{\overline{n}-1}+1, 4) < \vartheta(\overline{n}, 1, 1) + \pi + \alpha_{\overline{n}-1, Q_{\overline{n}-1}+1, 4} - \gamma_{\overline{n}-1, Q_{\overline{n}-1}+1, 4}$; so proceeding there exists also $((h(\overline{n} - 1, Q_{\overline{n}-1} + 1, i), f(\overline{n} - 1, Q_{\overline{n}-1} + 1, i)))_{i=1}^{3}$ so that, for $1 \leq i \leq 3$, $(\overline{n}, Q_{\overline{n}} - 1 - N(\overline{n} - 1, Q_{\overline{n}-1} + 1, i)) = (\overline{n}, Q_{\overline{n}} - 1 - (5 - i)) \leq (h(\overline{n} - 1, Q_{\overline{n}-1} + t1, i), f(\overline{n} - 1, Q_{\overline{n}-1} + 1, i))$ (hence always $\overline{n} \leq h(\overline{n} - 1, Q_{\overline{n}-1} + 1, i)) < (h(\overline{n} - 1, Q_{\overline{n}-1} + 1, i + 1), f(\overline{n} - 1, Q_{\overline{n}-1} + 1, i + 1))$ and $\frac{|w^*(\overline{n}-1, Q_{\overline{n}-1}+1, i)(\overline{x})|}{B(\overline{n}-1, Q_{\overline{n}-1}+1, i, \overline{n}, Q_{\overline{n}}-1-(5-i))} > \frac{1}{Q^2} \frac{|w^*(\overline{n}-1, Q_{\overline{n}-1}+1, i+1)(\overline{x})|}{B(\overline{n}-1, Q_{\overline{n}-1}+1, i+1, \overline{n}, Q_{\overline{n}}-1-(5-i))} > EX[2K, E_1(\overline{n}-1, Q_{\overline{n}-1}+1, i+1) + E_2(\overline{n}, Q_{\overline{n}} - (5-i)) - 1, Q]$, moreover $\vartheta(\overline{n}-1, Q_{\overline{n}-1}+1, i+1) + \frac{\pi}{2} - \gamma_{\overline{n}-1, Q_{\overline{n}-1}+1, i} < \vartheta(\overline{n}-1, Q_{\overline{n}-1}+1, i) < \vartheta(\overline{n} - 1, Q_{\overline{n}-1} + 1, i + 1) + \pi + \alpha_{\overline{n}-1, Q_{\overline{n}-1}+1, i} - \gamma_{\overline{n}-1, Q_{\overline{n}-1}+1, i}$. Analogously we get $(((h(\overline{n} - 1, k, i), f(\overline{n} - 1, k, i)))_{i=1}^{4})_{k=1}^{Q_{\overline{n}-1}}$ with, for each k with $1 \leq k \leq Q_{\overline{n}-1}$, $(\overline{n}, Q_{\overline{n}} - 1 - N(\overline{n} - 1, k, 4)) = (\overline{n}, Q_{\overline{n}} - 1 - 4(Q_{\overline{n}-1} - k + 1) - 1) \leq (h(\overline{n} - 1, k, 4), f(\overline{n} - 1, k, 4)) < (h(\overline{n} - 1, k + 1, 1), f(\overline{n} - 1, k + 1, 1))$ and $\frac{|w^*(\overline{n}-1, k, 4)(\overline{x})|}{B(\overline{n}-1, k, 4, \overline{n}, Q_{\overline{n}}-1-4(Q_{\overline{n}-1}-k+1)-1)} > EX[2K, E_1(\overline{n}-1, k+1, 1) + E_2(\overline{n}, Q_{\overline{n}} - 4(Q_{\overline{n}-1} - k + 1) - 1) - 1, Q]$ while, for each i with $1 \leq i \leq 3$, $(\overline{n}, Q_{\overline{n}} - 1 - N(\overline{n} - 1, k, i)) =$

$(\overline{n}, Q_{\overline{n}} - 1 - 4(Q_{\overline{n}-1} - k + 1) - (5 - i)) \leq (h(\overline{n} - 1, k, i), f(\overline{n} - 1, k, i)) < (h(\overline{n}-1, k, i+1), f(\overline{n}-1, k, i+1))$ (hence always $\overline{n} \leq h(\overline{n}-1, k, i+1)$for $1 \leq i \leq 4$) and $\frac{|w^*(\overline{n}-1,k,i)(\overline{x})|}{B(\overline{n}-1,k,i,\overline{n},Q_{\overline{n}}-1-4(Q_{\overline{n}-1}-k+1)-(5-i))} > EX[2K, E_1(\overline{n}-1, k, i+1) + E_2(\overline{n}, Q_{\overline{n}} - 4(Q_{\overline{n}-1} - k) - 9 + i) - 1, Q]$ (since $-4(Q_{\overline{n}-1} - k + 1) - (5 - i) = -4(Q_{\overline{n}-1} - k) - 9 + i$); now the procedure to complete the proof of Properties is clear.

At this point we can write in (2), by means of (ii) of Notations,

$$\overline{u} = \sum_{n=1}^{\overline{n}-1}(\overline{a}_{n,1}u_n + \sum_{k=1}^{Q_n}\overline{a}_{n,k+1}e_{n,k}) + \overline{a}_{\overline{n},1}u_{\overline{n}} = \sum_{n=1}^{\overline{n}-1}\sum_{k=1}^{Q_n+1}\overline{a}_{n,k}z_{n,k} \quad (8)$$

$+\overline{a}_{\overline{n},1}u_{\overline{n}}$ with $\overline{a}_{n,k+1} = 0$ for $1 \leq k \leq Q_n$ and $1 \leq n \leq \overline{n} - 1$,

while $\overline{a}_{n,1} = \overline{a}_n$ for $1 \leq n \leq \overline{n}$.

Like theorem 2 our aim now is to approximate the addenda of (8) and, since the numbers $\overline{a}_{n,k}$ are in the complex plane, this approximation bases itself on the procedure of (4). Now the reason of the presence of the angles $\varphi_{n,k,r,s}$ in (A) of Construction $C$ appears: since without these angles (that is if $\varphi_{n,k,r,s} = 0$) we could have, for instance in (7.2), $\theta(\overline{n}, 1, 3) = \theta(\overline{n}, 1, 4)+\pi$ (which is exactly (14.1) of theorem 4 of subsection 2.1 of [2], since the condition becomes $\theta(\overline{n}, 1, 4)+\frac{\pi}{2} < \vartheta(\overline{n}, 1, 3) < \vartheta(\overline{n}, 1, 4) + \pi + \alpha_{\overline{n},1,3}$), but in this case the procedure of (4) could not work. Therefore, by means of the same procedure of the proof of (17.1) of theorem 4 of subsection 2.1 of [2], we affirm that we can determine numbers as in the thesis of proposition, such that (3.2) is satisfied, moreoverso that the following analogous relation of (17.3) of theorem 2 holds:

$$\left\| \sum_{i=1}^{4} \overline{b}(\overline{n}, 1, i) w^*_{h(\overline{n},1,i),f(\overline{n},1,i)}(\overline{x}) \overline{w}_{h(\overline{n},1,i),f(\overline{n},1,i)} - \overline{a}_{\overline{n},1}u_{\overline{n}} \right\| < \frac{1}{2^{(M'+1)Q}}.$$

Indeed, analogously to (17.1), (17.2) and (17.3) of theorem 4 of subsection 2.1 of [2], this inequalitybases itself on the equality

$$\sum_{i=1}^{4} \overline{b}(\overline{n}, 1, i) w^*_{h(\overline{n},1,i),f(\overline{n},1,i)}(\overline{x}) \frac{1}{A_{h(\overline{n},1,i),f(\overline{n},1,i),\overline{n},1}} = \overline{a}_{\overline{n},1};$$

that is, by (A) of Construction $C$ and by (i) of Notations,

$$\sum_{i=1}^{4} \overline{b}(\overline{n},1,i) \left| w^*_{h(\overline{n},1,i),f(\overline{n},1,i)}(\overline{x}) \right| \frac{e^{i(\theta_{h(\overline{n},1,i),f(\overline{n},1,i)}+\varphi_{h(\overline{n},1,i),f(\overline{n},1,i),\overline{n},1})}}{B_{h(\overline{n},1,i),f(\overline{n},1,i),\overline{n},1}} = \overline{a}_{\overline{n},1}. \tag{9}$$

At this point we notice that, in order to use the procedure of (4) in (9), we need that $(\vartheta(\overline{n},1,i)+\varphi(\overline{n},1,i,\overline{n},1))_{i=1}^4$ verify the hypothesis of (4), while by (6.2) we only know that $(\vartheta(\overline{n},1,i))_{i=1}^4$ verify the hypothesis of (4), precisely we know that (see the last part of (6.2)), for each i with $1 \leq i \leq 3$, $\theta(\overline{n},1,i+1)+\frac{\pi}{2}-\gamma_{\overline{n},1,i} < \theta(\overline{n},1,i) < \theta(\overline{n},1,i+1)+\pi+\alpha_{\overline{n},1,i}-\gamma_{\overline{n},1,i}$ where $0 < \alpha_{\overline{n},1,i} < \frac{\pi}{100Q}$ and $\gamma_{\overline{n},1,i} = \alpha\sum_{j=1}^{\overline{n}}(Q_j+1)$ with $\alpha = \frac{\pi}{20}(\frac{1}{\sum_{j=1}^{h(\overline{n},1,i)-1}(Q_j+1)+f(\overline{n},1,i)} - \frac{1}{\sum_{j=1}^{h(\overline{n},1,i+1)-1}(Q_j+1+f(\overline{n},1,i+1)})$; therefore wehave to check that also $(\vartheta(\overline{n},1,i)+\varphi(\overline{n},1,i,\overline{n},1))_{i=1}^4$ verify the hypothesis of (4). Indeed we have that, setting by above $\beta_{\overline{n},1,i} = \varphi(\overline{n},1,i,\overline{n},1) - \varphi(\overline{n},1,i+1,\overline{n},1) = \alpha(\sum_{j=1}^{\overline{n}-1}(Q_j+1)+1)$, then $\vartheta(\overline{n},1,i+1)+\varphi(\overline{n},1,i+1,\overline{n},1)+\frac{\pi}{2}-\gamma_{\overline{n},1,i} < \vartheta(\overline{n},1,i+1)+\varphi(\overline{n},1,i+1,\overline{n},1)+\frac{\pi}{2}-\gamma_{\overline{n},1,i}+\beta_{\overline{n},1,i} = \theta(\overline{n},1,i+1)+\varphi(\overline{n},1,i,\overline{n},1)+\frac{\pi}{2}-\gamma_{\overline{n},1,i} < \theta(\overline{n},1,i)+\varphi(\overline{n},1,i,\overline{n},1) < \theta(\overline{n},1,i+1)+\varphi(\overline{n},1,i,\overline{n},1)+\pi+\alpha_{\overline{n},1,i}-\gamma_{\overline{n},1,i} = \theta(\overline{n},1,i+1)+\varphi(\overline{n},1,i+1,\overline{n},1)+\pi+\alpha_{\overline{n},1,i}-\gamma_{\overline{n},1,i}+\beta_{\overline{n},1,i} < \theta(\overline{n},1,i+1)+\varphi(\overline{n},1,i+1,\overline{n},1)+\pi+\alpha_{\overline{n},1,i}-\frac{1}{2}\gamma_{\overline{n},1,i}$ (since $\beta_{\overline{n},1,i} = \alpha(\sum_{j=1}^{\overline{n}-1}(Q_j+1)+1) < \frac{1}{2}\alpha\sum_{j=1}^{\overline{n}}(Q_j+1) = \frac{1}{2}\gamma_{\overline{n},1,i}$ by the definitions of Construction $C$), that is $\theta(\overline{n},1,i+1)+\varphi(\overline{n},1,i+1,\overline{n},1)+\frac{\pi}{2}-\gamma_{\overline{n},1,i} < \theta(\overline{n},1,i)+\varphi(\overline{n},1,i,\overline{n},1) < \theta(\overline{n},1,i+1)+\varphi(\overline{n},1,i+1,\overline{n},1)+\pi+\alpha_{\overline{n},1,i}-\frac{1}{2}\gamma_{\overline{n},1,i}$; then it is possible to check that the procedure of the same proof of (4) continues to work (that is the reason is that, by the definitions of Construction $C$, $\sum_{j=1}^{\overline{n}-1}(Q_j+1)+1$ is negligible if compared with $\sum_{j=1}^{\overline{n}}(Q_j+1)$). Therefore it follows that the equality of (9) is possible.

However we have also to notice that, if $Q$ is very large, these angles $\gamma_{\overline{n},1,i}$ could be very little (since we know by the last part of (A) of Construction $C$ that $\frac{\pi}{20Q} < \gamma_{\overline{n},1,i} < \frac{\pi}{10}$), which is crucial if in the second part of (7.2) we would have $\theta_{h(\overline{n},1,3),\, f(\overline{n},1,3)} + \varphi_{h(\overline{n},1,3),\, f(\overline{n},1,3),\overline{n},Q_{\overline{n}}+1} =$

$\theta_{h(\overline{n},1,4),\, f(\overline{n},1,4)} + \varphi_{h(\overline{n},1,4),\, f(\overline{n},1,4),\overline{n},Q_{\overline{n}}+1} + \pi$, hence $\theta_{h(\overline{n},1,3),\, f(\overline{n},1,3)} = \theta_{h(\overline{n},1,4),\, f(\overline{n},1,4)} + \gamma_{\overline{n},1,3} + \pi$, indeed this fact would imply for the $\overline{b}(\overline{n},1,j)\frac{|w^*_{h(\overline{n},1,j),f(\overline{n},1,j)}(\overline{x})|}{B_{h(\overline{n},1,j),f(\overline{n},1,j),\overline{n},1}}$ of (9) to be very large, which seems to be at odds with (3.3) where we need for the numbers $\overline{b}(\overline{n},1,j)$ to be very little. But this fact is not a difficulty because, as we can see in Properties, it is only sufficient to ask to the integer $N$ (which appears in (A) of Construction $C$) to be sufficiently large; indeed if $N$ increases also $|w^*_{h(\overline{n},1,j),f(\overline{n},1,j)}(\overline{x})|/B_{h(\overline{n},1,j),f(\overline{n},1,j),\overline{n},1}$ increases and we again can get $\overline{b}(\overline{n},1,j)$ small.(hence $N$ depends on $M'$ and $Q$) and hence it depends also on $P$ (see Construction $C$)).

Analogously we can proceed to get the relation which corresponds to (18.3) of theorem 4 of subsection 2.1 of [2], which now will have the following form, for $1 \leq n \leq \overline{n}-1$ : for $2 \leq k \leq Q_n+1$ it will be $|||[(\sum_{j=k+1}^{Q_n+1}\sum_{i=1}^{4}\overline{b}(n,j,i)\frac{w^*_{h(n,j,i),f(n,j,i)}(\overline{x})}{A_{h(n,j,i),f(n,j,i),n,k}} + \sum_{l=n+1}^{\overline{n}-1}\sum_{j=1}^{Q_l+1}\sum_{i=1}^{4}\overline{b}(l,j,i)\frac{w^*_{h(l,j,i),f(l,j,i)}(\overline{x})}{A_{h(l,j,i),f(l,j,i),n,k}} + \sum_{i=1}^{4}\overline{b}(\overline{n},1,i).\frac{w^*_{h(\overline{n},1,i),f(\overline{n},1,i)}(\overline{x})}{A_{h(\overline{n},1,i),f(\overline{n},1,i),n,k}})e_{n,k-1} + \sum_{i=1}^{4}\overline{b}(n,k,i)w^*_{h(n,k,i),f(n,k,i)}(\overline{x})..\overline{w}_{h(n,k,i),f(n,k,i)}]-\overline{a}_{n,k}e_{n,k-1}||<\frac{1}{2^{(M+1)Q}}$ while, for k=1, $|||[(\sum_{j=2}^{Q_n+1}\sum_{i=1}^{4}\overline{b}(n,j,i)\frac{w^*_{h(n,j,i),f(n,j,i)}(\overline{x})}{A_{h(n,j,i)e,f(n,j,i),n,1}} + \sum_{l=n+1}^{\overline{n}-1}\sum_{j=1}^{Q_l+1}\sum_{i=1}^{4}\overline{b}(l,j,i)\frac{w^*_{h(l,j,i),f(l,j,i)}(\overline{x})}{A_{h(l,j,i),f(l,j,i),n,1}} + \sum_{i=1}^{4}\overline{b}(\overline{n},1,i)\frac{w^*_{h(\overline{n},1,i),f(\overline{n},1,i)}(\overline{x})}{A_{h(\overline{n},1,i),f(\overline{n},1,i),n,1}})u_n + \sum_{i=1}^{4}\overline{b}(n,1,i)w^*_{h(n,1,i),f(n,1,i)}(\overline{x}).\overline{w}_{h(n,1,i),f(n,1,i)}]-\overline{a}_{n,1}u_n|| < \frac{1}{2^{(M+1)Q}}$. Hence it is possible to verify also (3.1); which completes the proof of theorem 3. ■

OBSERVATION 1. Therefore whereas in the real case, for the construction of the approximation $\overline{w} = \sum_{n=1}^{\overline{n}}\overline{b}_n w_{f(n)}$ of the element $\overline{u} = \sum_{n=1}^{\overline{n}}\overline{a}_n u_n$, at each step we consumed only one element $w_{f(n)}$ (see Observation 1 of subsection 2.1), now at each step we need to have at disposal at least four elements $w_{f(n)}$ (even if actually we will use only two of them).

Obviously our choice of the large numbers $H_n$ is not necessary, smaller numbers would be also sufficient. The only reason has been of convenience for the applications, indeed by (3.2) of previous theorem

we used only the elements of $((w_{n,k},w^*_{n,k})_{k=1}^{H_n+1})_{n=\overline{n}}^{P'}$ instead of the whole $((w_{n,k},w^*_{n,k})_{k=1}^{H_n+1})_{n=1}^{P'}$ (see the end of Observation 1 of subsection 2.1).

Remark 4 *(*COMPLEX MODIFIED GENERATING BIORTHOGONAL SYSTEM (CMGBS)*)*
*In theorem 3 we can replace* $(w_n,w^*_n)_{n=1}^{P}$ *by means of* $(v_n,v^*_n)_{n=1}^{P}$ *where, for each* $n$ *with* $1 \leq n \leq P/5$ *(we can suppose* $P$ *multiple of* 5*),*

$$v_{5n-4} = (-w_{5n-4}/D) + w_{5n-3} + e^{i\frac{\pi}{2}} w_{5n-2} + e^{i\pi} w_{5n-1} + e^{i\frac{3\pi}{2}} w_{5n},$$

$$v^*_{5n-4} = (-Dw^*_{5n-4}) + w^*_{5n-3} + w^*_{5n-2} + w^*_{5n-1} + w^*_{5n}$$

*(indeed* $v^*_{5n-4}(v_{5n-4}) = (+1) + (1 + e^{i\frac{\pi}{2}} + e^{i\pi} + e^{i\frac{3\pi}{2}}) = 1$*),*

$$v_{5n-3} = w_{5n-3} + w_{5n-4}/D,\ v^*_{5n-3} = w^*_{5n-3} - v^*_{5n-4}$$

$$= Dw^*_{5n-4} - (w^*_{5n-2} + w^*_{5n-1} + w^*_{5n}),$$

$$v_{5n-2} = w_{5n-2} + w_{5n-4}/D,\ v^*_{5n-2} = w^*_{5n-2} - e^{i\frac{\pi}{2}} v^*_{5n-4} =$$

$$e^{i\frac{\pi}{2}} Dw^*_{5n-4} + (1 - e^{i\frac{\pi}{2}}) w^*_{5n-2} - e^{i\frac{\pi}{2}} (w^*_{5n-3} + w^*_{5n-1} + w^*_{5n}),$$

$$v_{5n-1} = w_{5n-1} + w_{5n-4}/D,\ v^*_{5n-1} = w^*_{5n-1} - e^{i\pi} v^*_{5n-4} =$$

$$e^{i\frac{3\pi}{2}} Dw^*_{5n-4} + (1 - e^{i\pi}) w^*_{5n-1} - e^{i\pi} (w^*_{5n-3} + w^*_{5n-2} + w^*_{5n}),$$

$$v_{5n} = w_{5n} + w_{5n-4}/D,\ v^*_{5n} = w^*_{5n} - e^{i\frac{3\pi}{2}} v^*_{5n-4} =$$

$$e^{i\frac{3\pi}{2}} Dw^*_{5n-4} + (1 - e^{i\frac{3\pi}{2}}) w^*_{5n} - e^{i\frac{3\pi}{2}} (w^*_{5n-3} + w^*_{5n-2} + w^*_{5n-1}).$$

*where* $D$ *is an integer* $\geq 2^{\sum_{n=1}^{P} \|w^*_n\|}$.

*Then the whole statement of theorem 3 continues to hold; we have only to read* $(v_n,v^*_n)_{n=1}^{P}$ *instead of* $(w_n,w^*_n)_{n=1}^{P}$.

OBSERVATION 2. Analogously to the Observation 2 of subsection 2.1, suppose that

$$(_{5n-i})_{i=0}^{4} \subset ((((h(n,k,i),\, f(n,k,i)))_{i=1}^{4})_{k=1}^{H_n+1})_{n=1}^{\overline{n}-1} \cup ((h(\overline{n},1,i),\, f(\overline{n},1,i)))_{i=1}^{4}$$

of thesis of previous theorem, then $|w^*_{5n-4}(\overline{x})|$ is much larger than $\sum_{i=0}^{3}|w^*_{5n-i}(\overline{x})|$ and $D$ is much larger than $|w^*_{5n-4}(\overline{x})|$; therefore we can approximate $(v^*_{5n-i}(\overline{x})v_{5n-i})_{i=0}^{3}$ by means of

$$(Dw^*_{5n-4}(\overline{x})w_{5n-3}, e^{i\frac{\pi}{2}}Dw^*_{5n-4}(\overline{x})w_{5n-2},$$

$$e^{i\pi}Dw^*_{5n-2}(\overline{x})w_{5n-1}, e^{i\frac{3\pi}{2}}Dw^*_{5n-4}(\overline{x})w_{5n});$$

that is we have the same coefficient but with four possibilities for the angles, which is what we need.

## 3. On the existence of the UCP-basis also in the complex case

### *3.1 The direct extension to the complex field*

OBSERVATION 1. On the Walsh matrix in the complex field.

Let $(o_n)_{n=1}^{2^S}$ be the natural basis of $E = l_\infty^{2^S}$ with $(o_n, o_n^*)_{n=1}^{2^S}$ biorthogonal. Let $(\widehat{o}_n, \widehat{o}_n^*)_{n=1}^{2^S}$ be the biorthogonal system derived from $(o_n, o_n^*)_{n=1}^{2^S}$ by means of the matrix of Walsh.

Not all the properties of the Walsh matrix keep exactly in the complex field. For instance it is obvious, that $\widehat{o}_1 \cup (\widehat{o}_{2^{m-1}+1})_{m=2}^{S}$ is $1-$equivalent to the natural basis of $l_1^S$. But this fact does not hold in the complex case; indeed if $(e'_1, e'_2)$ is the natural basis of $l_\infty^2$, the application of the Walsh matrix gives $(e_1, e_2)$, with $e_1 = e'_1 + e'_2$ and $e_2 = e'_1 - e'_2$ and in the real case $(e_1, e_2)$ is the natural basis of $l_1^2$; while in the complex case we have for instance that

$$||e_1 + e^{i\frac{\pi}{2}}e_2|| = ||(e'_1 + e'_2) + e^{i\frac{\pi}{2}}(e'_1 - e'_2)|| = \max(|1 + e^{i\frac{\pi}{2}}|, |1 - e^{i\frac{\pi}{2}}|) = \sqrt{2}.$$

Obviously by means of little generalizations of the Walsh matrix we can always have sequences $(1+\varepsilon)-$equivalent to the natural basis of $l_1^N$ for each positive integer $N$ and for any $\varepsilon > 0$. For instance if $(o_n)_{n=1}^{N^{N+1}}$ is the natural basis of $l_\infty^{N^{N+1}}$ in the complex field, setting

$$e_1 = \sum_{k=1}^{N^N} o_{1,k} \text{ with } o_{1,k} = \sum_{l=(k-1)N+1}^{kN} e^{i\frac{l-(k-1)N}{N}2\pi}o_l \text{ for } 1 \le k \le N^N$$

(hence

$$o_{1,1} = \sum_{l=1}^{N} e^{i((\frac{l}{N})2\pi)} o_l, .., o_{1,N^N} = \sum_{l=(N^N-1)N+1}^{N^N} e^{i((\frac{l-(N^N-1)N}{N})2\pi)} o_l),$$

$$e_2 = \sum_{k=1}^{N^{N-1}} o_{2,k} \text{ with } o_{2,k} = \sum_{l=(k-1)N+1}^{kN} e^{i\frac{l-(k-1)N}{N}2\pi} o_{1,l} \text{ for } 1 \leq k \leq N^{N-1}$$

and so on till

$$e_N = \sum_{k=1}^{N} o_{N,k} \text{ with } o_{N,k} = \sum_{l=(k-1)N+1}^{kN} e^{i\frac{l-(k-1)N}{N}2\pi} o_{N-1,l} \text{ for } 1 \leq k \leq N;$$

we immediately have that, for any $(a_n)_{n=1}^N$ of complex numbers,

$$\left| \left\| \sum_{n=1}^{N} a_n e_n \right\| - \sum_{n=1}^{N} |a_n| \right| \leq \varepsilon(N) \sum_{n=1}^{N} |a_n| \text{ for } \varepsilon(N) = \left| 1 - e^{i\frac{2\pi}{N}} \right|$$
$$= \sqrt{2}\sqrt{1 - \cos\frac{2\pi}{N}},$$

that is $(e_n)_{n=1}^N$ is $(1+\varepsilon(N))-$equivalent to the natural basis of $l_1^N$ in the complex field.

However, for what concerns the extension of the UCP-basis in the complex field, these generalizations of the Walsh matrix are not necessary.

By means of the same ideas of the generalization to the complex case of the generating biorthogonal systems of section 2, it is possible to generalize to the complex case all the theorems and lemma of sections 3...6 of [2]; in particular we point out that the proofs of sections 6 of [2] work also in the complex case). But only apart from lemma 9 of subsection 2.3 of [2], for which the extension to the complex case is still open. Let us recall this simple lemma.

We say that, given a sequence $(a_k)_{k=1}^P$ of numbers, $(\sum_{k=1}^K a_k)_{K=1}^P$ is $(M,\varepsilon)-$monotone if, for each integers $K$ and $Q$ with

$$1 \leq K \leq Q \leq P, |\sum_{k=1}^{K} a_k| \leq |\sum_{k=1}^{Q} a_k| + M'.\max(|a_k| : 1 \leq k \leq P) + \varepsilon.$$

Lemma 5 *Let $(e'_n)_{n=1}^{2^Q}$ be the natural basis of $l_1^{2^Q}$ and set $e_1 = e'_1$ and $e_n = e'_n - e'_{n-1}$ for $2 \leq n \leq 2^Q$, then for each $(a_n)_{n=1}^{2^Q}$ of numbers there exists a permutation $(\pi(n))_{n=1}^{2^Q}$ of $(n)_{n=1}^{2^Q}$ such that:*

$$(i)\ \left(\left|\sum_{n=1}^{q} a_{\pi(n)}\right|\right)_{q=1}^{2^Q} \text{ is } (1,0)-\text{monotone;}$$

$$(ii)\ \left(\left\|\sum_{n=1}^{q} a_{\pi(n)} e_{\pi(n)}\right\|\right)_{q=1}^{2^Q} \text{ is } (0,0)-\text{monotone.}$$

Therefore, if it would be possible to extend to the complex case the previous lemma, it would automatically follow the extension of the UCP-basis in the complex field; indeed it would be necessary only some obvious modifications in the construction of the UCP-basis in the real field. Moreover also for all the theorems and lemmas of section 5 only reasonable modifications would be necessary.

I only point out that, for instance, in the particular case of $|a_n| = a > 0$ for $1 \leq n \leq 2^Q$, the extension of previous lemma to the complex case is easy.

### *3.2 Passage through the real associated space*

Let $X$ be a complex separable Banach space.

I recall that $(w_n)$ with $(w_n, w_n^*)$ biorthogonal is an $M'-$basis for $X$ if the closure of $span(w_n)$ is $X$ and if, for any $x$ of $X$, the condition $w_n^*(x) = 0$ for every $n$ implies that $x = O$ (the null vector).

Then let $(w_n)$ be any $M'-$basis for $X$ with $(w_n, w_n^*)$ biorthogonal, we pass to another sequence $(u_n)$ with $u_{2n-1} = w_n$ and $u_{2n} = iw_n$ for

each $n$; let us call $X_r$ the closure of $span(u_n)$ in the field of the real numbers.

Then if $x \in X$ there exists $((c_{p,n})_{n=1}^{q(p)})_{p=1}^{\infty}$ of complex numbers, with $c_{p,n} = c'_{p,n} + ic''_{p,n}$ for each $n$ and $p$, such that $||x - \sum_{n=1}^{q(p)} c_{p,n} w_n|| < \frac{1}{p}$ for each $p$; hence we have that $||x - \sum_{n=1}^{q(p)} (c'_{p,n} u_{2n-1} + c''_{p,n} u_{2n})|| < \frac{1}{p}$ for each $p$ hence $X \subseteq X_r$. On the other hand let $y \in X_r$, there exists $((c'_{p,n}, c''_{p,n})_{n=1}^{q(p)})_{p=1}^{\infty}$ of real numbers such that $||y - \sum_{n=1}^{q(p)} (c'_{p,n} u_{2n-1} + c''_{p,n} u_{2n-1})|| = ||y - \sum_{n=1}^{q(p)} (c'_{p,n} + ic''_{p,n}) w_n|| < \frac{1}{p}$ for each $p$ hence $X \supseteq X_r$; that is the two sets $X$ and $X_r$ coincide.

Definition. Let $(u_n)$ be UCP-basis for $X_r$, we say that $(u_n)$ has property P if, for each $x \in X_r$ with $x = \sum_{n=1}^{\infty} a_n u_{\pi(n)}$ for some permutation $(\pi(n))$ of $(n)$ (hence $(a_n)$ is unique), $(\pi(n))_{n=1}^{\infty}$ is always a permutation of the couples $(u_{2n-1}, u_{2n})$ for each $n$, that is these couples are armoured hence there exists another permutation $(\widetilde{\pi}(n))$ of $(n)$ such that $(u_{\pi(2n-1)}, u_{\pi(2n)}) = (u_{2\widetilde{\pi}(n)-1}, u_{2\widetilde{\pi}(n)})$ for each $n$.

Obviously $(u_n)$ is not linearly independent in $X$, however it is easy to recognize that

$$\text{"}(w_n) \text{ is } M'\text{-basis for } X \iff (u_n) \text{ is } M'\text{-basis for } X_r\text{"};$$

$$\text{"}(w_n) \text{ is Schauder basis for } X \iff (u_n) \text{ is Schauder basis for } X_r\text{"};$$

"$(w_n)$ is UCP-basis for $X \iff (u_n)$ is UCP-basis for $X_r$ with property $P$"

(indeed if $(u_n)$ has property $P$, it is also

$$x = \sum_{n=1}^{\infty} a_n u_{\pi(n)} = \sum_{n=1}^{\infty} (a_{2n-1} u_{\pi(2n-1)} + a_{2n} u_{\pi(2n)}) = \sum_{n=1}^{\infty} (a_{2n-1} u_{2\widetilde{\pi}(n)-1}$$

$$+ a_{2n} u_{2\widetilde{\pi}(n)}) = \sum_{n=1}^{\infty} (a_{2n-1} + ia_{2n}) w_{\widetilde{\pi}(n)} = \sum_{n=1}^{\infty} c_n w_{\widetilde{\pi}(n)}$$

with $c_n = a_{2n-1} + ia_{2n}$ for each $n$ hence also $(c_n)$ is unique).

## RIFERIMENTI BIBILIOGRAFICI

[1] ENFLO,P. *A counterexample to the approximation problem in Banach spaces*. Acta Mathematica 130 (1973), 309-317.

[2] TERENZI,P. *Every separable Banach space has a basis with uniformly controlled permutations*. Dissertationes Mathematicae 439 (2006), 1-177.

Matematica Istituto Lombardo (Rend. Scienze) 145, 223-237 (2011)

# SPATIALLY HOMOGENEOUS MAXWELLIAN MOLECULES IN A NEIGHBORHOOD OF THE EQUILIBRIUM

EMANUELE DOLERA (*)

Nota presentata dal m.e. Eugenio Regazzini
(Adunanza del 15 dicembre 2011)

SUNTO. — Questa nota tratta il comportamento per tempi lunghi della soluzione dell'equazione di Boltzmann omogenea per molecole maxwelliane, nel caso che il dato iniziale appartenga ad un opportuno intorno dell'equilibrio. In particolare, questo lavoro contiene una quantificazione del tasso esponenziale di convergenza, ottenuto per mezzo di una deduzione elementare.

***

ABSTRACT. — This note deals with the long-time behavior of the solution to the spatially homogeneous Boltzmann equation for Maxwellian molecules, when the initial datum belongs to a suitable neighborhood of the Maxwellian equilibrium. In particular, it contains a quantification of the rate of exponential convergence, obtained by simple arguments.

## 1. INTRODUCTION AND MAIN RESULT

This note deals with the convergence of the solution of the Boltzmann equation to the Maxwellian equilibrium, as time goes to infinity.

(*) Università di Modena e Reggio Emilia.
E-mail: emanuele.dolera@unimore.it, emanuele.dolera@unipv.it

More specifically, it aims at providing a quick, homogeneous and detailed proof that initial data belonging to a suitable neighborhood of the equilibrium produce solutions that remain in a slightly greater neighborhood, and converge exponentially fast. There is a large number of works about this kind of problems and the results contained in this note have been already formulated, more or less explicitly, in previous studies, where partial proofs have also been provided. On the one hand, a lot of effort has gone into proving that convergence to equilibrium takes place exponentially fast in time, under minimal conditions on the initial datum. See [1, 2, 6, 8, 16] and the references therein. However, the mathematics needed to prove these last statements is generally quite complex. On the other hand, it is desirable to have also simple proofs of the asymptotic behavior even under the restrictive conditions mentioned at the beginning. From an historical point of view, the problem has been pointed out on page 345 of [14]. Its usefulness has recently emerged, for example, in the proof of Theorem 1.2 in [7].

*1.1 The equation*

The equation under study in the present work is the *homogeneous Boltzmann equation for Maxwellian molecules*, which is concerned with a spatially homogeneous dilute gas composed of a very large number of like particles. See [3, 17, 18] for an exhaustive and detailed treatment of the well-known Boltzmann model. The locution ``Maxwellian molecules'' means that each collision is influenced by a repulsive force proportional to $r^{-5}$, $r$ being the distance between two colliding particles, a very particular situation which was studied for the first time in [13]. In case of absence of external forces, the equation reads

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\mathrm{v}, t) = Q_b[f(\cdot, t), f(\cdot, t)](\mathrm{v}) \tag{1}$$

with $(\mathrm{v}, t)$ in $\mathbb{R}^3 \times (0, +\infty)$. A solution of (1), $f(\cdot, t)$, is required to be a probability density function (pdf) in the first variable, at each instant $t$. The *collision operator* $Q_b$ is defined for every pair $(\varphi, \psi)$ of real-valued

functions in $\mathrm{L}^1(\mathbb{R}^3)$ through the relation

$$Q_b[\varphi,\psi](\mathrm{v}) := \int\limits_{\mathbb{R}^3}\int\limits_{S^2} [\varphi(\mathrm{v}_*)\psi(\mathrm{w}_*) \;-\; \varphi(\mathrm{v})\psi(\mathrm{w})] b\left(\frac{\mathrm{w}-\mathrm{v}}{|\mathrm{w}-\mathrm{v}|}\cdot\boldsymbol{\omega}\right) u_{S^2}(\mathrm{d}\boldsymbol{\omega})\mathrm{d}\mathrm{w} \tag{2}$$

where $u_{S^2}$ stands for the uniform probability measure on the unit sphere $S^2$, embedded in $\mathbb{R}^3$. Moreover, the *post-collisional velocities* $\mathrm{v}_*$ and $\mathrm{w}_*$ must obey the conservation of momentum and kinetic energy, that is

$$\mathrm{v}+\mathrm{w} = \mathrm{v}_*+\mathrm{w}_* \qquad \text{and} \qquad |\mathrm{v}|^2+|\mathrm{w}|^2 = |\mathrm{v}_*|^2+|\mathrm{w}_*|^2$$

and, consequently, can be parametrized by unit vectors $\boldsymbol{\omega}$ in $S^2$ according to

$$\begin{array}{rcl} \mathrm{v}_* & = & \mathrm{v} \;+\; [(\mathrm{w}-\mathrm{v})\cdot\boldsymbol{\omega}]\,\boldsymbol{\omega} \\ \mathrm{w}_* & = & \mathrm{w} \;-\; [(\mathrm{w}-\mathrm{v})\cdot\boldsymbol{\omega}]\,\boldsymbol{\omega} \end{array} \tag{3}$$

where $\cdot$ denotes the standard scalar product. The $[0,+\infty)$-valued function $b$ -- the so-called *Maxwellian collision kernel* -- is defined on $(-1,1)$ and carries the information about any single collision at a microscopic level. This function satisfies, for all $x$ in $(-1,1)$, the symmetry condition

$$b(x) = b(\sqrt{1-x^2})\frac{|x|}{\sqrt{1-x^2}} = b(-x) \tag{4}$$

and the so-called *Grad angular cutoff*, here written as

$$\int\limits_0^1 b(x)\mathrm{d}x = 1\;. \tag{5}$$

See Section 3 in Chapter 2A of [18] for further information about collision kernels.

Existence and uniqueness for solutions of (1) are well-understood questions, at least when (4)-(5) hold. More precisely, in [15] it is proved that, given a pdf $f_0$ as initial datum, the resulting Cauchy problem admits a unique solution $f(\cdot,t)$. Another question of some relevance for its mathematical and physical implications is that there exist non trivial stationary solutions of (1), that can be seen as the possible equilibrium

distributions. Within the class of all pdf's on $\mathbb{R}^3$, these stationary solutions are exactly the *Maxwellian pdf's*, i.e.

$$M_{\mathrm{v}_0,\sigma}(\mathrm{v}) := \left(\frac{1}{2\pi\sigma^2}\right)^{3/2} \exp\{-\frac{1}{2\sigma^2}|\mathrm{v}-\mathrm{v}_0|^2\}$$

where $(\mathrm{v}_0, \sigma)$ varies in $\mathbb{R}^3 \times (0, +\infty)$. See comments about Theorem 1.2 in [7]. Relevant properties, from a physical point of view, are collected in Chapter VIII of [17].

*1.2 Approach to equilibrium based on the linearization of the collision operator*

The most important problem connected with the long-time behavior of the solutions of (1) is the quantification of the rate of convergence. From a historical point of view, the first technique introduced to pursue this goal was based on a linearization of the non-linear equation (1) and on the spectral analysis of the resulting linearized collision operator. The pioneering study explaining this line of reasoning is [10], but met with little success. Indeed, it required too restrictive conditions on $f_0$ in order to obtain a quantification of the desired convergence which, in any case, was plainly improvable. This is the main reason for the introduction of alternative techniques. A remarkable exception is the recent work [16], in which the linearization technique has been reappraised and improved to obtain a definitive result on the rapidity of convergence to equilibrium of the solution of the spatially homogeneous Boltzmann equation with *hard potentials*, which, however, does not include the present Maxwellian case.

It is worth providing here a self-contained treatment of the linearization procedure, a subject which is still scattered, sometimes with discordant notation, in different sources. See, for example, [8, 9].

It will be assumed that the initial datum $f_0$ satisfies

$$\int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{v} f_0(\mathrm{v})\mathrm{d}\mathrm{v} = 0 \quad \text{and} \quad \int_{\mathbb{R}^3} |\mathrm{v}|^2 f_0(\mathrm{v})\mathrm{d}\mathrm{v} = 3\,. \tag{6}$$

From conservation of momentum and kinetic energy, namely

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{v} f(\mathrm{v},t)\mathrm{dv} &= \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{v} f_0(\mathrm{v})\mathrm{dv} \\ \int_{\mathbb{R}^3} |\mathrm{v}|^2 f(\mathrm{v},t)\mathrm{dv} &= \int_{\mathbb{R}^3} |\mathrm{v}|^2 f_0(\mathrm{v})\mathrm{dv} \end{aligned}$$

for every $t$ in $[0,+\infty)$, it follows that (6) can be assumed without any loss of generality. Moreover, under (6), the above conservations are preserved in the limit and the relative Maxwellian equilibrium turns out to be $M_{0,1}$, which will be simply indicated with $M$.

A central role will be played throughout this work by the so-called *linearized collision operator* $L_b$ defined by

$$\begin{aligned} L_b[h](\mathrm{v}) \;:=\; & \int_{\mathbb{R}^3}\int_{S^2} M(\mathrm{w})\,[h(\mathrm{v}_*)+h(\mathrm{w}_*)\;-\;h(\mathrm{v})-h(\mathrm{w})]\times \\ & \times\quad b\left(\frac{\mathrm{w}-\mathrm{v}}{|\mathrm{w}-\mathrm{v}|}\cdot\boldsymbol{\omega}\right) u_{S^2}(\mathrm{d}\boldsymbol{\omega})\mathrm{dw}\,. \end{aligned}$$

The introduction of $L_b$ can be justified as follows: After the substitution $f(\mathrm{v},t) = M(\mathrm{v})(1+h(\mathrm{v},t))$, equation (1) changes into a new equation for $h$, namely

$$\frac{\partial}{\partial t}h(\mathrm{v},t) = L_b[h(\cdot,t)](\mathrm{v}) + R_b[h(\cdot,t),h(\cdot,t)](\mathrm{v}) \tag{7}$$

with $R_b$ defined by

$$R_b[\varphi,\psi](\mathrm{v}) := \frac{1}{M(\mathrm{v})}Q_b[M\varphi,M\psi](\mathrm{v})\,. \tag{8}$$

At this stage, the function $h$ can be thought of as a sort of ``remainder'', which becomes smaller and smaller when $t$ increases. Therefore, if the contribution of the quadratic operator $R_b$ in (7) becomes negligible with respect to that given by $L_b$, then the spectral properties of $L_b$ could provide a quantitative information about the rapidity of convergence of $h$ to the null function. This insight, which may lead to the

desired conclusion of quantifying the convergence to equilibrium, actually sums up the very content of this note and will be formalized in a rigorous way in the sequel. Moreover, it is crucial to point out that this strategy works only under some restrictions on $f_0$, to be specified as well. As to the mentioned spectral analysis of $L_b$, it can be a very difficult task if based on the natural domain of $L_b$, namely the space of functions $h : \mathbb{R}^3 \to \mathbb{R}$ which can be written as $\frac{f(\cdot)}{M(\cdot)} - 1$, when $f$ is any pdf on $\mathbb{R}^3$. A remarkable idea in [10] consists in the introduction of the Hilbert space $\mathcal{H} := \mathrm{L}^2(\mathbb{R}^3, M(\mathrm{x})\mathrm{dx})$ as a new domain for $L_b$, a device to makes computations feasible, since there is a Fourier basis for $\mathcal{H}$ that diagonalizes $L_b$. To complete the necessary notation, introduce $(\cdot,\cdot)_*$ and $||\cdot||_*$ to denote the scalar product and the norm of $\mathcal{H}$, respectively, and $\mathcal{N}_\delta := \{h \in \mathcal{H} \mid \ ||h||_* \leq \delta\}$ to indicate the ball of radius $\delta$ centered at the origin. The kernel of $L_b$ coincides with the five-dimensional linear subspace span$\{1, v_1, v_2, v_3, |\mathrm{v}|^2\}$ generated by the *collisional invariants*. $\mathcal{H}_0$ will indicate the orthogonal complement in $\mathcal{H}$ of the kernel of $L_b$. Since

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{v} f(\mathrm{v},t)\mathrm{dv} &= \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{v} M(\mathrm{v})\mathrm{dv} \\ \int_{\mathbb{R}^3} |\mathrm{v}|^2 f(\mathrm{v},t)\mathrm{dv} &= \int_{\mathbb{R}^3} |\mathrm{v}|^2 M(\mathrm{v})\mathrm{dv} \end{aligned}$$

for every $t$ in $[0, +\infty)$, it follows that if $h(\cdot, t)$ belongs to $\mathcal{H}$ then it is in the subspace $\mathcal{H}_0$ for all $t$. On the new domain, the linear operator $L_b$ is self-adjoint and negative with a discrete set of eigenvalues, the least negative of which, $\Lambda_b$, represents the *spectral gap*. A precise analysis is contained in [5], where it is also shown that

$$\Lambda_b = -2 \int_0^1 x^2(1-x^2) b(x) \mathrm{d}x$$

and, for every $\varphi$ in $\mathcal{H}_0$,

$$\big(L_b[\varphi], \varphi\big)_* \leq \Lambda_b \, ||\varphi||_*^2 \ . \tag{9}$$

This spectral gap has been considered as a reference value for the rate of exponential convergence of $f(\cdot,t)$ to $M$ in the original equation, but this claim held out long as an unproved conjecture. The difficult point consists in the fact that the spectral properties of $L_b$, viewed as an operator on $\mathcal{H}$, are not directly connected with the properties of the solution of the non-linear equation (1), where it would be more natural to consider the $\mathrm{L}^1$ distance. In point of fact, a definitive result has been recently obtained in [6], but the proof is quite long and complex. With a view to simplified, but rigorous, treatments of the subject one is led to renounce the pursuit of optimal rates in exchange for significant simplifications of the mathematical proof. The following result just goes in this direction.

Theorem 1.1. *Let* (4)-(5) *be in force and let* $\delta := |\Lambda_b|/16$. *If*

$$\frac{f_0(\cdot) - M(\cdot)}{M(\cdot)} \in \mathcal{N}_\delta \,, \tag{10}$$

*then*

$$\frac{f(\cdot,t) - M(\cdot)}{M(\cdot)} \in \mathcal{N}_{2\delta} \tag{11}$$

*holds true for all times* $t > 0$. *Moreover, under* (10),

$$||\, f(\cdot,t) - M(\cdot)\,||_1 := \int\limits_{\mathbb{R}^3} \big|f(\mathrm{v},t) - M(\mathrm{v})\big|\mathrm{dv} \;\leq\; C_* e^{\frac{1}{2}\Lambda_b t} \tag{12}$$

*is valid with*

$$C_* := \left(\frac{1}{||\, h(\cdot,0)\,||_*} + \frac{2}{\Lambda_b}\right)^{-2} .$$

With reference to the main motivation for the present note explained at the beginning, it is worth indicating how Theorem 1.1 is applied in the proof of Theorem 2.1 of [7]. The problem that one must tackle therein reduces to the case in which $f_0(\mathrm{v}) = \prod_{i=1}^3 g_{\sigma_i}(v_i)$, where $g_\sigma(x) :=$

$\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}\exp\{-\frac{1}{2\sigma^2}x^2\}$ and $\sum_{i=1}^3\sigma_i^2=3$. Indeed,

$$\begin{aligned}\left|\left|\frac{f_0(\cdot)-M(\cdot)}{M(\cdot)}\right|\right|_*^2 &\leq 3\frac{1}{\sigma_2\sqrt{2-\sigma_2^2}}\frac{1}{\sigma_3\sqrt{2-\sigma_3^2}}\left[\frac{1}{\sigma_1\sqrt{2-\sigma_1^2}}-1\right]\\ &+ 3\frac{1}{\sigma_3\sqrt{2-\sigma_3^2}}\left[\frac{1}{\sigma_2\sqrt{2-\sigma_2^2}}-1\right]\\ &+ 3\left[\frac{1}{\sigma_3\sqrt{2-\sigma_3^2}}-1\right]\end{aligned}$$

whence condition (10) plainly follows provided that

$$\sigma_i^2\in\left[1-\frac{\sqrt{42+\delta^2}}{21+\delta^2}\delta,1+\frac{\sqrt{42+\delta^2}}{21+\delta^2}\delta\right]$$

for $i=1,2,3$.

## 2. Proof of the theorem

The proof is split into two subsections: The former contains a discussion about the validity of condition (11), the latter includes the proof of (12).

### *2.1 Existence and uniqueness near the equilibrium*

Here the validity of (11) is derived the study of equation (7). Existence and uniqueness are tackled according to an approach rather different from the classical one presented in [15], which requires new proofs. Following [4], after fixing the initial datum $h_0$ in $\mathcal{H}_0$, the solution of the Cauchy problem, resulting from (7) and this initial condition, is meant as an element of $\mathrm{C}([0,\infty);\mathcal{H}_0)\cap\mathrm{C}^1([0,\infty);\mathcal{H}_0)$.

To start, let $\mathscr{T}^t$ denote the semigroup of linear operators on $\mathcal{H}_0$ sending an element $g$ onto the solution $\mathscr{T}^t[g]$ of the evolution equation $\frac{\partial}{\partial t}h(\mathrm{v},t)=L_b[h(\cdot,t)](\mathrm{v})$. It is well-known that $\mathscr{T}^t$ admits a characterization in the form of exponential semigroup $\exp\{tL_b\}$. The basic

properties of $L_b$, collected, for example, in [5], guarantee that $\mathscr{T}^t[g]$ is actually an element of $\mathcal{H}_0$ whenever $g$ is in the same space. Following general references on abstract differential equations like [11, 12], one obtains that the solution of (7) admits the representation

$$h(\mathrm{v},t) = \mathscr{T}^t[h_0](\mathrm{v}) + \int_0^t \mathscr{T}^{t-s}[R_b[h(\cdot,s),h(\cdot,s)]](\mathrm{v})\mathrm{d}s \tag{13}$$

which lends itself to be interpreted as a fixed point problem.

Now, a first preliminary fact, which follows from (9), is that

$$||\,\mathscr{T}^t[g]\,||_* \leq e^{\Lambda_b t}\;||\,g\,||_* \tag{14}$$

for every $g$ in $\mathcal{H}_0$ and all $t$ in $[0,+\infty)$. Another preliminary fact is encompassed in the inequality

$$|(R_b[\varphi,\psi],\rho)_*| \;\leq\; 2\;||\,\varphi\,||_*||\,\psi\,||_*||\,\rho\,||_* \tag{15}$$

which is valid for every $\varphi,\psi$ and $\rho$ in $\mathcal{H}$. A direct consequence of (15) is

$$||\,R_b[\varphi,\psi]\,||_* \leq 2\;||\,\varphi\,||_*||\,\psi\,||_*\;\;. \tag{16}$$

To prove (15), it can be observed that the quantity

$$\begin{aligned}(R_b[\varphi,\psi],\rho)_* &= \int_{\mathbb{R}^3}\rho(\mathrm{v})Q_b[M\varphi,M\psi](\mathrm{v})\mathrm{dv}\\
&= \int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{S^2}\rho(\mathrm{v})\varphi(\mathrm{v}_*)\psi(\mathrm{w}_*)M(\mathrm{v}_*)M(\mathrm{w}_*)b\left(\frac{\mathrm{w}-\mathrm{v}}{|\mathrm{w}-\mathrm{v}|}\cdot\boldsymbol{\omega}\right)u_{S^2}(\mathrm{d}\boldsymbol{\omega})\mathrm{dvdw}\\
&- \int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{S^2}\rho(\mathrm{v})\varphi(\mathrm{v})\psi(\mathrm{w})M(\mathrm{v}_*)M(\mathrm{w}_*)b\left(\frac{\mathrm{w}-\mathrm{v}}{|\mathrm{w}-\mathrm{v}|}\cdot\boldsymbol{\omega}\right)u_{S^2}(\mathrm{d}\boldsymbol{\omega})\mathrm{dvdw}\end{aligned} \tag{17}$$

is decomposed as difference of two terms. The former, which reads

$$\begin{aligned}&\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{S^2}\left[\rho(\mathrm{v})M^{1/2}(\mathrm{v}_*)M^{1/2}(\mathrm{w}_*)b^{1/2}\left(\frac{\mathrm{w}-\mathrm{v}}{|\mathrm{w}-\mathrm{v}|}\cdot\boldsymbol{\omega}\right)\right]\times\\
\times\;&\left[\varphi(\mathrm{v}_*)\psi(\mathrm{w}_*)M^{1/2}(\mathrm{v}_*)M^{1/2}(\mathrm{w}_*)b^{1/2}\left(\frac{\mathrm{w}-\mathrm{v}}{|\mathrm{w}-\mathrm{v}|}\cdot\boldsymbol{\omega}\right)\right]u_{S^2}(\mathrm{d}\boldsymbol{\omega})\mathrm{dvdw}\;,\end{aligned}$$

can be bounded from above, by means of the Cauchy-Schwarz inequality, by

$$\left[\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{S^2}\rho^2(\mathrm{v})M(\mathrm{v}_*)M(\mathrm{w}_*)b\left(\frac{\mathrm{w}-\mathrm{v}}{|\mathrm{w}-\mathrm{v}|}\cdot\boldsymbol{\omega}\right)u_{S^2}(\mathrm{d}\boldsymbol{\omega})\mathrm{dvdw}\right]^{1/2}\times$$

$$\times\quad\left[\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{S^2}\varphi^2(\mathrm{v}_*)\psi^2(\mathrm{w}_*)M(\mathrm{v}_*)M(\mathrm{w}_*)b\left(\frac{\mathrm{w}-\mathrm{v}}{|\mathrm{w}-\mathrm{v}|}\cdot\boldsymbol{\omega}\right)u_{S^2}(\mathrm{d}\boldsymbol{\omega})\mathrm{dvdw}\right]^{1/2}.$$

Since $M(\mathrm{v}_*)M(\mathrm{w}_*)=M(\mathrm{v})M(\mathrm{w})$ and $\int_{S^2}b(\mathrm{u}\cdot\boldsymbol{\omega})u_{S^2}(\mathrm{d}\boldsymbol{\omega})=1$ for every u in $S^2$, it follows that

$$\left[\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{S^2}\rho^2(\mathrm{v})M(\mathrm{v}_*)M(\mathrm{w}_*)b\left(\frac{\mathrm{w}-\mathrm{v}}{|\mathrm{w}-\mathrm{v}|}\cdot\boldsymbol{\omega}\right)u_{S^2}(\mathrm{d}\boldsymbol{\omega})\mathrm{dvdw}\right]^{1/2}=||\rho||_*\ .$$

Moreover, since $(\mathrm{v},\mathrm{w})\mapsto(\mathrm{v}_*,\mathrm{w}_*)$ is a linear isometry of $\mathbb{R}^6$ for every $\boldsymbol{\omega}$ in $S^2$ and

$$b\left(\frac{\mathrm{w}-\mathrm{v}}{|\mathrm{w}-\mathrm{v}|}\cdot\boldsymbol{\omega}\right)=b\left(\frac{\mathrm{w}_*-\mathrm{v}_*}{|\mathrm{w}_*-\mathrm{v}_*|}\cdot\boldsymbol{\omega}\right)\ ,$$

the change-of-variable theorem yields

$$\left[\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{S^2}\varphi^2(\mathrm{v}_*)\psi^2(\mathrm{w}_*)M(\mathrm{v}_*)M(\mathrm{w}_*)b\left(\frac{\mathrm{w}-\mathrm{v}}{|\mathrm{w}-\mathrm{v}|}\cdot\boldsymbol{\omega}\right)u_{S^2}(\mathrm{d}\boldsymbol{\omega})\mathrm{dvdw}\right]^{1/2}$$
$$=\quad||\varphi||_*||\psi||_*\ ,$$

which is the desired bound for the former term under discussion. Then, since $\int_{S^2}b(\mathrm{u}\cdot\boldsymbol{\omega})u_{S^2}(\mathrm{d}\boldsymbol{\omega})=1$ for every u in $S^2$, the latter term in (17) is equal to

$$\int_{\mathbb{R}^3}M(\mathrm{v})\varphi(\mathrm{v})\rho(\mathrm{v})\mathrm{dv}\cdot\int_{\mathbb{R}^3}M(\mathrm{v})\psi(\mathrm{v})\mathrm{dv}=(\varphi,\rho)_*\cdot(\psi,1)_*$$

and the Cauchy-Schwarz inequality gives $|(\varphi,\rho)_*\cdot(\psi,1)_*|\leq||\,\varphi\,||_*||\,\psi\,||_*||\,\rho\,||_*$. The proof of (15) follows from the combination of the upper bounds just obtained.

After these preliminaries, existence and uniqueness will be proved via a contraction mapping principle, as in [4]. The first step consists in the definition, for $T > 0$, of the Banach space $\mathbb{X} := \mathrm{C}([0,T];\mathcal{H}_0)$ endowed with the norm

$$|||\, x \,||| := \sup_{t\in[0,T]} ||\, x(t) \,||_* \ .$$

Then, the formula

$$Z_b[x] := \mathscr{T}^t[h_0] + \int_0^t \mathscr{T}^{t-s}[R_b[x(s),x(s)]]\mathrm{d}s$$

defines an operator on $\mathbb{X}$. Indeed both $h_0$ and $x(s)$ belong to $\mathcal{H}_0$ and, consequently, $R_b[x(s),x(s)]$ and $\mathscr{T}^u[R_b[x(s),x(s)]]$ are again elements of $\mathcal{H}_0$, for every $s, u$ in $[0,T]$. After setting $D := \{x \in \mathbb{X} \mid \ |||\, x \,||| \le |\Lambda_b|/8\}$, which is obviously a closed subset of $\mathbb{X}$, it can be proved that $Z_b(D) \subset D$ and that

$$|||\, Z_b[x] - Z_b[y] \,||| \le \frac{1}{2}\ |||\, x - y \,||| \tag{18}$$

for every $x$ and $y$ in $D$, provided that $h_0$ belongs to $\mathcal{N}_\delta$ with $\delta = |\Lambda_b|/16$.

The proof of the first claim is based on (14) and (16), which give

$$\begin{aligned} |||\, Z_b[x] \,||| \quad &\le \quad \sup_{t\in[0,T]} \left[ ||\, h_0 \,||_*\ e^{\Lambda_b t} + \int_0^t e^{\Lambda_b (t-s)}\ ||\, R_b[x(s),x(s)] \,||_*\ \mathrm{d}s \right] \\ &\le \quad ||\, h_0 \,||_*\ +2 \sup_{t\in[0,T]} \int_0^t e^{\Lambda_b (t-s)}\ ||\, x(s) \,||_*^2\ \mathrm{d}s\ . \end{aligned}$$

In view of the bound on $h_0$ and the fact that $x$ is in $D$, the claim is proved by means of the inequality

$$|||\, Z_b[x] \,||| \le\ \frac{1}{16}|\Lambda_b|\ +\ 2\frac{1}{64}|\Lambda_b|^2\frac{1}{|\Lambda_b|}\ <\ \frac{1}{8}|\Lambda_b|\ .$$

To verify (18), inequalities (14) and (16) can be used again to write

$$\begin{aligned} |||\, Z_b[x] - Z_b[y] \,||| &\leq \sup_{t\in[0,T]} \int_0^t e^{\Lambda_b(t-s)} \,||\, R_b[x(s),x(s)] - R_b[y(s),y(s)] \,||_* \,\mathrm{d}s \\ &= \sup_{t\in[0,T]} \int_0^t e^{\Lambda_b(t-s)} \,||\, R_b[x(s)+y(s),x(s)-y(s)] \,||_* \,\mathrm{d}s \\ &\leq \sup_{t\in[0,T]} 2\int_0^t e^{\Lambda_b(t-s)} \,||\, x(s)+y(s) \,||_* \cdot ||\, x(s)-y(s) \,||_* \,\mathrm{d}s \\ &\leq 2\frac{1}{4}|\Lambda_b|\frac{1}{|\Lambda_b|} \,|||\, x-y \,|||\ . \end{aligned}$$

Existence and uniqueness of the solution of (7) are now direct consequences of Theorem 1.1 in Chapter IV of [12], and this solution can be viewed as a map from $[0,T]$ into $\mathcal{H}_0$. Finally, since the above argument is independent of the choice of $T$, the solution can be extended to $[0,+\infty)$ and this proves the first part of Theorem 1.1. Indeed, the validity of (11) is nothing but the translation of the fact that the fixed point problem represented by (13) admits a unique solution in $D$, rewritten, through the equation $f(\cdot,t) = M(\cdot)\big(1+h(\cdot,t)\big)$, in terms of $f(\cdot,t)$.

*2.2 Rapidity of convergence to equilibrium*

This section contains the proof of (12). Starting from $f(\mathrm{v},t) = M(\mathrm{v})(1+h(\mathrm{v},t))$, the Jensen inequality entails

$$||\, f(\mathrm{v},t) - M(\mathrm{v}) \,||_1^2 \leq \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\big(f(\mathrm{v},t)-M(\mathrm{v})\big)^2}{M(\mathrm{v})}\mathrm{dv} = ||\, h(\cdot,t) \,||_*^2 =: \theta(t)\ . \tag{19}$$

Taking the scalar product $(\cdot,\cdot)_*$ of both members of (7) with the solution $h(\cdot,t)$ of the same equation yields

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\big(h(\mathrm{v},t),h(\mathrm{v},t)\big)_* = \big(L_b[h(\cdot,t)],h(\mathrm{v},t)\big)_* + \big(R_b[h(\cdot,t),h(\cdot,t)],h(\mathrm{v},t)\big)_*\ .$$

Since $h(\cdot,t)$ belongs to $\mathcal{H}_0$ for every $t\geq 0$, (9) and (15) lead to

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\theta(t) \leq \Lambda_b\theta(t) + 2[\theta(t)]^{3/2}\ .$$

After setting $\vartheta(t) := \theta(t)e^{-\Lambda_b t}$, the above inequality becomes

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\vartheta(t) \leq 2[\vartheta(t)]^{3/2}e^{-\Lambda_b t} = 2[\vartheta(t)]^{3/2}e^{\frac{1}{2}\Lambda_b t} .$$

Whence,

$$-2\left[\frac{1}{\sqrt{\vartheta(t)}} - \frac{1}{\sqrt{\vartheta(0)}}\right] = \int_0^t [\vartheta(\tau)]^{-3/2}\vartheta'(\tau)\mathrm{d}\tau \leq 2\int_0^t e^{\frac{1}{2}\Lambda_b \tau}\mathrm{d}\tau \leq \left(\frac{4}{-\Lambda_b}\right)$$

and, after some elementary algebra,

$$\begin{aligned} \vartheta(t) &\leq \left[\frac{1}{\sqrt{\vartheta(0)}} + \frac{2}{\Lambda_b}\right]^{-2} = \left[\frac{1}{\sqrt{\theta(0)}} + \frac{2}{\Lambda_b}\right]^{-2} \\ &= \left[\frac{1}{||\, h(\cdot,0)\,||_*} + \frac{2}{\Lambda_b}\right]^{-2} = C_* . \end{aligned} \tag{20}$$

Note that (11) guarantees that $C_*$ is a well-defined, strictly positive real constant. Combination of (20) with the definition of $\vartheta$ gives $\theta(t) \leq C_* e^{\Lambda_b t}$, which is the desired conclusion.

## RIFERIMENTI BIBILIOGRAFICI

[1] Carlen, E.A. and Lu, X. (2003). Fast and slow convergence to equilibrium for Maxwellian molecules via Wild Sums. *J. Stat. Phys.* 112 59-134.

[2] Carlen, E.A., Gabetta, E. and Toscani, G. (1999). Propagation of smoothness and the rate of exponential convergence to equilibrium for a spatially homogeneous Maxwellian gas. *Comm. Math. Phys.* 199 521-546.

[3] Cercignani, C. (1988). *The Boltzmann Equation and its Applications*. Springer-Verlag, New York.

[4] Cercignani, C., Lampis, M. and Sgarra, C. (1988). $L^2$-Stability near equilibrium of the solution of the homogeneous Boltzmann equation in the case of Maxwellian molecules. *Meccanica*. 23, 15-18.

[5] Dolera, E. (2010). On the spectrum of the linearized Boltzmann collision operator for Maxwellian molecules. *Boll. UMI* 46 67-105.

[6] Dolera, E. (2010). Rapidity of convergence to equilibrium of the solution of the Boltzmann equation for Maxwellian molecules. Ph.D. thesis, Università degli Studi di Pavia.

[7] Dolera, E. and Regazzini, E. (2011). Probabilistic representation of the solution of the homogeneous Boltzmann equation for Maxwellian molecules. Submitted for publication.

[8] Grad, H. (1962). Asymptotic theory of the Boltzmann equation, II. *Rarefied Gas Dynamics,* $3^{rd}$ *Symposium*, 26-59.

[9] Grünbaum, F.A. (1972). Linearization of the Boltzmann equation. *Trans. Amer. Math. Soc.* 165 425-449.

[10] Hilbert, D. (1912). Begründung der kinetischen Gastheorie. *Math. Ann.* 72 562-577.

[11] Ladas, G. E. and Lakshmikantham, V. (1972). *Differential Equations in Abstract Spaces*. Academic Press, New York.

[12] Martin, R. H. Jr. (1976). *Non-linear operators and differential equations in Banach spaces*. Wiley, New York.

[13] Maxwell, J.C. (1866). On the dynamical theory of gases. *Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser.* 157 49-88.

[14] McKean H. P. Jr. (1966). Speed of approach to equilibrium for Kac's caricature of a Maxwellian gas. *Arch. Rational Mech. Anal.* 21 343-367.

[15] Morgenstern, D. (1954). General existence and uniqueness proof for the spatially homogeneous solution of the Maxwell-Boltzmann equation in the case of Maxwellian molecules. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 40 719-721.

[16] Mouhot, C. (2006). Rate of convergence to equilibrium for the spatially homogeneous Boltzmann equation with hard potentials. *Comm. Math. Phys.* 261 629-672.

[17] Truesdell, C. and Muncaster, R. (1980). *Fundamentals of Maxwell's Kinetic Theory of a Simple Monoatomic Gas*. Academic Press, New York.

[18] Villani, C. (2002). A review of mathematical topics in collisional kinetic theory. *Handbook of Mathematical Fluid Dynamics*. (S. Friedlander and D. Serre eds). Vol. I, 71-305. North-Holland, Amsterdam.

# LE FUMAROLE DI VULCANO (EOLIE): UN LABORATORIO CHIMICO NATURALE

Nota del s.c. CARLO MARIA GRAMACCIOLI (*)

(Adunanza del 15 dicembre 2011)

SUNTO. – Gli studi dei minerali delle fumarole vulcaniche costituiscono ormai da secoli una fonte di osservazioni di grande interesse, non solo per la geologia e vulcanologia, ma anche per la chimica, come viene documentato da una lunga serie di importanti pubblicazioni. Mentre la località più "classica" di tali studi é costituita dal Vesuvio, tuttavia in Europa, in questi ultimi anni l'isola di Vulcano nelle Eolie ha fornito e sta tuttora fornendo nuovi esempi di minerali delle fumarole, che offrono spunti per interessanti riflessioni.

***

ABSTRACT. – The minerals from volcanic fumaroles have long attracted the interest of scientists: among these persons, we find not only geologists or volcanologists in the strict sense, but chemists and physicists as well, with a long series of publications spanning an interval of more than three centuries. Whereas Vesuvius was the most "classical" locality for such observations until the last half of the 20th century, in recent times Vulcano in the Aeolian islands has become instead the most promising locality in Europe for such studies, which provide a series of important observations involving several disciplines.

Già dal Rinascimento, ma soprattutto dal primo sviluppo dell'età moderna, la particolare attenzione delle persone colte era stata rivolta ai vulcani, i più famosi dei quali si trovavano in Italia e spesso facevano parte del classico "grand tour", un itinerario culturale che i

(*) Università degli Studi di Milano.

primi "turisti" del Nord effettuavano. Tra questi cultori, troviamo non raramente personaggi d'eccezione, con un vastissimo campo di attività diverse, come GOETHE; tuttavia l'interesse per i vulcani (in particolare il Vesuvio) non era ristretto soltanto agli scrittori ed artisti in genere, oppure ai geologi ed ai naturalisti, tra cui basterà citare il celebre DOLOMIEU, che come sappiamo visitò non solo il Vesuvio, ma anche le Eolie, o SPALLANZANI, ma era attivamente sentito e diffuso anche tra i cultori di altre scienze, tra cui la fisica ed in particolare la chimica, assieme alla cristallografia ed alla mineralogia. Tra i famosi chimici del Sette-Ottocento che si occuparono attivamente di vulcani, abbiamo infatti LÉMERY, THOMSON, DAVY, SAINTE-CLAIRE DEVILLE, CROOKES; si hanno poi i cristallografi, quali DE LISLE, HAÜY, VOM RATH, ecc. ecc., per non parlare poi di una serie di illustri mineralogisti, tra cui FOUGEROUX DE BOUNDAROY, BREISLAK, MONTICELLI, COVELLI, SCACCHI, STRÜVER, e così via, per arrivare infine ai nomi del secolo ventesimo, tra i quali primo fra tutti fu ZAMBONINI. Non a caso si diceva già allora che i vulcani, tra cui soprattutto il Vesuvio, costituivano dei veri e propri laboratori chimici naturali, e questa tradizione continua ancora oggi.

Infatti, le scoperte dei minerali vulcanici, ed in particolare quelli delle fumarole, ben lungi dal rivestire un puro interesse naturalistico, se non addirittura soltanto collezionistico, anche oggi sono molto importanti per favorire il progresso della ricerca scientifica, ed interessano diverse discipline:

1) Geologia e vulcanologia: I minerali delle fumarole testimoniano la natura dei fluidi gassosi, di origine più o meno profonda, da cui derivano: si osservano infatti non solo lo zolfo, ma anche fluoruri, cloruri, acido borico, sali ammoniacali, ecc. che corrispondono alla presenza nei gas di notevoli quantità di composti solforati, di acidi alogenidrici, di vari alogenuri e di ammoniaca. La stessa presenza di quest'ultima sostanza si lega, come vedremo, ad ipotesi suggestive sulla sua origine dai magmi od in genere anche dalle zone più profonde della crosta o dello stesso mantello, e gli alogenuri, anche quelli insoliti in natura, illustrano seducenti possibilità di deposizione dei metalli da cloruri e fluoruri volatili, che possono applicarsi alle teorie sull'origine dei giacimenti; qui ed in altri celebri vulcani (vedi quelli della Kamchatka e delle isole Kurili dove compaiono addirittura minerali di renio, uno dei metalli più rari), spesso si verifica un sorprendente arricchimento

di elementi molto scarsi in natura, quali ad esempio gli alogeni pesanti come bromo e iodio, oppure il tallio o lo stesso bismuto, che compaiono appunto con relativa frequenza nei prodotti depositati alla bocca dei crateri.

2) Chimica: Come molte delle vicende geologiche legate alle rocce più profonde, i vulcani in particolare ci rammentano che la chimica non riguarda solo le condizioni sperimentali più accessibili nei laboratori, ma anche altre più per così dire remote, ma certamente non meno interessanti ed utili. La termodinamica diventa fondamentale per studiare adeguatamente i complessi equilibri che si verificano nei fluidi gassosi, o tra questi e le fasi solide: qui ogni minerale, anche il più raro, è testimone di particolari condizioni chimico-fisiche (temperatura, pressione, concentrazione - più propriamente attività - dei diversi componenti, tra cui specie chimiche ancora poco note); concetti ancora più avanzati e delicati riguardano le possibili condizioni di non-equilibrio. Inoltre, si deve tenere conto della particolare complessità dei solfuri e di alcuni alogenuri, che li rendono quanto mai interessanti per la stessa chimica delle fasi cristalline e degli elementi di transizione.
3) Cristallografia: In molti dei minerali delle fumarole si sono riscontrate strutture di tipo nuovo e talora assai complesso, che ampliano la conoscenza dei composti inorganici (si vedano soprattutto i solfuri e gli alogenuri complessi).

Mentre le più celebri fumarole vesuviane sono ormai praticamente inattive da più di sessant'anni, in Italia si hanno altri celebri esempi di questo tipo di formazione di minerali vulcanici. Attualmente il luogo più interessante é l'isola di Vulcano, nelle Eolie: questa isola, infatti, è la "località-tipo" per 25 specie mineralogiche di cui ben 17 scoperte nell'ambito delle nostre ricerche, ed è documentata la presenza nelle fumarole dell'isola di oltre 100 specie. Altre 30 fasi potenzialmente nuove sono state individuate, ma purtroppo i dati sono ancora insufficienti per farle approvare come nuove specie dalla Commissione internazionale (CNMNC): questo tuttavia non toglie il fatto che anche qui si abbia a che fare con altri casi molto interessanti ed unici al mondo. Una esauriente descrizione di tutti questi minerali e dell'ambiente in cui si sono formati viene fornita dal libro: "Vulcano - Tre secoli di mineralogia" di CAMPOSTRINI *et al.* (2011). (*Tab. 1*).

*Tab. 1 – Le nuove specie mineralogiche scoperte nelle fumarole di Vulcano.*

| | |
|---|---|
| ADRANOSITE | $(NH_4)_4NaAl_2(SO_4)_4Cl(OH)$ |
| AIOLOSITE | $Na_2(Na,Bi)(SO_4)_3Cl$ |
| ALUMINOCOQUIMBITE | $AlFe^{3+}(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ |
| ARGESITE | $(NH_4)_7Bi_3Cl_{16}$ |
| BARBERIITE | $NH_4BF_4$ |
| BRONTESITE | $(NH_4)_3PbCl_5$ |
| CANNIZZARITE | $Pb_{46}Bi_{54}S_{127}$ o $Pb_4Bi_{5-x}(S,Se)_{11,5-1,5x}$ |
| COSSAITE | $Mg_{0,5}Al_6\ (SO_4)_6(HSO_4)F_6\ 36H_2O$ |
| CLINOMETABORITE | $HBO_2$ |
| DEMARTINITE | $K_2SiF_6$ |
| DEMICHELEITE-(Br) | BiSBr |
| DEMICHELEITE-(Cl) | BiSCl |
| DEMICHELEITE-(I) | BiSI |
| HEPHAISTOSITE | $TlPb_2Cl_5$ |
| HIERATITE | $K_2SiF_6$ |
| KNASIBFITE | $K_3Na_4[SiF_6]_3[BF_4]$ |
| LAFOSSAITE | TlCl |
| MAGNESIOAUBERTITE | $(Cu,Mg)Al(SO_4)_2Cl \cdot 14H_2O$ |
| MILLOSEVICHITE | $(Al,Fe^{3+})_2(SO_4)_3$ ?? |
| MOZGOVAITE | $PbBi_4(S,Se)_3$ |
| PANICHIITE | $(NH_4)_2SnCl_6$ |
| PYRACMONITE | $(NH_4)_3Fe^{3+}(SO_4)_3$ |
| STEROPESITE | $Tl_3PbCl_6$ |
| THERMESSAITE | $K_2[AlF_3\|SO_4]$ |
| VURROITE | $Pb_{20}Sn_2(Bi,As)_{22}S_{54}Cl_6$ |

## Cristallochimica dei prodotti delle fumarole

### *Solfuri e solfosali*

Particolarmente importanti dal punto di vista scientifico sono i solfuri, dei quali molti termini con arsenico, antimonio e bismuto vengono considerati da alcuni (ma non da tutti gli autori) come "solfosali", seguendo una tradizione che risale a Berzelius. La struttura dei solfuri e soprattutto quella dei solfosali si presenta in parecchi casi notevolmente complessa e praticamente unica nel suo genere, e per questo anche i composti naturali forniscono esempi quanto mai interessanti nella trattazione moderna delle teorie dei solidi.

Mentre quasi tutti gli altri minerali (ossidi, alogenuri e sali ossigenati) presentano un carattere prevalentemente ionico, e cioè gli atomi manifestano forti cariche elettriche da cui derivano intensi campi elettrostatici che ne determinano i legami chimici, nei solfuri (come negli arseniuri, seleniuri, tellururi, ecc. che vengono definiti soprattutto dai fisici come "calcogenuri") i legami sono invece di tipo essenzialmente covalente, con elettroni almeno in parte delocalizzati ed estesi a tutto il cristallo e non "relegati" all'interno delle varie molecole che qui addirittura quasi sempre non esistono (come del resto anche nei cristalli ionici). Nei calcogenuri spesso si manifestano vere e proprie onde di densità elettronica, la cui periodicità non ha in generale nulla a che fare con quella dei reticoli cristallini e si verifica una corrispondenza con quanto si osserva nelle trattazioni quantomeccaniche degli orbitali molecolari e delle vibrazioni dei reticoli (fondamentali a questo proposito sono le zone di Brillouin); sulla base di tutto questo non è sorprendente l'esistenza appunto dei reticoli incommensurabili, dove cioè ripetizione cristallografica e periodicità composizionale possono diventare addirittura incompatibili. In questi minerali, spesso a carattere "semimetallico" (molti di essi presentano importanti proprietà di semiconduttori) possono diventare importanti gli interstiziali, oppure le "vacanze", cioè dei vuoti strutturali che, insieme ad altri "difetti" della struttura ordinata, possono arrivare a rendere le formule chimiche addirittura "non stechiometriche" e cioè non esprimibili con coefficienti interi, violando le comuni regole "classiche" della chimica con cui non raramente, ci si sforza di interpretare la composizione usando formule assai complesse. Questi composti possono inoltre manifestare politipismo, e cioè possono dare origine a fasi solide molto simili tra loro, che differi-

scono soltanto nel tipo e nella periodicità di impacchettamento degli strati, che per i veri politipi sono tutti uguali (o quasi) nella composizione, ma si hanno anche variazioni; molto utili, se non addirittura essenziali, a questo riguardo, sono gli studi a microscopia elettronica (TEM) ad alta risoluzione.

Tutte queste particolarità strutturali, che rendono le strutture assai complesse e che divergono notevolmente dai comuni assunti della chimica "classica", si manifestano spesso con particolare evidenza nei solfuri del piombo con altri metalli, tra i quali soprattutto appunto il bismuto, lo stagno, l'arsenico e l' antimonio: inutile dire che il loro studio approfondito contribuisca notevolmente ad allargare gli orizzonti della conoscenza scientifica e dell'insegnamento di una chimica veramente moderna collegandola alle recenti teorie dello stato solido.

Nelle fumarole della nostra isola, molto interessanti sono i solfuri di bismuto, e soprattutto quelli che contengono anche piombo, alcuni dei quali sono molto simili a quanto si trova in alcune celebri miniere della Svezia (anche specie selenifere). Le miniere della Svezia non sono giaciture di tipo vulcanico recente, per cui quanto si osserva a Vulcano può essere un esempio di formazione di parecchi giacimenti "classici" metalliferi, che qui si può osservare direttamente. Non in tutti i vulcani compaiono minerali di bismuto (ad es. al Vesuvio questi sono assenti): qui invece i solfuri di bismuto, spesso con piombo ed altri metalli, risultano particolarmente abbondanti, al punto di fare considerare la nostra isola come una località "classica" per queste specie, che si manifestano soprattutto nei periodi di maggiore attività. Tra questi solfuri, oltre alla bismutinite $Bi_2S_3$, un minerale qui addirittura comune, ed alla cannizzarite $Pb_4Bi_{5-x}(S,Se)_{11,5-1,5x}$, che era già stata qui scoperta per la prima volta nel mondo (1924) da ZAMBONINI, DE FIORE e CAROBBI; molto più recentemente (PINTO *et al.*, 2006ab, GARAVELLI *et al.*, 2005) sono state riconosciute anche la galena PbS, la galenobismutite $PbBi_2S_4$, la lillianite $Pb_3Bi_2S_6$ (non argentifera), la kirkiite $Pb_{10}Bi_3As_3S_{19}$, la wittite $Pb_3Bi_4(S,Se)_9$, l'heyrovskýite $Pb_6Bi_2S_9$ (cadmifera), la mozgovaite $PbBi_4(S,Se)_7$ e la vurroite $Pb_{20}Sn_2(Bi,As)_{22}S_{54}Cl_6$.

Relativamente frequente è la sostituzione dello zolfo con gli alogeni (soprattutto, ma non esclusivamente, cloro), che porta, come caso limite, a dei veri e propri solfoalogenuri, praticamente unici in natura, ma ben noti nel campo dei componenti usati nell'industria elettronica: questi minerali (DEMARTIN *et al.*, 2008b, 2009d, 2010c), ed altri prodotti osservati sinora soltanto come depositi entro tubi di quarzo diret-

tamente introdotti nelle fumarole (vedi GARAVELLI *et al.* 1997, 2005; VURRO *et al.* 1999, e riferimenti ivi citati), suggeriscono che la deposizione di questi minerali é avvenuta per reazione del tricloruro di bismuto, che é volatile, con idrogeno solforato od altri gas solforati presenti nei vapori.

Singolare è la virtuale assenza a Vulcano di solfuri non solo di antimonio, ma anche di arsenico, come il realgar ($As_4S_4$) che è invece largamente diffuso in altri vulcani: qui si hanno, seppure molto raramente, solo due solfosali, la kirkiite $Pb_{10}Bi_3As_3S_{19}$ e la vurroite $Pb_{20}Sn_2(Bi,As)_{22}S_{54}Cl_6$ che contengono quantità significative di questo elemento. È possibile che questa assenza nei minerali sia dovuta soprattutto all'alta temperatura delle fumarole della Fossa ed alla presenza di notevoli concentrazioni di cloruri, che rendono l'arsenico molto volatile, sotto forma del tricloruro $AsCl_3$, impedendone la deposizione nei prodotti solidi.

Una caratteristica interessante dei solfuri piombiferi e bismutiferi di Vulcano (galenobismutite, lillianite) è quella di contenere a volte quantità non trascurabili di cloro, che diventano addirittura essenziali nella vurroite (GARAVELLI *et al.*, 2005; PINTO *et al.*, 2006a). Questi dati confermano quanto si era già osservato in questi ultimi anni in alcuni minerali e persino in campioni sintetici quali $Bi_4Cl_2S_5$, dove si osserva una sostituzione statisticamente disordinata dello zolfo con il cloro (KRÄMER, 1979; GARAVELLI *et al.*, 1997). Un ragionamento simile all'esempio del cloro vale anche per altri alogeni, come il bromo, per cui ad esempio, la vurroite è anche sensibilmente bromifera; seguendo questa linea, non desta sorpresa la presenza nelle fumarole vulcaniche persino di termini iodiferi, come è stato effettivamente riscontrato soprattutto al vulcano Mutnovski in Kamchatka: in questa località lo iodio prevale addirittura sugli altri alogeni nel raro solfuro mutnovskite $Pb_2AsS_3(I,Cl,Br)$ (ZELENSKI *et al.*, 2006). A Vulcano questa specie non è stata ancora osservata; esistono comunque quantità significative di iodio anche in alcuni minerali già noti di questa località.

Nella galenobismutite $PbBi_2S_4$ di Vulcano è stato dimostrato un meccanismo interessante di sostituzione dello zolfo con il cloro, che avviene contemporaneamente a quella del piombo con il bismuto secondo lo schema: Pb + Cl ↔ Bi + S (PINTO *et al.* 2006a). Questo stesso schema, che ricorda alquanto il motivo strutturale delle demicheleiti, potrebbe manifestarsi anche negli altri solfuri, non solo, ma persino in alcuni alogenuri (cotunnite $PbCl_2$, challacolloite $KPb_2Cl_5$), spiegan-

do i toni di colore che vanno dal giallo sino al rosso ed al bruno scuro che si osservano proprio a Vulcano, in stretta associazione con minerali di bismuto mentre altrove, questi cloruri sono invece sempre incolori o bianchi e il bismuto è assente, almeno in quantità rilevanti. Mancano purtroppo ancora oggi studi accurati che confermino o contraddicano chiaramente queste supposizioni.

*Il selenio*

Un altro punto importante per tutti i solfuri bismutiferi di Vulcano è la presenza di quantità non trascurabili di selenio che sostituisce facilmente lo zolfo, un fenomeno questo che si verifica non di rado non soltanto per gli esemplari delle fumarole di altri vulcani (ad es. quelli della Kamchatka) ma anche per altri campioni "classici" di queste stesse specie o di specie vicine, quali la wittite, ecc. quali si trovano soprattutto in celebri miniere della Svezia (Gladhammar, Falun) e che non hanno origine vulcanica recente. Considerando anche questi particolari, e tenendo conto anche della presenza di oro e tellurio come inclusioni microscopiche (FULIGNATI & SBRANA, 1998), non si può fare a meno di continuare a pensare che la deposizione di questi solfuri metallici alla superficie dei vulcani non sia in sostanza troppo diversa da ciò che è avvenuto anche all'interno della Terra: se questo è verosimile, qui noi oggi abbiamo la possibilità di osservare un vero e proprio giacimento metallifero che si sta formando, avendo così la possibilità di verificare direttamente anche il tipo dei fluidi mineralizzanti, che almeno in parecchi casi potrebbero non essere troppo diversi da quelli delle fumarole.

Come per lo zolfo che a Vulcano è abbondante allo stato nativo, è stato osservato qui recentemente anche il selenio nativo, già noto da lungo tempo, ma questa volta in campioni di natura incontrovertibile.

L'arricchimento del selenio che sostituisce lo zolfo (due elementi questi che sono "omologhi" e cioè che stanno immediatamente uno sotto l'altro nella celebre tabella di Mendelejev, ed i cui atomi hanno struttura elettronica e proprietà chimiche assai simili) probabilmente dipende da un fenomeno simile a quello che succede per gli alogeni (bromo ed anche iodio, che sostituiscono il cloro talora in maniera considerevole), ed è legato alle notevoli differenze di massa degli atomi, che si riflette piuttosto nelle proprietà fisiche (volatilità) che nelle proprietà chimiche. Queste ultime tuttavia a volte diventano dominanti: ci si può chiedere allora, ad esempio, come mai i numerosi solfati che si incontrano in gran copia nelle

fumarole non siano così seleniferi come lo sono invece i solfuri: qui interviene tuttavia una notevole differenza che si incontra tra l'ossidabilità dello zolfo, che passa molto facilmente allo stato di ossidazione più alto (6+ nei solfati) rispetto all'omologo selenio, che pur dando luogo ai seleniati (isostrutturali e spesso isomorfi con i solfati), è molto più difficilmente ossidabile e tende a rimanere al massimo allo stato 4+ come nei seleniti; un caso parallelo si riscontra anche tra gli omologhi cloro e bromo, ove lo stato 7+, presente nei perbromati, è stato individuato in laboratorio solo non molti anni fa, mentre i perclorati sono prodotti chimici noti da lungo tempo. In effetti, i seleniti, che costituiscono la quasi totalità dei sali ossigenati del selenio che si osservano in natura, sono vicini strutturalmente ai solfiti, che sono invece facilmente ossidabili ed assai rari nei minerali. Quindi, mentre in natura selenio e zolfo si sostituiscono facilmente a vicenda nei solfuri, nelle specie ossigenate questo invece non succede, se non eccezionalmente.

*Altri minerali di bismuto*

Abbiamo già visto l'importanza dei solfuri di bismuto a Vulcano; recentemente sono stati trovati anche alogenuri veri e propri, come è il caso soprattutto della steropesite $Tl_3BiCl_6$ (Demartin *et al.*, 2009b) che accompagna la lafossaite TlCl, ed anche dell'argesite $(NH_4)_7Bi_3Cl_{16}$ (Demartin *et al.*, 2012), oltre a diverse altre specie non ancora studiate; si ha anche – non troppo raramente – l'ossicloruro bismoclite BiOCl in eccezionali campioni ben cristallizzati, un caso questo unico al mondo (Campostrini *et al.*, 2011). La presenza degli alogenuri di bismuto, alcuni dei quali sono stati riscontrati anche da Garavelli *et al.* (1997) nei tubi di quarzo immersi in queste fumarole, è un altro indizio del ruolo importante che rivestono i cloruri (e gli alogenuri in genere) nel trasportare sotto forma di composti volatili i metalli pesanti, e che può risultare particolarmente interessante nello studio delle origini dei giacimenti metalliferi.

Non è affatto escluso che parecchi degli alogenuri e dei solfoalogenuri osservati sinora soltanto come depositati in questi tubi di quarzo in diversi vulcani (soprattutto qui ed in Kamchatka), e pertanto non considerati come minerali validi dalla Commissione dell'IMA preposta alla loro approvazione in conformità alle regole internazionali, non si possano trovare anche direttamente sul terreno, come è già successo per molte delle nuove specie di Vulcano, e quindi risulta più che probabile la futura scoperta di un numero rilevante di altri nuovi minerali

di composizione molto interessante (alogenuri di cadmio, cloruri di piombo e potassio del tipo di $KPbCl_3$, solfocloruri di arsenico, bromuri e ioduri di tallio, cadmio, ecc.ecc.).

Oltre a veri e propri cloruri di bismuto, nelle fumarole si è scoperta anche la aiolosite $Na_4Bi(SO_4)_3Cl$ (DEMARTIN *et al.*, 2010d). Questo nuovo minerale, essenzialmente un solfato, ma che pure contiene cloro in quantità subordinata, ha la struttura dell'apatite $Ca_5(PO_4)_3F$, o meglio, dell'hedyphane $Pb_3Ca_2(AsO_4)_3Cl$, e si è verosimilmente formato per azione degli acidi delle fumarole ($H_2SO_4$, HCl) sulla bismutinite già depositata.

*Alogenuri*

Nelle fumarole sono presenti parecchi cloruri, tra cui soprattutto quello d'ammonio. Molto più rari sono invece quelli di metalli pesanti, tra i quali soprattutto il piombo, il ferro, il bismuto, che formano di fatto interessanti complessi, per alcuni dei quali la struttura cristallina è stata risolta per la prima volta. Tra questi si ha ad esempio l'argesite, $(NH_4)_7Bi_3Cl_{16}$, che é il primo esempio noto dell'anione $[Bi_2Cl_{10}]^{4-}$ (DEMARTIN *et al.*, 2012).

Assieme ai solfuri, importanti e spesso unici sono gli alogenuri, e cioè i composti che derivano dall'unione di vari metalli con il cloro, il fluoro, ed anche con il bromo o lo iodio, questi ultimi assai più rari dei precedenti. Intermedi tra gli alogenuri ed i solfuri sono specie singolari, come la demicheleite-(Br) BiSBr (DEMARTIN *et al.*, 2008b) od anche i suoi equivalenti dove prevalgono il cloro e lo iodio sul bromo, come la demicheleite-(Cl) BiSCl, e persino il solfoioduro BiSI. Quest'ultimo, riscontrato in natura solo molto recentemente (DEMARTIN *et al.*, 2010c) era stato già osservato entro tubi di quarzo introdotti nelle fumarole del Mutnovski, in Kamchatka (ZELENSKI e BORTNIKOVA, 2005); un altro solfoalogenuro $Bi_{19}Cl_3S_{27}$ era stato già notato da GARAVELLI *et al.* (1997) nei tubi di quarzo introdotti nelle fumarole di Vulcano, enfatizzando il ruolo dei cloruri nel trasporto del bismuto nei gas vulcanici.

Le demicheleiti, oltre a confermare questa possibilità del trasporto di Bi, ci forniscono un rarissimo esempio naturale dove il bromo può prevalere sul cloro, evidenziandone l'arricchimento nei prodotti delle fumarole, un fatto questo già notato da molto tempo (in tono molto minore) anche per altri minerali, come il clorammonio $NH_4Cl$, che è spesso sensibilmente bromifero (CORADOSSI *et al.*, 1985, 1996), nonché

più recentemente per la vurroite $Pb_{20}Sn_2(Bi,As)_{22}S_{54}Cl_6$ (GARAVELLI *et al*. 2005). Un arricchimento in bromo e iodio, in maniera questa volta notevole, si verifica anche per gli alogenuri di tallio, come la lafossaite Tl(Cl,Br) (ROBERTS *et al.* 2006), l'hephaistosite $TlPb_2Cl_5$ (CAMPOSTRINI *et al*., 2008), la steropesite $Tl_3BiCl_6$ (DEMARTIN *et al.*, 2009). In alcuni casi, anche qui gli alogeni più pesanti possono addirittura prevalere, e si arriva al bromuro TlBr e persino allo ioduro TlI quasi puri. Tuttavia i campioni di queste sostanze finora trovati a Vulcano (CAMPOSTRINI *et al*., 2011) sono troppo esigui e male cristallizzati per fornire dati indiscutibili da sottoporre alla commissione IMA per l'approvazione delle rispettive specie, anche se l'analisi chimica non lascia dubbi.

L'arricchimento del bromo (e dello iodio) in questi minerali delle fumarole è probabilmente dovuto a diversi fattori legati alla differenza di massa degli atomi che si riflette nelle proprietà termodinamiche, e cioè, ad esempio: 1) esiste già un rapporto tra Br e Cl maggiore del solito nei gas stessi, che deriva probabilmente da un'origine almeno parziale di questi gas legata ad un magma profondo; 2) da un frazionamento del bromo che si verifica all'atto stesso della deposizione dei prodotti solidi all'orlo delle fumarole, dato che i bromuri sono in generale meno volatili dei cloruri.

Le fumarole del cratere della Fossa hanno fornito esempi di fluoruri naturali, tra cui quasi esclusivamente sali di acidi complessi, quali esafluorosilicati (fluosilicati), tetrafluoroborati (fluoborati) e fluoalluminati di vario tipo, spesso nuovi.

Vista la non volatilità dei fluoruri di alluminio, si presume che i fluoalluminati delle fumarole siano il prodotto dell'attacco delle rocce alluminifere da parte degli acidi fluoridrico e solforico, mentre i fluosilicati (almeno in parte) e soprattutto i fluoborati derivino dalla deposizione da gas quali $SiF_4$ e $BF_3$.

Il primo fluoruro scoperto a Vulcano, la hieratite $K_2SiF_6$, fu osservato qui per la prima volta nel mondo già alla fine dell'Ottocento (COSSA 1881-82,1882,1884), precedendo addirittura la scoperta di questa stessa specie al Vesuvio (ZAMBONINI & CAROBBI, 1926). Più che composti "semplici" quali si hanno assai più comunemente nelle altre parti del mondo (p.es. la fluorite $CaF_2$, la villiaumite NaF, ecc.), quasi tutti i fluoruri delle fumarole vulcaniche possono venire piuttosto considerati invece come sali di acidi complessi fluorurati contenenti elementi quali il silicio od il boro (acido esafluorosilicico $H_2SiF_6$, acido tetrafluoroborico $HBF_4$), e talora anche l'alluminio. Tra queste specie a

Vulcano si hanno - oltre alla rara hieratite- anche la dimorfa demartinite, pure $K_2SiF_6$, scoperta non troppi anni fa in bei cristallini esagonali piramidali (GRAMACCIOLI & CAMPOSTRINI, 2007) accompagnata dall'avogadrite $KBF_4$, un minerale questo isostrutturale con la barite $BaSO_4$ e che fu per la prima volta osservata al Vesuvio (ZAMBONINI, 1926), e la barberiite $NH_4BF_4$, scoperta da GARAVELLI e VURRO nel 1994. Come recentissima novità, qui è stato trovato per la prima volta nel mondo uno strano minerale, la knasibfite $K_3Na_4[SiF_6]_3[BF_4]$ (DEMARTIN *et al.*, 2008a), che contiene entrambi gli anioni esafluorosilicato e tetrafluoroborato, un esempio che finora non era mai stato osservato nemmeno nei prodotti sintetici. Oltre alla malladrite $Na_2SiF_6$, pure trovata recentemente (GARAVELLI & VURRO, 1994, GARAVELLI *et al.*, 1997), ci si aspetterebbe di trovare a Vulcano anche altri esafluorosilicati o tetrafluoroborati tipici delle fumarole vesuviane, tra cui particolarmente la cryptohalite $(NH_4)_2SiF_6$, ma nonostante ricerche accurate questo minerale non é stato trovato finora nella nostra località, per quanto possa essere facilmente sfuggito ai ricercatori per il suo aspetto assolutamente incospicuo (da cui lo stesso nome della specie).

Di un gruppo assai caratteristico di fluoruri complessi con alluminio, che soprattutto in Groenlandia (Ivigtut) ha fornito in abbondanza numerosi esempi, a Vulcano è stata osservata parecchi anni fa (BERNAUER, 1941) solamente la gearksutite $CaAl(OH)F_4{\cdot}H_2O$; si ha qui invece, non troppo raramente, un minerale caratteristico, la thermessaite $K_2[AlF_3|SO_4]$ (DEMARTIN *et al.*, 2008b). Questa contiene anche solfati, e la struttura presenta catene di ottaedri $AlF_4O_2$ uniti ai vertici direttamente tra loro ed anche da tetraedri di ione solfato. La thermessaite si collega per composizione chimica, ma non per struttura, ad un gruppo di alluminofluoruri con altri anioni, come la rara stenonite $Sr_2[AlF_5\ CO_3]$ e la ancora più rara bøggildite $Sr_2Na_2[Al_2F_9|PO_4]$, che provengono unicamente dalla Groenlandia, la creedite $Ca_3[Al_2(F,OH)_{10}|SO_4]{\cdot}2H_2O$, presente nel mondo in diverse località, tra cui la Sardegna, e la chukhrovite-(Y) $Ca_3(Y,Ce)[F|(AlF_6)_2|SO_4]{\cdot}12H_2O$, quest'ultima soprattutto della Russia. Ad eccezione della sola gearksutite, tuttavia, non si sono osservati altri fluoruri complessi comuni a Vulcano ed alle altre località; al Vesuvio, invece, si è trovata la ralstonite $Na_xMg_xAl_{2-x}(F,OH)_6{\cdot}H_2O$, un altro minerale caratteristico di Ivigtut (CAROBBI & CIPRIANI, 1952), e – come scoperta recentissima – ancora la gearksutite (CAMPOSTRINI, 2012, comunicaz. personale). In vista della scarsa volatilità dei fluoruri di alluminio, tutti gli allumino-

fluoruri vulcanici non sono stati depositati direttamente dai vapori, ma assai probabilmente derivano dall'attacco delle rocce alluminifere effettuato dagli acidi fluoridrico e solforico alla bocca delle fumarole.

*L'ammonio*

Nelle fumarole di Vulcano sono presenti notevoli quantità di sali ammoniacali, tra cui soprattutto il cloruro ammonico, che nei secoli passati è stato a volte così abbondante da essere oggetto di sfruttamento economico. Vi è tuttavia una ricchezza insolita di altre specie: accanto a a quelle più comuni, come la mascagnite $(NH_4)_2SO_4$, ve ne sono altre molto più rare ed interessanti, e spesso uniche o quasi al mondo. In effetti, alla Fossa è presente la rara godovikovite $NH_4(Al, Fe)SO_4$, che fu scoperta in varie località, tuttavia sinora soltanto come prodotto della combustione di miniere di carbone (SHCHERBAKOVA *et al.*, 1988), nonché la larderellite $(NH_4)B_5O_7(OH)_2{\cdot}H_2O$ che era stata ritenuta unica di Larderello. Tra i sali di ammonio osservati solo a Vulcano, oltre alla barberiite $NH_4BF_4$ (GARAVELLI & VURRO, 1994), si considerino anche la pyracmonite $(NH_4)_3Fe(SO_4)_3$, la panichiite $(NH_4)_2SnCl_6$, la brontesite $(NH_4)_3PbCl_5$ (DEMARTIN *et al.*, 2009ab), l'adranosite $NaAl_2(NH_4)_4(SO_4)_4Cl(OH)_2$, di struttura molto complessa e l'argesite $(NH_4)_7Bi_3Cl_{16}$ (DEMARTIN *et al.*, 2012); anche in questi casi, come per i fluoruri, molti di questi minerali possono essere a buon diritto considerati come esempi di complessi alogenati di vari elementi (ferro, piombo, stagno, bismuto, alluminio), così stabili da sfidare la tendenza a decomporsi in ammoniaca ad alta temperatura.

In alcune di queste specie può giocare la sostituzione dell'ammonio con il potassio, in vista della notevole vicinanza dei raggi ionici. Un esempio evidente è quello della kremersite $(NH_4)_2FeCl_5{\cdot}H_2O$, un minerale questo che a Vulcano sembra essere molto più abbondante dell'eritrosiderite, e cioè del corrispondente termine potassico $K_2FeCl_5{\cdot}H_2O$, con cui è isomorfa e che invece è molto più comune altrove, come ad esempio al Vesuvio; limitate sostituzioni dell'ammonio con il potassio si osservano anche in altri minerali, come nella pyracmonite $(NH_4)_3Fe(SO_4)_3$, sebbene questa sia di fatto praticamente esclusiva per l'ammonio, in vista della formazione di deboli legami ad idrogeno (N-H.....O) con gli atomi di ossigeno degli ioni solfato che gli ioni $NH_4^+$ possono formare, a differenza di $K^+$ (DEMARTIN *et al.*, 2010a). Ed infatti non ne è noto l'equivalente puro di potassio, né naturale, né sintetico.

Esiste inoltre un problema assai importante per quanto riguarda l'origine dell'ammonio nelle fumarole vulcaniche, un problema questo che risulta ancora oggi alquanto controverso. Dato che l'azoto non è un componente diffuso nelle "normali" rocce, soprattutto in passato, e già dai primi decenni dell'Ottocento, qualcuno (ABICH, 1835) era giunto a supporre che l'ammoniaca derivasse dalla decomposizione di vegetali od altro materiale organico depositato in qualche modo alla bocca delle fumarole, un'ipotesi questa sostenuta anche da famosi chimici di allora come BUNSEN e da geologi come PILLA e RANIERI. Tuttavia, come in altre località, è veramente arduo supporre che attorno alla bocca delle fumarole della Fossa vi siano tracce di materiali organici, e pertanto l'ammoniaca deve essere già presente nei gas vulcanici, un'ipotesi questa già sostenuta dall'ANGELOT nel 1841 e come del resto è dimostrato dalle loro analisi. Una supposizione suggestiva è che in effetti l'ammoniaca, come gli altri gas almeno in parte, derivi dalla degassazione del materiale profondo dell'interno della Terra, che dura tuttora; un forte indizio a favore di una simile ipotesi è la composizione isotopica dell'elio contenuto in questi gas delle fumarole, dove il rapporto tra la concentrazione dell'isotopo $^{3}He$ e quella corrispondente dell'isotopo molto più comune $^{4}He$ ($6{,}95\times10^{-6}$) supera notevolmente quello ($1{,}4\times10^{-6}$) osservato nell'atmosfera terrestre (MARTI in MAZOR *et al.*, 1988; ITALIANO & NUCCIO, 1996; ITALIANO *et al.*, 1998); un'altra conferma é l'esistenza, in non poche formazioni vulcaniche, di minerali di ammonio come veri e propri componenti delle rocce, quali miche (tobelite, gumbelite), e persino feldspati (buddingtonite).

*Il tallio*

Non meno interessante è il comportamento del tallio: questo raro elemento fu notato in tracce nello "zolfo" delle isole Eolie già dal CROOKES nei suoi lavori di ricerca di questo nuovo elemento, da lui appena scoperto per mezzo dell'analisi spettroscopica, in tutti i minerali allora conosciuti.

Dal punto di vista chimico, il tallio possiede proprietà davvero singolari, per cui qualcuno lo ha chiamato l' "ornitorinco" dei metalli. Lo strano comportamento chimico del tallio è dovuto, secondo SIDGWICK e molti altri chimici, al cosiddetto "doppietto inerte" dei cosiddetti elettroni del sottostrato *6s* che si manifesta in questi elementi pesanti (come anche per il piombo) e che lo fa assomigliare ad un sottostrato esterno

completo come quello *1s* dell'elio. Di conseguenza, mentre nei composti covalenti il tallio assomiglia soprattutto all'argento ed un poco meno al piombo, i composti a carattere ionico del tallio e del piombo (ovvero, per i minerali, quelli non solforati) gli elettroni ancora più esterni *6p* (uno per Tl e due per Pb, che è l'elemento che lo segue immediatamente in ordine di numero atomico) sono invece simili rispettivamente a quelli più esterni *s* dei metalli alcalini od alcalino-terrosi. Ne segue che molti composti non solforati del tallio, piuttosto che a quelli del piombo e dell'argento, assomiglino invece non poco a quelli di K, Rb e Cs, ed anche dell'ammonio $NH_4$ per via della somiglianza dei raggi ionici. Per esempio, caratteristica è la forte alcalinità dell'idrossido TlOH, che è solubile nell'acqua e non assomiglia certo a quello di nessun altro metallo pesante; anche il carbonato $Tl_2CO_3$ è notevolmente solubile nell'acqua, quasi come fosse un carbonato alcalino.

Solfuri di tallio e bismuto, od anche di tallio e piombo furono osservati già nel 2002 da AFRICANO *et al.* nelle fumarole del vulcano Satsuma-Iwojima in Giappone. Nelle fumarole di Vulcano, invece, non sono stati scoperti finora solfuri notevolmente talliferi, ma qui ed altrove il tallio tende piuttosto a formare alogenuri, in relazione alla straordinaria stabilità di questi composti e dell'abbondanza di alogeni (soprattutto cloro) nei fluidi. Nel 1906 ZAMBONINI menziona la presenza di quantità minori di tallio nelle silviti (KCl) vesuviane, ed BRUN (1917) prese in esame lo studio di minerali contenenti elementi più rari, tra cui il tallio, nei prodotti fumarolici; tuttavia la scoperta di minerali veri e propri di questo metallo nelle fumarole dei vulcani è molto più recente. La prima scoperta di questi si deve a FULIGNATI e SBRANA che osservarono nel 1998 per la prima volta la presenza di alogenuri di tallio a Vulcano, una scoperta questa confermata qualche anno dopo da ROBERTS *et al.* (2006) che scoprirono una varietà bromifera di lafossaite (TlCl) proprio nel cratere della Fossa che ne è la località-tipo (da cui il nome del minerale). Contemporaneamente, un esemplare significativo, non bromifero, di questa specie, raccolto nel 1906 al Vesuvio assieme a dimorfina ($As_4S_3$), fu osservato da CAMPOSTRINI, testimoniando così una maggiore diffusione di alogenuri di tallio nelle fumarole vulcaniche di quanto non fosse noto, in accordo con la natura dei prodotti depositati in tubi di quarzo introdotti nelle fumarole, sia nella nostra località che in altri vulcani, come quelli della Kamchatka e delle isole Kurili. A questo proposito, infatti, ZELENSKI & BORTNIKOVA nel 2005 scoprirono un cloruro di tallio e piombo $PbTl_3(Cl,Br,I)_5$ nelle fumaro-

le del vulcano Mutnovsky, oltre ad altri alogenuri talliferi non ancora sufficientemente studiati, tra cui lo ioduro TlI ed un minerale probabilmente identico all' hephaistosite $TlPb_2Cl_5$, questi ultimi rilevati tuttavia soltanto come sublimati entro tubi di quarzo.

Alla scoperta della lafossaite nella nostra isola seguì ben presto quella di altri cloruri di tallio, quali l'hephaistosite $TlPb_2Cl_5$ (CAMPOSTRINI *et al.*, 2008) e la steropesite $Tl_3BiCl_6$ (DEMARTIN *et al.*, 2009): di tutti questi Vulcano resta la località-tipo, assieme ad un numero considerevole di bromuri e ioduri potenzialmente nuovi e tuttora in corso di studio (CAMPOSTRINI *et al.*, 2011).

In relazione a quanto si è detto sopra per i minerali non solforati di tallio, che assomigliano ai composti di metalli alcalini, la struttura della lafossaite è simile a quella del cloruro di cesio e del cloruro d'ammonio; per l'hephaistosite si ha una notevole somiglianza (probabilmente isomorfismo) con il corrispondente termine di potassio $KPb_2Cl_5$ o challacolloite (MITOLO *et al.*, 2009). Esistono anche relazioni, per quanto non così strette, tra la steropesite $Tl_3BiCl_6$ ed i cloruri (sintetici) di cesio e bismuto, od anche di cesio, potassio e bismuto $Cs_3BiCl_6$ e $CsK_2BiCl_6$ (DEMARTIN *et al.*, 2009), che si possono a loro volta considerare come veri e propri complessi (esaclorobismutati).

*Lo stagno*

Oltre all'interesse per il contenuto di ammonio, la panichiite $(NH_4)_2SnCl_6$ (DEMARTIN *et al.*, 2009a): è l'unico cloruro di stagno (4+) sinora trovato in natura, indicando la notevole stabilità dello ione complesso esaclorostannato(IV) $(SnCl_6)^{2-}$ in essa presente: la sua formazione è quasi certamente legata al trasporto di questo elemento nel vapore sotto forma del tetracloruro $SnCl_4$, molto volatile, e come tale già noto ai chimici sin dal Seicento ("spiritus fumans Libavii"); anche per il solfuro vurroite $Pb_{20}Sn_2(Bi,As)_{22}S_{54}Cl_6$, che contiene pure stagno (GARAVELLI *et al.*, 2005), è molto verosimile supporre che questo elemento sia stato depositato dal tetracloruro.

*Oro, argento e tellurio*

Nelle fumarole di Vulcano si trovano anche tracce di metalli preziosi: un esempio importante è quello dell'oro nativo, scoperto da FULIGNATI & SBRANA (1998) assieme a tellurio, un altro metallo questo,

la cui presenza fu già intravista dal COSSA (1898) che accompagna spesso l'oro, come del resto anche il bismuto. L'argento sembra invece (come il rame) particolarmente scarso, al punto che persino le lillianiti di Vulcano non sono argentifere come le altre. Molto recentemente, l'argento è stato individuato (CAMPOSTRINI *et al.*, 2011) come elemento essenziale in uno strano ed interessantissimo solfato, denominato provvisoriamente UKI-fo13-(SO:Ca,K,Ag,Sr,Ce) che contiene anche terre rare.

*Minerali non solforati del piombo*

A parte l'interesse per le strutture assai complesse dei solfuri, negli alogenuri (presenti in abbondanza nelle fumarole di Vulcano) il piombo manifesta un notevole interesse chimico nei composti ionici a causa del doppietto inerte di elettroni *6s* che lo fa assomigliare ai metalli alcalino-terrosi ed alcalini od addirittura all'ammonio per via della somiglianza del raggio ionico. Ad alta temperatura queste somiglianze si manifestano nel disordine strutturale $NH_4$-Pb della brontesite $(NH_4)_3PbCl_5$ (DEMARTIN *et al.*, 2009c); qualcosa di simile deve verificarsi anche per la pseudocotunnite $K_2PbCl_4$ (CAMPOSTRINI *et al.*, 2011), una specie che è particolarmente frequente a Vulcano insieme alla challacolloite, e che mostra la particolarità di fornire cristalli incolori e limpidi ad alta temperatura, ma che diventano abbastanza rapidamente opachi se portati a temperatura ambiente. Una tale situazione è stata effettivamente osservata almeno per la transizione ordine-disordine che avviene ad alta temperatura per il composto sintetico $KPb_2Cl_5$ corrispondente alla challacolloite (VELÁZQUEZ *et al.*, 2006), e qualcosa di simile si verifica anche tra il tallio ed il piombo nel composto sintetico $Tl_3PbCl_5$, la cui struttura è fortemente disordinata (SKARSTAD *et al.*, 1979); l'apparente geminazione osservata dagli scopritori nel cristallo da loro studiato di hephaistosite potrebbe in realtà essere ascritto anche ad un parziale disordine di questo tipo. Nella brontesite si manifesta anche una competizione termodinamica tra il disordine (favorito dall'alta temperatura) e la dissociazione in ammoniaca volatile: questa competizione rende particolarmente ridotto l'intervallo di stabilità della specie.

*I solfati*

A differenza delle fumarole del cratere principale, solfati di metalli comuni sono invece presenti con molto maggiore abbondanza soprat-

tutto nelle fumarole di bassa temperatura della Baia di Levante, e si formano prevalentemente per azione dell'acido solforico (derivato a sua volta dall'ossidazione all'aria di gas solforati fumarolici) sulle rocce circostanti, che sono in genere ricche di alluminio e di magnesio, non solo, ma anche di metalli alcalini (Na,K) e di ferro. Tra questi prodotti, assai frequente è soprattutto l'alunogeno $Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$: questo minerale è stato assai probabilmente la vera fonte naturale dell'allume $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, che veniva prodotto per lo più artificialmente, ma che in quantità subordinata si trova pure in natura; un raro solfato di alluminio è invece la zaherite $Al_{12}[(OH)_{26}|(SO_4)_5] \cdot 20H_2O$.

Si ha poi tutta una serie di termini ferriferi, tra cui soprattutto abbondante é la metavoltina $(K,Na)_8Fe^{2+}Fe^{3+}{}_6(SO_4)_{12}O_2 \cdot 18H_2O$, che non raramente è accompagnata dalla voltaite $K_2Fe^{2+}{}_5Fe^{3+}{}_3Al(SO_4)_{12}O_2 \cdot 18H_2O$; in questa specie sono importanti le sostituzioni $Mg\ Fe^{2+}$, che possono portare anche alla pertlikite, che è il termine corrispondente con prevalenza di magnesio, così come si osserva nelle altre coppie mohrite $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ – boussingaultite $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ o halotrichite-pickeringite $Fe^{2+}Al_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$- $MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$.

A Vulcano si osservano anche altre sostituzioni cristallochimiche importanti, come quella di Cu con Mg nella rara magnesioaubertite $(Cu,Mg)Al(SO_4)_2Cl \cdot 14H_2O$ (GEBHARD *et al.*, 1988; GARAVELLI *et al.*, 1996), e quella del ferro (3+) con l'alluminio nella coquimbite $(Fe,Al)_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$: quest'ultima sostituzione è probabilmente all'origine del malinteso della "millosevichite", di cui almeno alcuni dei campioni originari non sono altro che varietà fortemente alluminifere di coquimbite, ma si ha almeno un'altra specie distinta, scoperta molto recentemente: l'aluminocoquimbite $AlFe(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, che corrisponde ad una ben definita variazione strutturale (DEMARTIN *et al.*, 2010e). Questa variazione é legata alla tendenza più marcata del ferro (3+) di legarsi ai solfati rispetto a quella dell'alluminio, che preferisce coordinarsi all'acqua. In queste fumarole è stata osservata anche la copiapite $Fe^{2+}Fe_4{}^{3+}(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$, una specie molto comune soprattutto alla superficie delle miniere di ferro, ma che qui sembra essere invece subordinata alla metavoltina.

La paragenesi di specie interessanti contenenti ferro e potassio (metavoltina e talora krausite $KFe^{3+}(SO_4)_2 \cdot H_2O$) assieme a minerali di solo ferro ed alluminio (coquimbite, halotrichite), in relazione ad attività fumaroliche non troppo intense ed alla conseguente azione di acido

solforico su rocce ricche di ferro e – particolarmente – di potassio ricalca quanto si è già osservato in altre località di tipo vulcanico, tra cui quelle della California (Calico Hills) ed alla solfatara di Pozzuoli (FERRARIS e GRAMACCIOLI, 1971). Come a Pozzuoli, anche a Vulcano è stata recentemente scoperta la rarissima yavapaiite $KFe^{3+}(SO_4)_2$. Quest'ultima specie, che è anidra, scoperta originariamente in Arizona, è legata ad un ambiente di formazione non prettamente vulcanico, di temperatura piuttosto elevata e molto ricco di acido solforico, mentre il contrario è vero per un altro solfato di ferro e di potassio, la goldichite $KFe^{3+}(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, scoperta originariamente nelle miniere di San Rafael Swell nell'Utah, e che è relativamente comune a Pozzuoli, ma non è stata ancora trovata né a Vulcano, né in California. Anche qui l'assenza di equivalenti (almeno naturali) di alluminio per tutte queste specie evidenzia una differenza apprezzabile rispetto al ferro.

Interessante è la presenza di solfati che contengono anche cloro: come l' aiolosite $Na_4Bi(SO_4)_3Cl$, che abbiamo già visto. Di questi solfati-cloruri, oltre alla magnesioaubertite, osserviamo la rarissima adranosite $NaAl_2(NH_4)_4(SO_4)_4Cl(OH)_2$ (DEMARTIN *et al.*, 2010b) e la vlodavetsite $AlCa_2(SO_4)_2F_2Cl \cdot 4H_2O$, della quale Vulcano risulta essere il secondo ritrovamento al mondo, dopo la località tipo del vulcano Tolbachik in Kamchatka (VERGASOVA *et al.*, 1995).

Tra i minerali sodiferi, abbondante è soprattutto la tamarugite $NaAl(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (GARAVELLI *et al.*, 1996). Molto subordinati, ma presenti, sono altri minerali di sodio, come la blödite $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, la mirabilite $Na_2(SO_4) \cdot 10H_2O$, la thenardite $Na_2SO_4$ e la sideronatrite $Na_2Fe(SO_4)_2(OH) \cdot 3H_2O$. Tra le poche specie contenenti ammonio presenti in queste fumarole della Baia di Levante, ricordiamo ancora la boussingaultite $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, mentre anche in quelle del cratere della Fossa é stata osservato l'allume d'ammonio tschermigite $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (CAMPOSTRINI *et al.*, 2011); tra i minerali di calcio è presente invece in abbondanza il gesso $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Mentre i minerali di rame sono in pratica del tutto assenti nelle fumarole della cima del vulcano La Fossa, in quelle della Baia di Levante è abbastanza frequente il comune solfato di rame o calcantite $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; molto più interessante è la presenza della magnesioaubertite $(Cu,Mg)Al(SO_4)_2Cl \cdot 14H_2O$ (GEBHARD *et al.*, 1988), una specie trovata unicamente a Vulcano che non si trova tuttavia nelle stesse fumarole che hanno fornito la calcantite.

Altri dati interessanti riguardano la sostituzione dei metalli alcalini (potassio con il cesio o con l'ammonio, od anche con il tallio). Che ad esempio l'allume di Vulcano sia cesifero è noto dagli studi del COSSA della fine dell'Ottocento che non sono di molto posteriori alla stessa scoperta del cesio. Qui tuttavia non è ben chiaro se l'arricchimento in questo metallo non dipenda piuttosto dall'effetto di ricristallizzazioni effettuate sul materiale (non sempre del tutto naturale, in quanto lo stesso COSSA nel 1881 parla di aggiunte di ceneri di sarmenti di viti, o di cloruro ammonico); un parallelo riguarda l'avogadrite $KBF_4$, di cui l'unico campione sinora trovato a Vulcano (CAMPOSTRINI *et al.*, 2011) non é sensibilmente cesifero, a differenza di alcuni esemplari-tipo vesuviani, scoperti nel 1926 dallo ZAMBONINI. Tuttavia, non si può del tutto escludere il caso che il materiale del Vesuvio sia stato di fatto ricristallizzato, o naturalmente per azione dell'acqua sui prodotti fumarolici, od anche, almeno in parte, artificialmente. Della serie challacolloite-hephaistosite, ove tallio e potassio si sostituiscono a vicenda, od anche della sostituzione ammonio-potassio nell'eritrosiderite-kremersite e nella pyracmonite è stato già detto.

Un solfato molto interessante, che contiene anche notevoli quantità di fluoruro ed anche dello ione idrogenosolfato, assai raro questo in natura, é la cossaite $Mg_{0,5}Al_6\ (SO_4)_6(HSO_4)F_6\ 36H_2O$, di scoperta assai recente (DEMARTIN *et al.*, 2011b).

*Il boro*

A Vulcano sono infine presenti parecchi minerali di boro: tra questi vi è soprattutto l'acido borico o sassolite $H_3BO_3$, una specie questa tipica come abbondante prodotto delle fumarole della Fossa e per la cui presenza la nostra isola è una località classica, nota da parecchio tempo. Di scoperta assai recente e molto interessante è invece l'acido metaborico $HBO_2$ o metaborite, come secondo ritrovamento al mondo (CAMPOSTRINI *et al.*, 2011): questa specie si trova pure, tuttavia solo come grande rarità, in alcune fumarole, associata a molta sassolite. Tuttavia, nelle località tipo (cupola salifera della valle di Ak-sa in Russia e lago Inder nel Kazakhstan) la metaborite è una specie dei giacimenti saliferi, ove è presente associata a molto salgemma (halite) e vari borati e dove, per la forte concentrazione salina, l'attività dell'acqua è relativamente bassa ma la temperatura non è particolarmente alta. A Vulcano, invece, la metaborite si è formata quale prodotto di deposizione dei vapori delle

fumarole ma la concentrazione (più precisamente, l'attività) dell' acqua deve essere inferiore a quella che permette la formazione e la deposizione della sassolite, un prodotto questo anche volatile in presenza di vapore. Qualche anno fa a Vulcano è stata scoperta anche la clinometaborite (DEMARTIN *et al.*, 2011), una modificazione monoclina dell'acido metaborico che era nota sinora soltanto come composto artificiale.

Oltre all'acido borico ed ai fluoroborati recentemente scoperti (barberiite, avogadrite, knasibfite: vedi sopra) che non escluderebbero la presenza nei gas delle fumarole del trifluoruro $BF_3$, il boro nei prodotti fumarolici della Fossa forma anche veri e propri borati, di scoperta assai recente (CAMPOSTRINI *et al.*, 2011). Oltre alla larderellite $(NH_4)B_5O_7(OH)_2 \cdot H_2O$, abbiamo anche la rara santite $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$, che fu pure scoperta a Larderello, nei soffioni boraciferi (MERLINO & SARTORI, 1970).

## CONCLUSIONI

L'Isola di Vulcano si è rivelata una località mineralogica di rilevanza mondiale, la cui ricchezza mineralogica la pone, dopo il Vesuvio, al secondo posto tra le località italiane per numero di specie descritte per la prima volta e che offre parecchi interessanti esempi alla chimica. Molti di questi minerali sono il risultato della deposizione di molecole volatili come tali (zolfo, cloruro ferrico); altri derivano dalla reazione dell'ammoniaca con HCl, HF, $BF_3$, $SiF_4$, ecc.; altri ancora (soprattutto i cloruri complessi, o gli stessi ossidi od ossicloruri) sono invece prodotti della reazione di cloruri metallici volatili ($Fe_2Cl_6$, $BiCl_3$, $PbCl_2$, $SnCl_4$, ecc.) con acqua od ammoniaca, od anche tra questi stessi cloruri ed idrogeno solforato.

Gli equilibri termodinamici che ne conseguono sono particolarmente complicati ed interessanti, sempre ammesso che di equilibri si tratti. Si tenga presente che la formazione di complessi più studiata nei laboratori avviene da reazioni in fase liquida (soprattutto acquosa) piuttosto che in fase gassosa.

Altri minerali, soprattutto quelli alluminiferi, derivano sicuramente dall'attacco delle rocce circostanti, e la situazione si complica ulteriormente in presenza di vapori di ammoniaca.

L'arricchimento in bromo e iodio non può che spiegarsi tramite arricchimenti nei vapori stessi, come residuo di degassazione dei mate-

riali interni profondi; questo arricchimento può essere spinto anche in fase finale, all'atto della deposizione dei sublimati.

Uno studio sistematico comparativo dei minerali di Vulcano con quelli del Vesuvio, ha permesso di osservare tra i due vulcani notevoli analogie ed anche sostanziali differenze. Di particolare interesse è la presenza nelle fumarole di entrambi i vulcani di alcuni fluoruri complessi (hieratite, avogadrite, thermessaite) e cloruri di metalli pesanti (cotunnite, pseudocotunnite e challacolloite), tra cui anche minerali di tallio (lafossaite). D'altro canto è particolarmente evidente il fatto che, mentre al Vesuvio sono presenti numerosi minerali contenenti rame, questi invece a Vulcano mancano quasi completamente.

Viceversa, nelle fumarole di Vulcano sono particolarmente abbondanti i minerali contenenti bismuto (specialmente solfuri e solfosali, ma anche alogenuri) che invece al Vesuvio sono del tutto assenti; inoltre, le specie tallifere sinora scoperte sembrano essere molte di più.

Purtroppo, un confronto esauriente tra i due vulcani rimane difficile, dato che al Vesuvio l'attività delle fumarole non è confrontabile con quella che si aveva prima dell'ultima eruzione del 1944, e pertanto non si può escludere che parecchi dei minerali di aspetto incospicuo (vedi ad esempio gli alogenuri di tallio e diversi fluoruri complessi), che soltanto oggi sarebbe stato possibile indiuviduare e studiare adeguatamente con mezzi moderni, siano di fatto sfuggiti in gran parte all'attenzione ed alla raccolta; esempi a questo proposito vengono forniti dalle scoperte della lafossaite e della thermessaite effettuate su vecchi campioni vesuviani proprio in questi ultimi anni, in occasione di un sistematico raffronto con Vulcano.

Infine, una differenza saliente con il Vesuvio è la quasi totale mancanza a Vulcano di quei minerali caratteristici dei proietti che, con la loro bellezza hanno reso famoso nel mondo il vulcano campano.

Vulcano, tenendo fede al suo nome, sembra essere una vera fucina di specie nuove e, viste le continue e numerose scoperte, si può sicuramente affermare che il lavoro da svolgere negli anni a venire rimane ancora molto. A questo proposito, si auspica quindi di riuscire a caratterizzare esaurientemente molte delle decine di specie sicuramente nuove ed assai interessanti che non sono state ancora ufficialmente approvate dalla comunità dei mineralogisti per mancanza di dati adeguati. Una simile potenzialità di nuove scoperte mineralogiche sembra pertanto essere unica almeno in Europa, od addirittura al mondo, con l'unica riserva che riguarda i famosi vulcani della Kamchatka e delle isole Kurili.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI


AFRICANO, F., VAN ROMPAEY, G., BERNARD, A. & LE GUERN, F. (2002): Deposition of trace elements from high temperature gases of Satsuma-Iwojima volcano. *Earth Planets Space* **54**, 275-286.

BERNAUER, F. (1941): Eine Gearksutit-Lagerstätte auf der Insel Vulcano. *Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft* **93**, 65-80.

BORODAEV, Y.S, GARAVELLI, A., KUZMINA, O.V., MOZGOVA, N.N., ORGANOVA, N.I., TRUBKIN, N.V., VURRO, F. (1998): Rare sulfosalts from Vulcano, Aeolian Islands, Italy. I. Se-bearing kirkiite, $Pb_{10}(Bi,As)_6(S,Se)_{19}$. *Can. Mineral.* **36**, 1105-1114.

BORODAEV, Y.S., GARAVELLI, A., GARBARINO, C., GRILLO, S., ORGANOVA, N.I., TRUBKIN, N.V. & VURRO, F. (2000): Rare sulfosalts from Vulcano, Aeolian Islands, Italy. III. Wittite and cannizzarite. *Can. Mineral.* **38**, 23-34.

BORODAEV, Y.S., GARAVELLI, A., GARBARINO, C., GRILLO, S.M., MOZGOVA, N.N., USPENSKAYA, T.Y. & VURRO, F. (2001): Rare sulfosalts from Vulcano, Aeolian Islands, Italy. IV. Lillianite. *Can. Mineral.* **39**, 1383-1396.

BORODAEV, Y.S., GARAVELLI, A., GARBARINO, C., GRILLO, S.M., MOZGOVA, N.N., PAAR, W.H., TOPA, D. & VURRO, F. (2003): Rare sulfosalts from Vulcano, Aeolian Islands, Italy. V. Selenian heyrovskyite. *Can. Mineral.* **41**, 429-440.

BRUN, A. (1917): Contribution à la connaissance de la minéralogie du bore, du lithium et du thallium dans l'exhalation volcanique. *Bull.Soc.Franç,Minéral.* **31**, 107-110.

CAMPOSTRINI, I., DEMARTIN, F., GRAMACCIOLI, C.M. & ORLANDI, P. (2008): Hephaistosite, $TlPb_2Cl_5$, a new thallium mineral species from La Fossa crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. *Can. Mineral.* **46**, 701-708.

CAMPOSTRINI, I., DEMARTIN, F., GRAMACCIOLI, C.M. & RUSSO, M. (2011) *Vulcano. Tre secoli di mineralogia.* Associazione Micro-mineralogica Italiana Ed., Cremona - Italy, 344 pages, ISBN 978-88-905541-0-0.

CAROBBI, G. & CIPRIANI, C. (1952): Ralstonite e bisolfato sodico (matteuccite) fra i prodotti delle fumarole vesuviane. *Rendic.Accad.Naz.le Lincei,* ser.8, **12**(1), 23-29.

CORADOSSI, N., PINARELLI, L. & BERTOLINI, G.L. (1985): Fluttuazioni del rapporto Br/Cl nelle esalazioni fumaroliche di Vulcano (Isole Eolie) e in alcuni prodotti delle loro reazioni. *Rendic.Soc.Ital.Min. e Petr.* **40**, 2, 299-309.

CORADOSSI, N., GARAVELLI, A., SALAMIDA, M. & VURRO, F. (1996) Evolution of Br/Cl ratios in fumarolic salammoniac from Vulcano (Aeolian Islands - Italy). Bulletin of Volcanology, 58, 310-316.

COSSA, A. (1881) Ricerche chimiche sui minerali e roccie dell'Isola di Vulcano. *Atti della Reale Accademia dei Lincei, serie III, Rendiconti della Classe di Scienze Fisiche, Matematiche, Naturali*, **2**, 14 pages.

COSSA, A. (1882a) Sulla hieratite, nuova specie mineralogica. *Transunti dell'Accademia dei Lincei*, serie III, **6**, 141-142.

Cossa, A. (1882b) Sur la Hiératite, espèce minerale nouvelle. Bulletin Societé Française Minéralogie et Cristallographie, 5, 2, 61-62.

Cossa, A. (1884) Hieratit, ein neues Mineral. Zeitschrift für Kristallographie, 8, 305.

Demartin, F., Gramaccioli, C.M., Campostrini, I. & Orlandi, P. (2008a) Thermessaite $K_2[AlF_3|SO_4]$, a new ino-aluminofluoride-sulfate from La Fossa crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. Canadian Mineralogist, **46**, 693-700.

Demartin, F., Gramaccioli, C.M., Campostrini, I. & Orlandi, P. (2008b) Demicheleite, BiSBr, a new mineral from La Fossa crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. American Mineralogist, 93, 1603-1607.

Demartin, F., Campostrini, I. & Gramaccioli, C.M. (2009a) Panichiite, natural ammonium hexachlorostannate, $(NH_4)_2SnCl_6$, from La Fossa crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. Canadian Mineralogist, 47, 367-372.

Demartin, F., Gramaccioli, C.M. & Campostrini, I. (2009b) Steropesite, $Tl_3BiCl_6$, a new thallium bismuth chloride from La Fossa crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. Canadian Mineralogist, 47, 373-380.

Demartin, F., Gramaccioli, C.M. & Campostrini, I. (2009c) Brontesite, $(NH_4)_3PbCl_5$, a new product of fumarolic activity from La Fossa Crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. Canadian Mineralogist, 47, 1237-1243.

Demartin, F., Gramaccioli, C.M. & Campostrini, I. (2009d) Demicheleite-(Cl), BiSCl, a new mineral from La Fossa Crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. American Mineralogist, 94, 1045-1048.

Demartin, F., Gramaccioli, C.M. & Campostrini, I. (2010a) Pyracmonite, $(NH_4)_3Fe(SO_4)_3$, a new ammonium iron sulfate from La Fossa Crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. *Canadian Mineralogist*, 48, 307-313.

Demartin, F., Gramaccioli, C.M. & Campostrini, I. (2010b) Adranosite, $(NH_4)_4NaAl_2(SO_4)_4Cl(OH)_2$, a new ammonium sulfate chloride from La Fossa Crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. *Canadian Mineralogist*, 48, 315-321.

Demartin, F., Gramaccioli, C.M. & Campostrini, I. (2010c) Demicheleite-(I), BiSI, a new mineral from La Fossa Crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. *Min.Mag.* 74(1), 141-145.

Demartin, F., Gramaccioli, C.M. & Campostrini, I. (2010d): Aiolosite, $Na_2(Na_2Bi)(SO_4)_3Cl$, a new sulfate isotypic to apatite from La Fossa Crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. *Am. Mineral.* **95**, 382-385

Demartin, F., Castellano, C., Gramaccioli, C.M. & Campostrini, I. (2010e): Aluminocoquimbite, $AlFe(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, a new aluminium iron sulphate from Grotta dell'Allume, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. *Can.Mineral.* 48, 1465-1468.

Demartin, F., Gramaccioli, C.M. & Campostrini, I. (2011a): Clinometaborite, natural -metaboric acid, from La Fossa crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. *Can.Mineral.* 49, 1273-1279.

Demartin, F., Gramaccioli, C.M., Campostrini, I. & Castellano, C. (2011b): Cossaite, $(Mg_{0.5},)Al_6(SO_4)_6(HSO_4)F_6 \cdot 36H_2O$, a new mineral from La Fossa crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. *Mineralogical Magazine*, 75, 2847-2855.

Demartin, F, Campostrini, I., Castellano, C. & Gramaccioli, C.M. (2012): Argesite, $(NH_4)_7Bi_3Cl_{16}$, a new mineral from La Fossa Crater, Vulcano,

Aeolian Islands, Italy.A first example of the $[Bi_2Cl_{10}]^{4-}$ anion. *Am. Mineral.* **97**, 1446-1451.

FERRARIS, G., GRAMACCIOLI, C.M. (1971): Goldichite, krausite e yavapaiite della solfatara di Pozzuoli. *Atti Acc.Sc.Torino* **105**, 481-492

FULIGNATI, P. & SBRANA, A. (1998): Presence of native gold and tellurium in the active high-sulfidation hydrothermal system of the La Fossa volcano (Vulcano, Italy). *Journal of Volcanology and Geochemical Research* **86**, 187-198.

GARAVELLI, A. LAVIANO, R. & VURRO, F. (1997) Sublimate deposition from hydrothermal fluids at the Fossa crater - Vulcano, Italy. *European Journal of Mineralogy*, **9**, 423-432.

GARAVELLI, A. & VURRO, F. (1994): Barberiite, $NH_4BF_4$, a new mineral from Vulcano, Aeolian Islands,Italy. *Am. Mineral.* **79**, 381-384.

GARAVELLI, A., GRASSO, M.F. & VURRO, F. (1996): Mineral occurrence and depositional processes at Baia di Levante area (Vulcano Island,Italy) *Min. et Petr.Acta* **39**, 251-261.

GARAVELLI, A., MOZGOVA, N.N., ORLANDI, P., BONACCORSI, E., PINTO, D., MO LO, Y. & BORODAEV, YU.S. (2005): Rare sulfosalts from Vulcano, Aeolian Islands, Italy. VI. Vurroite $Pb_{20}Sn_2(Bi,As)_{22}S_{54}Cl_6$, a new mineral species. *Can. Mineral.* **43**, 703-711.

GEBHARD, G., MEDENBACH, O. & GEBERT, W. (1988): Magnesioaubertit, $(Mg,Cu)Al(SO_4)_2Cl{\cdot}14H_2O$, ein neues Chlorsulfat von Vulcano, Liparische Inseln. *Der Aufschluss* **390**, 2, 97-102.

ITALIANO, F. & NUCCIO, P.M. (1996): Isotopic ratios of helium in fumaroles from Vulcano Island.: Result of the 1993-1995 observations. *a Vulcanologica* **8**, 212-214.

ITALIANO, F., PECORAINO, G. & NUCCIO, P.M. (1998): Steam output from fumaroles of an active volcano: Tectonic and magmatic-hydrothermal controls on the degassing system at Vulcano (Aeolian arc). *J.Geophys.Research* **103**, 29,829; 29,842.

KELLER H.L. (1976): Notiz zur Kristallstruktur von $APb_2Cl_5$–Verbindungen; *Zeitschrift für Naturforschung* **31b**, 885.

KRÄMER, V. (1979): Structure of the bismuth-chlorine sulfide $Bi_4Cl_2S_5$. *Acta Cryst.* **B35**, 135-140.

MAZOR, E., CIONI, R., CORAZZA, F., FRATTA, M., MAGRO, G., MATSUO, S., HIRABAYASHI, J., SHINOHARA, H., MARTINI, M., PICCARDI, G., CELLINI-LEGITTIMO, P. (1988): Evolution of fumarolic gases- boundary conditions set by measured parameters: case study at Vulcano, Italy. *Bull. Volcanologique*, **50**, 71-85.

MERLINO, S. & SARTORI, F. (1970): Santite, a new mineral phase from Larderello, Tuscany. *Can. Mineral.* **27**, 159-165.

MITOLO, D., PINTO, D., GARAVELLI, A., BINDI, L., & VURRO, F. (2009): The role of minor substitutions in the crystal structure of natural challacolloite $KPb_2Cl_5$ and hephaistosite $TlPb_2Cl_5$, from Vulcano (Aeolian archipelago, Italy). *Min.Petr.* **96**, 121-128.

PINTO, D., BALIĆ-ŽUNIĆ, T., BONACCORSI, E., BORODAEV, Y.S., GARAVELLI, A., GARBARINO, C., MAKOVICKY, E., VURRO, F. (2006a): Rare sulfosalts from

Vulcano, Aeolian Islands, Italy. VII. Cl-bearing galenobismutite. *Can. Mineral.* **44**, 443-457.

PINTO, D., BALIĆ-ŽUNIĆ, T., GARAVELLI, A., GARBARINO, C., MAKOVICKY, E., VURRO, F. (2006b): First occurrence of close-to-ideal kirkiite at Vulcano (Aeolian Islands, Italy): chemical data and single-crystal X-ray study. *Eur. J. Mineral.* **18**, 393-401.

ROBERTS, A.C., VENANCE, K.E., SEWARD, T.M., GRICE, J.D. & PAAR, W.H. (2006): Lafossaite, a new mineral from the La Fossa Crater, Vulcano, Italy. *Mineralogical Record* **37**, 165-168.

SHCHERBAKOVA,Y.P., BAZHENOVA, L.F. & CHESNOKOV, B.V. (1988): Godovikovite - $NH_4(Al,Fe)(SO_4)_2$, a new ammonium-beating sulfate. *Zap. Vses. Mineral. Obsh.* **117**, 208-211 (in russo).

SKARSTAD, P.M., HUBBARD, C.R., ROTH, R.S. & PARKER, H.S. (1979): The crystal structure of the cation-disordered phase $(Tl_{0.75}Pb_{0.25})_4Cl_5$. *J.Solid State Chemistry* **30**, 65-78.

VERGASOVA, L.P., FILATOV, S.K., STAROVA, G.L., MATUSEVICH, G.L. & FILASOVA, T.M. (1995): Vlodavetsite, $AlCa_2(SO_4)_2F_2Cl{\cdot}4H_2O$ - a new mineral from volcanic exhalations. *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, **343**, 358-360 (in russo).

VURRO, F., GARAVELLI, A., GARBARINO, C., MOËLO, Y. & BORODAEV, Y.S. (1999): Rare sulfosalts from Vulcano, Aeolian Islands, Italy. II. Mozgovaite, $PbBi_4(S,Se)_7$, a new mineral species. *Can. Mineral.* **37**, 1499-1506.

ZAMBONINI, F., DE FIORE, O. & CAROBBI, G. (1924): Su un solfobismutito di piombo di Vulcano (Isole Eolie). *Ann. R. Osservatorio Vesuviano*, serie III, **1**, 31-36.

ZAMBONINI, F. (1926). Sulla presenza, tra i prodotti dell'attuale attività del Vesuvio, di una varietà cesifera del fluoborato di potassio. *Atti R. Accad. Lincei, ser.VI, Classe Sc.fis.mat.e naturali* **3**, 644-649.

ZAMBONINI, F. & CAROBBI, G. (1926): Sulla presenza del fluo-silicato di sodio e di quello di potassio fra i prodotti dell'attuale attività del Vesuvio. *Rendic. Accad. Lincei*, serie 6, **4**, 171-175.

ZELENSKI, N. & BORTNIKOVA, S. (2005): Sublimate speciation at Mutnovsky volcano, Kamchatka. *Eur. J. Mineral.* **17**, 107-118.

ZELENSKI, M., BALIĆ-ŽUNIĆ, T., BINDI, L., GARAVELLI, A., MAKOVICKY, E.R., PINTO, F., VURRO, F. (2006): First occurrence of iodine in natural sulfosalts: the case of mutnovskite $Pb_2AsS_3(I,Cl,Br)$, a new mineral from Mutnovsky volcano, Kamchatka Peninsula, Russian Federation. *American Mineral*. **91**, 21-28.

# INDICE DEL VOLUME


CALABRÒ R.A., Gli idrocarburi tra impatto economico, ricerca e prospettive 3

SACCHI LANDRIANI G., Su alcuni matematici nel secolo dei lumi in Lombardia 33

GATTO M., MARI L., RINALDO A., Modelli spazio-temporali di diffusione, previsione e controllo delle epidemie di colera: dal Sudafrica ad Haiti 47

BROGLIA P., MUSSIO L., Prime misure geodetiche e gravimetriche nel '700 e '800 59

ALBINI A., VITA FINZI P., Una storia poco nota. Le leggi razziali e la chimica. Milano 1941 87

GIORGILLI A., A Kepler's note on secular inequalities 97

SANNA S., Spettroscopia muonica: una sonda microscopica per il magnetismo 121

PIERUCCINI M., Dinamica cooperativa in sistemi complessi: congetture per un modello da confutare 135

SILVESTRI A., Il progetto di riforma scolastica dell'Istituto Lombardo (1848, relatore Carlo Cattaneo) e la Legge Casati (1859) 157

LIMONTA P., MORETTI R.M., MAI S., MARZAGALLI M., MOTTA M., MONTAGNANI MARELLI M., From emerging biological insights to novel treatment strategies in prostate cancer 183

TERENZI P., On the existence of the UCP-basis in complex separable infinite dimensional Banach Spaces 197

DOLERA E., Spatially homogeneous Maxwellian molecules in a neighborhood of the equilibrium 223

GRAMACCIOLI C.M., Le fumarole di Vulcano (Eolie): un laboratorio chimico naturale 239

# INDICE PER MATERIA


## Matematica

Dolera E., Spatially homogeneous Maxwellian molecules in a neighborhood of the equilibrium 223

Terenzi P., On the existence of the UCP-basis in complex separable infinite dimensional Banach Spaces 197

## Meccanica celeste

Giorgilli A., A Kepler's note on secular inequalities 97

## Scienze biologiche

Limonta P., Moretti R.M., Mai S., Marzagalli M., Motta M., Montagnani Marelli M., From emerging biological insights to novel treatment strategies in prostate cancer 183

### Epidemiologia

Gatto M., Mari L., Rinaldo A., Modelli spazio-temporali di diffusione, previsione e controllo delle epidemie di colera: dal Sudafrica ad Haiti 47

## Scienze chimiche

Gramaccioli C.M., Le fumarole di Vulcano (Eolie): un laboratorio chimico naturale 239

## Scienze fisiche

Pieruccini M., Dinamica cooperativa in sistemi complessi: congetture per un modello da confutare 135

**Geodesia**

BROGLIA P., MUSSIO L., Prime misure geodetiche e gravimetriche nel '700 e '800 59

**Magnetismo**

SANNA S., Spettroscopia muonica: una sonda microscopica per il magnetismo 121

**SCIENZE DELLA TERRA**

CALABRÒ R.A., Gli idrocarburi tra impatto economico, ricerca e prospettive 3

**STORIA DELLA CHIMICA**

ALBINI A., VITA FINZI P., Una storia poco nota. Le leggi razziali e la chimica. Milano 1941 87

**STORIA DELLA SCIENZA**

SACCHI LANDRIANI G., Su alcuni matematici nel secolo dei lumi in Lombardia 33

**STORIA DELLA TECNICA**

SILVESTRI A., Il progetto di riforma scolastica dell'Istituto Lombardo (1848, relatore Carlo Cattaneo) e la Legge Casati (1859) 157

Finito di stampare nel mese di Settembre 2014

Decreto Pres. Tribunale 10 gennaio 1961, n. 5504 registro cancelleria
Direttore responsabile: Adele Robbiati Bianchi