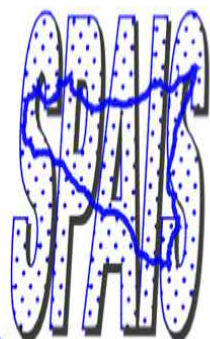


SCUOLA PERMANENTE PER L'AGGIORNAMENTO
DEGLI INSEGNANTI DI SCIENZE



*Scuola Permanente per l'Aggiornamento
degli Insegnanti di Scienze*



V EDIZIONE \approx MATERIA & LUCE

CATANIA 4 · 8 NOVEMBRE 2011

A cura di

Michele A. Floriano
Anna Caronia



Scuola Permanente per l'Aggiornamento degli Insegnanti di Scienze

Quali conoscenze di base per comprendere l'innovazione?

Contributi alla Scuola Permanente per l'Aggiornamento degli Insegnanti di Scienze

V edizione: "MATERIA & LUCE"

CATANIA, 4 – 8 NOVEMBRE 2011

Editors:

Michele Antonio Floriano

Anna Caronia

Quaderni di Ricerca in Didattica (Science), Numero speciale 3

Editor in Chief: Claudio Fazio – University of Palermo, Italy

Deputy Editor in Chief: Benedetto di Paola - University of Palermo, Italy

ISBN 978-88-907460-1-7

First edition, January 2013

Indice

Programma della Scuola

7

Prefazione

di Michele A. Floriano e Anna Caronia

Materia e luce

8

1 Giuseppe Gembillo

Materia e luce. Louis de Broglie tra "orgoglio e pregiudizio"

9

2 Menico Rizzi

Dai geni ai cristalli: l'uso della biocristallografia nella ricerca biomedica e biotecnologica

14

3 Mariano Venanzi

Luce e molecole. Tre pezzi facili

19

4 Paola Quatrini

Procarioti dalle mille risorse: nuove scoperte sui metabolismi batterici che utilizzano la luce

26

5 Fabio Caradonna

Luci ed ombre sul DNA: non è solo un modo di dire!

34

6 Giovanni Magliarditi

Radioattività ambientale

38

7 Giovanni Villani

Materiale e immateriale in interazione

48

8 Margherita Venturi

Vivere e convivere con le radiazioni

53

9 Elena Ghibaudi

La proteina verde fluorescente ovvero come una medusa rivoluzionò la biochimica

59

10 Mauro Cavallaro

La bioluminescenza nei pesci batifili dello Stretto di Messina
64

11 Elisabetta Oddo

Nuove frontiere della fotosintesi clorofilliana: la foglia artificiale
75

12 Delia Chillura Martino

Metodi non distruttivi per la diagnosi di beni culturali
80

13 Autori vari

Lavori di gruppo
87

Metodi non distruttivi per la diagnosi di beni culturali

Delia Chillura Martino

Dipartimento di Chimica "S. Cannizzaro", Università degli Studi di Palermo
Viale delle Scienze, P.co d'Orleans II, Pad. 17, 90128 Palermo

E-mail: delia.chilluramartino@unipa.it

Abstract. La conoscenza dei materiali, in termini di composizione, di morfologia e di struttura, costituenti manufatti di varia natura è, oggi, di grande importanza in vari settori scientifici e tecnologici. La comprensione dei processi che possiamo, genericamente, raggruppare secondo la definizione "interazione radiazione-materia" ha portato allo sviluppo di una serie di tecniche di caratterizzazione spettroscopica e strutturale della materia che trovano applicazione nello studio di materiali dai più nuovi e innovativi a quelli archeologici. Negli ultimi decenni, l'approfondimento delle problematiche legate alla comprensione dei processi di sviluppo delle conoscenze ha promosso un connubio sempre più stretto tra gli studi archeologici e quelli scientifici. Gli studi interdisciplinari si sono sviluppati così tanto da coniare il termine archeometria per descriverli. In questo contributo, viene introdotta la spettrofotometria di emissione di fluorescenza. Nell'ambito delle sue applicazioni, viene proposta una panoramica di specifici casi studio in ambito archeometrico. In particolare, sono presentati i risultati ottenuti da ceramiche tricromiche neolitiche siciliane e da intonaci dipinti dalla Catacomba di Villagrazia di Carini. Viene discusso come l'utilizzo sinergico di tale tecnica spettroscopica e di tecniche di indagine strutturale e morfologica quali la diffrazione di raggi-X e le microscopie ottica e elettronica contribuisca a meglio definire il livello di conoscenza su tali reperti. Le informazioni ottenute sono di ausilio all'archeologo al fine di stabilire il livello di tecnologia acquisito da popolazioni antiche.

1. Introduzione

L'archeometria, secondo la definizione a cura di Emanuela Sibilia[1] *"si occupa dello studio scientifico dei materiali di cui il patrimonio artistico è costituito e dei contesti naturali in cui i beni sono stati ritrovati nel tempo. ... Ampliandosi rispetto al primario legame con l'Archeologia, da cui il termine ha avuto origine, l'Archeometria comprende oggi le discipline, le tecniche ed i metodi atti ad estrarre dai reperti, dai manufatti e dai contesti molte informazioni necessarie per gli storici, per i conservatori, per i restauratori, per una più completa lettura storica dell'oggetto e del monumento, per migliorarne la conservazione, per progettare il restauro."*

Sebbene tale definizione sia, apparentemente, lontana dagli interessi e dagli obiettivi della gente comune, lo sviluppo di musei di arte moderna e contemporanea, dell'archeologia industriale, dei musei etnografici ha notevolmente avvicinato il pubblico a problematiche specifiche nell'ambito dei Beni Culturali, quali, ad esempio, cosa rappresentava l'arte in tempi antichi, come venivano realizzati i manufatti, come venivano scambiati tra i popoli, quando, dove e come sono apparse, sviluppate e scomparse delle tecnologie.

Per l'esame, la caratterizzazione e l'analisi di manufatti di interesse nei Beni Culturali e dei loro materiali costituenti, è necessaria l'accessibilità a una serie di tecniche non-distruttive e non-invasive. Questo consente di poter ripetere le analisi nel tempo ai fini, non soltanto della comprensione della manifattura dell'oggetto, ma della sua evoluzione e/o degrado. Tale comprensione fornisce una base razionale per il restauro, la conservazione e la fruizione del bene.

I materiali di interesse nei Beni Culturali sono i più svariati, dalle rocce, gemme, ceramiche, terrecotte, smalti, vetri, legno, carta, tessuti, ossa, metalli, etc., fino materiali sintetici prodotti negli ultimi due secoli.

All'enorme varietà dei materiali si aggiunge la composizione dei manufatti spesso complicata e indeterminata o almeno incerta. Di conseguenza è, generalmente, utile combinare i risultati ottenuti mediante varie tecniche analitiche per ottenere informazioni pertinenti. Inoltre, data l'unicità e/o la rarità dei reperti, è necessario che le tecniche siano ben consolidate e prevedano l'utilizzo di metodi non-distruttivi e non-di-contatto evitando il campionamento.

In questo contesto, la spettrofotometria di fluorescenza a raggi-X (XRF) è una tecnica elementare, non consente la determinazione della composizione in termini di composti, che viene largamente applicata grazie alla semplicità di utilizzo e di interpretazione dei risultati, alla rapidità di acquisizione, affidabilità e riproducibilità del metodo. Inoltre, lo sviluppo di moderna strumentazione ne permette l'uso non-invasivo e non-distruttivo. Tuttavia, le informazioni quantitative sono difficili da acquisire a causa dei limiti intrinseci e/o strumentali nella determinazione degli elementi a più basso numero atomico e dall'effetto matrice.

In questo contributo vengono illustrati i principi teorici alla base della tecnica XRF e presentate alcune applicazioni in campo archeologico. In particolare, sono presentati alcuni risultati ottenuti da ceramiche tri-cromiche neolitiche siciliane e da intonaci dipinti dalla Catacomba di Villagrazia di Carini evidenziando come la combinazione di tecniche complementari, composizionali, strutturali e morfologiche contribuisca a meglio definire il livello di tecnologia acquisito da popolazioni in vari contesti storici.

2. La fluorescenza a raggi-X: principi teorici.

La spettrofotometria XRF è una tecnica non distruttiva in grado di fornire informazioni sulla composizione elementare dei materiali. Essa viene applicata allo studio di materiali sotto forma di solidi, polveri, liquidi, film sottili e permette di determinare simultaneamente gli elementi presenti in un campione in un intervallo di concentrazione che va da qualche parte per milione (ppm) fino a vari percento.

L'analisi XRF consiste semplicemente nell'irradiazione di un campione con elettroni, raggi X o raggi γ e nel rivelare la radiazione secondaria emessa dal campione.[2]

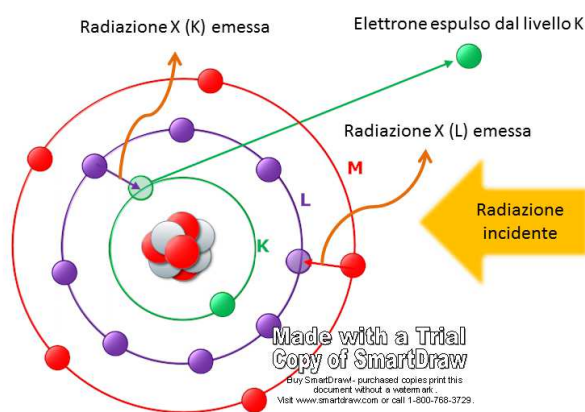


Figura 1. Rappresentazione schematica del processo di emissione di fluorescenza X

La radiazione incidente, di energia appropriata, causa l'espulsione di un elettrone da un livello energetico interno (effetto fotoelettrico) causando la formazione di uno ione eccitato. La successiva redistribuzione degli elettroni genera la formazione di uno ione a più bassa energia. Durante questo processo, schematicamente rappresentato in figura 1, l'atomo emette radiazione X con un'energia pari alla differenza tra le energie dei livelli energetici coinvolti, *radiazione caratteristica*. Questa differenza è caratteristica dell'atomo coinvolto nel processo in conseguenza dell'aumento progressivo delle differenze di energia tra i livelli con il numero atomico. In funzione dell'elettrone di *core* coinvolto nel processo e dell'elettrone che decade nel livello dove

è stata generata la lacuna, si producono serie di righe caratteristiche (K, L e M). I processi sono schematicamente rappresentati in figura 2.

Le diverse linee appartenenti ad una serie sono prodotte da transizioni di elettroni che provengono dai diversi orbitali appartenenti allo stesso livello energetico.

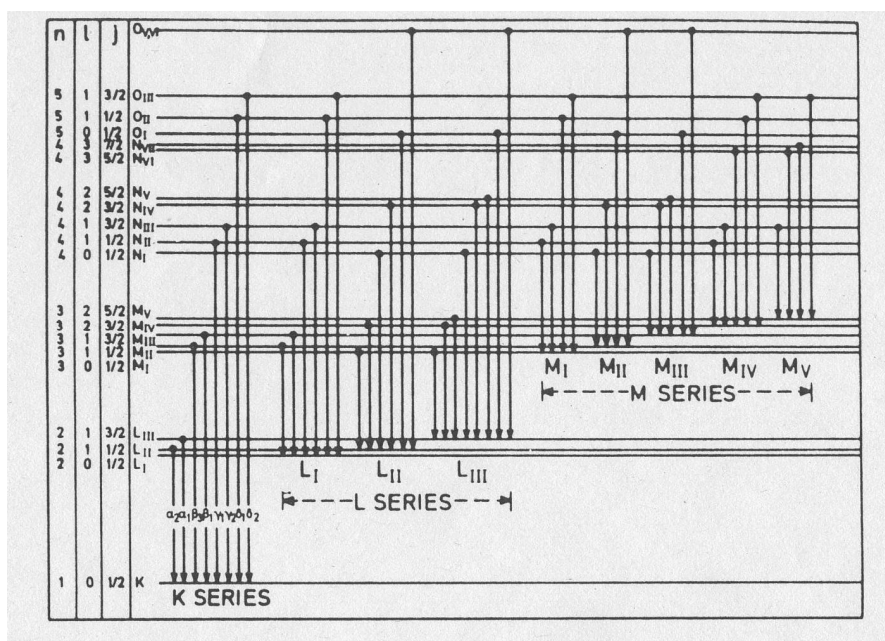


Figura 2: Diagramma parziale dei livelli energetici raffigurante le transizioni che originano la radiazione X.

È importante sottolineare che per tutti gli elementi, eccetto i più leggeri, le lunghezze d'onda delle righe X caratteristiche sono indipendenti dallo stato chimico e fisico dell'elemento dato che le transizioni responsabili di queste righe coinvolgono elettroni che non prendono parte ai legami. Così, ad esempio, la posizione delle righe $K\alpha$ per il molibdeno è la stessa indipendentemente dal fatto che il bersaglio sia il metallo puro, il suo ossido o il suo solfuro.[3]

Lo spettro di emissione è, quindi, costituito (almeno in teoria) da tante serie di linee quanti sono gli elementi costituenti il campione. Il primo elemento che dà emissione di fluorescenza è il Li, anche se gli elementi più leggeri hanno bassa probabilità di emissione di fluorescenza e spesso non sono rivelati.

Lo spettro a linee è sovrapposto a uno spettro continuo (Bremsstrahlung) causato dalla decelerazione degli elettroni in un campo di forze generato dagli atomi costituenti il campione.

Il campione diffonde anche la radiazione incidente coerentemente, quando esiste una relazione di fase tra la radiazione incidente e quella diffusa, e incoerentemente, quando non esiste alcuna relazione di fase tra la radiazione incidente e diffusa, generando anche linee dovute alla diffusione Rayleigh (coerente) e Compton (diffusione anelastica) causando nello spettro anche la comparsa di tali contributi.

L'intensità di ciascuna linea di fluorescenza è proporzionale, entro certi limiti, alla concentrazione dell'elemento. Infatti, è necessario tenere in considerazione l'efficienza dell'emissione di fluorescenza e l'effetto matrice. Questi fattori complicano l'elaborazione degli spettri ai fini di determinazioni quantitative.

3. La fluorescenza a raggi-X: applicazioni a materiali di interesse nei Beni Culturali.

La tecnica XRF, come detto in precedenza, permette di determinare la composizione elementale di una varietà di materiali.

I due casi studio, di seguito riportati, nascono da collaborazioni con il Dott. Massimo Cultraro, archeologo dell'Istituto per i Beni Archeologici e Monumentali del CNR di Catania e con la Prof. Rosa Maria Bonacasa Carra, del Dipartimento di Beni Archeologici dell'Università di Palermo.

3.1 Indagine composizionale sui pigmenti di ceramica policroma preistorica siciliana.

Le ceramiche, tra i materiali di interesse nei Beni Culturali, suscitano particolare interesse perché, in conseguenza della loro elevata inerzia chimica, si preservano in buone condizioni per lunghi periodi di tempo. E' infatti lo studio delle ceramiche che ha contribuito a stabilire livelli tecnologici acquisiti da popolazioni antiche, di ipotizzare vie di scambio sia dei materiali grezzi sia dei manufatti, e di conoscere usi e costumi di popolazioni per le quali sono carenti o assenti fonti documentali.

La collocazione temporale di svariati frammenti ceramici provenienti dall'area del Mediterraneo Orientale è relativamente recente, infatti è grazie agli studi di Bernabò-Brea (1961) condotti a Lipari che è stato possibile ricostruire una sicura e precisa griglia diacronica correlabile con le principali manifestazioni pre- e proto-storiche del bacino del Mediterraneo.[4]

Gli archeologi hanno proposto vari modelli che tengono in considerazione sia la diffusione delle conoscenze dall'Oriente verso l'Occidente sia le peculiarità locali. Le più antiche testimonianze di insediamenti neolitici sono quelle dell'area sudorientale della penisola, caratterizzate dalla cultura della Ceramica Impressa (prima metà del VI millennio). In Sicilia le testimonianze di questo periodo sono riconducibili alla ceramica impressa denominata Kronio (dal monte omonimo). Il diffondersi della ceramica dipinta a partire dal Neolitico Medio ha determinato la formazione di diversi stili decorativi i quali, a causa di incomplete sequenze stratigrafiche, non sempre possono essere classificati all'interno di una sequenza diacronica [5].

Sebbene le conoscenze relative ai materiali e alle tecnologie utilizzate per la produzione dei manufatti ceramici siano ben consolidate[6], ad oggi, le informazioni relative alla composizione degli strati dipinti sono assolutamente carenti. In questo contesto si inserisce la caratterizzazione di alcuni frammenti dipinti di ceramiche neolitiche provenienti dall'area Orientale della Sicilia.

I campioni provengono da raccolte di superficie: - nell'area dell'insediamento di località Fogliuta, a circa 1 Km ad Est della moderna cittadina di Adrano, sulle falde occidentali dell'Etna; - nel villaggio localizzato in località Muglia lungo il corso del fiume Gornalunga (territorio di Catenanuova, Enna); - nel sito di Trefontane, presso Paternò (Catania). I campioni sono collocabili in un periodo che va dal 5500 al 4500 a.C.

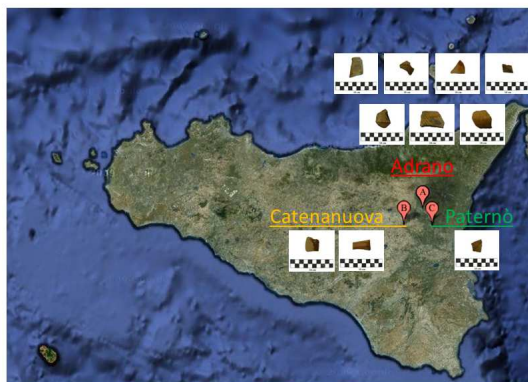


Figura 3: Inquadramento topografico dei siti da cui provengono i campioni analizzati

I frammenti presentano sulla superficie esterna decori realizzati con pigmenti in varie tonalità di ocre, rosso e nero. Gli spettri XRF acquisiti sulle aree di diverso colore, in maniera non distruttiva e senza alcuna preliminare preparazione del campione, hanno evidenziato la presenza di Si, Ca, Mn, Fe e Sr. La presenza di Si e Ca è da attribuire alla matrice ceramica o eventualmente alla presenza di depositi alluvionali. La presenza di Sr si accompagna spesso al Ca. La presenza di Fe e Mn è da attribuire allo specifico pigmento utilizzato. Dal rapporto tra le intensità delle linee di fluorescenza di tali elementi è emerso che nella maggior parte dei casi la scelta del vasaio si è orientata verso l'utilizzo di minerali quali l'ematite e ossidi di manganese per ragioni stilistico-decorative. Solo in due casi è emerso l'uso di pigmenti neri di origine vegetale. Questo, assieme alla collocazione topologica e archeologica, suggerisce che i due frammenti siano provenienti da oggetti di importazione.

3.2 Caratterizzazione di intonaci dipinti della Catacomba di Villagrazia di Carini.

Negli ultimi anni un particolare interesse archeologico ed artistico è stato riscontrato nello studio degli intonaci e delle pitture murali provenienti non solo dalle domus ma anche dalle altre tipologie di complessi monumentali di età romana. Fino a questo momento ben poco è presente in letteratura riguardo ai materiali e alle tecniche impiegate per ottenere gli intonaci. Informazioni su tali aspetti possono contribuire ad affinare le conoscenze relative alle metodiche di produzione e a scoprire il segreto della loro durata straordinaria.[7-11]. In questo contesto si inserisce lo studio condotto su alcuni frammenti di intonaco provenienti dalla Catacomba di Villagrazia di Carini (PA) con lo scopo di acquisire informazioni sulla composizione dei materiali e sulle metodiche di produzione nell'ottica di ampliare le conoscenze necessarie a completare il quadro etno-antropologico e fornire informazioni utili riguardo le metodiche di intervento conservativo. La scelta di studiare gli intonaci deriva dal fatto che tale tipologia di materiale, a differenza degli altri reperti riportati alla luce nella catacomba, essendo a diretto contatto con l'ambiente, costituisce sicuramente un indicatore sensibile e attendibile delle condizioni climatiche e eventualmente della tipologia e dei meccanismi di degrado in atto.

Il complesso catacombale di Villagrazia di Carini sorge in un vasto territorio che negli ultimi decenni ha subito numerosi sconvolgimenti edilizi. Esso si estende per circa 4 Km andando dalla costa verso l'interno e, grazie alla sua posizione geografica interessante, nell'antichità è stato al centro di numerose dinamiche di popolamento. La convergenza fra i dati archeologici e le fonti itinerarie unite alla persistenza della rete viaria sia interna che costiera indicano la presenza e lo sviluppo in questa piana di un nucleo tardo romano, bizantino e medievale che precede la fondazione normanna. Per una completa descrizione della topografia dell'area catacombale, dei risultati delle campagne di scavo e della storia del sito si rimanda alla letteratura specifica.[12-15]

Dalla campagna di scavi condotta nel 2006 sono stati riportati alla luce due arcosoli per bambini (X.10.9 e X.10.A4) situati nello stesso cubicolo (X. 10) e ritenuti interessanti per i motivi stilistici e iconografici dei dipinti presenti sulle loro pareti.[16, 17] I dipinti murali presenti nei due arcosoli si collocano in un intervallo temporale che va dalla seconda metà del IV secolo agli inizi del V e l'iconografia rappresentata nell'arcosolio X. 10 A4 appare precedente rispetto all'altra come dedotto dalla sua posizione nel cubicolo oltre che dalla maggiore ricchezza decorativa di scena.

I frammenti di intonaco, mostrati in figura 4, provenienti dai due arcosoli sono stati studiati utilizzando alcune tecniche tra di loro complementari.

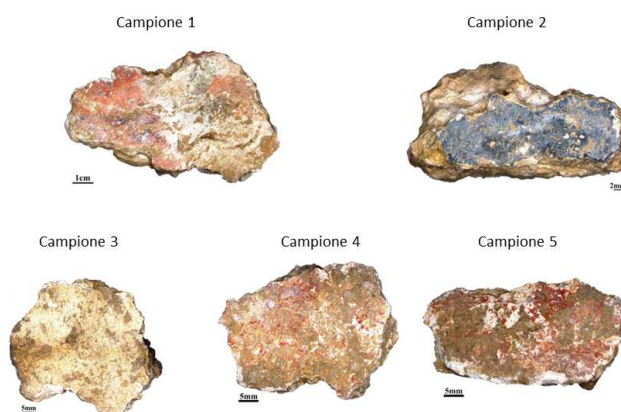


Figura 4: I campioni analizzati: i campioni 1 e 2 provengono dall'arcosolio X.10.9, i campioni 3, 4 e 5 provengono dall'arcosolio X.10.A4.

Lo studio mediante la spettrometria XRF, in maniera non-distruttiva e senza alcuna preliminare preparazione del campione, ha permesso di ricavare informazione sulla presenza di elementi caratteristici

nelle regioni a diverso colore. In particolare, la contemporanea presenza di Fe e Pb nelle zone di colore rosso suggerisce che il pigmento utilizzato in queste aree è una miscela di ematite e minio, la presenza di Fe, Mg e Al nelle zone di colore verde indica la presenza di alluminosilicati. Questo risultato è stato supportato dalle analisi di spettroscopia micro-Raman e di diffrazione di raggi-X che hanno confermato la presenza di glauconite e di celadonite. Più interessante è risultata l'area di colore blu, nella quale è stata riscontrata la presenza di Cu. I risultati delle analisi di spettroscopia micro-Raman e di diffrazione di raggi-X evidenziano, in questo caso, la presenza di quarzo e calcite indicando che il pigmento utilizzato è un pigmento di sintesi: il blu egizio. Le aree di colore bianco sono caratterizzate dall'esclusiva presenza di calcite.

4. Conclusioni.

L'utilizzo della spettrometria di fluorescenza X, così come di tutte le tecniche spettroscopiche, è in costante aumento per svariati tipi di analisi, composizionali e strutturali. Lo sviluppo di nuova strumentazione, anche portatile, ne consente l'utilizzo sia in-situ che ex-situ su svariate tipologie di materiali anche in maniera non-distruttiva.

In campo archeometrico le applicazioni delle tecniche spettroscopiche consentono di ricavare informazioni indispensabili per una corretta collocazione archeologica, per stabilire l'autenticità dei reperti e per progettare e realizzare correttamente protocolli di intervento conservativo o di restauro in grado di prolungare la fruibilità del bene.

In questo contributo sono stati riportati alcuni risultati ottenuti dall'analisi di pigmenti da ceramiche tri-cromiche neolitiche e da frammenti di intonaco provenienti dalla Catacomba di Villagrazia di Carini. I risultati hanno messo in evidenza l'utilizzo di minerali del Mn per l'ottenimento del colore bruno-nero nelle ceramiche neolitiche. Questa costituisce una prima evidenza dell'acquisizione di un livello tecnologico avanzato da parte di popolazioni di quel periodo. Tale tecnologia, tuttavia, non sembra essere comune a tutte le maestranze artigianali della Sicilia neolitica, permettendo di avanzare l'ipotesi che fosse un presidio di popolazioni locali.

I pigmenti riscontrati nei frammenti di intonaco della catacomba di Villagrazia di Carini hanno evidenziato l'uso di materiali diversi per l'ottenimento di tonalità e di sfumature particolari che contribuiscono al pregio estetico dei dipinti. La conoscenza della composizione dei pigmenti si rivela particolarmente importante per la definizione di corretti protocolli di intervento sul Bene in esame.

Ringraziamenti

Un sentito ringraziamento è dovuto al Dott. Massimo Cultraro dell'Istituto per i Beni Archeologici e Monumentali del CNR di Catania per le preziose lezioni sull'archeologia preistorica.

Grazie alla Prof. Rosa Maria Bonacasa Carra, del Dipartimento di Beni Archeologici dell'Università di Palermo, che con grande pazienza ed entusiasmo mi ha introdotto agli aspetti topografici, storici e archeologici della Catacomba di Villagrazia di Carini.

Un doveroso ringraziamento anche alla Dott.ssa Barbara Mazzei, restauratrice della Pontificia Commissione di Archeologia Sacra. Le discussioni estive nella fresca penombra della catacomba sono state preziose. Senza il contributo critico dei colleghi il lavoro, qui parzialmente riportato, non sarebbe stato possibile.

Bibliografia

- [1] <http://www.associazioneaiar.it/archeometria.pdf>
- [2] Cesareo, R. (1988) Photon Induced X-ray Emission. In R. Cesareo (Ed.) *Nuclear Analytical Techniques in Medicine* (pp. 19–121) Amsterdam: Elsevier.
- [3] Skoog, A. D., Leary, J. J. (2000) *Chimica analitica strumentale* Napoli: EDISES (pp.518-519)
- [4] Bernabò Brea, L. (1961) *La Sicilia prima dei Greci* Milano: Il Saggiatore.
- [5] Tusa, S. (1999) *La Sicilia nella Preistoria* Palermo: Sellerio.

- [6] Vidale, M. (2007) *Ceramica e Archeologia* Roma: Carocci - Le Bussole.
- [7] Augusti, S. (1998) *I colori Pompeiani* Roma: De Luca.
- [8] Barbet, A. (1998) *Romana Pictura* Milano: Electa.
- [9] Fagnano, C., Tinti, A., Taddei, P., Baraldi, P. (2003) In *Ricordo di A. Bertoluzza* Bologna: Clueb. (p. 125)
- [10] Mazzocchin, G. A., Agnoli, F., Salvadori, M. Colpo, I. (2003) Analysis of pigments from Roman wall paintings found in Vicenza. *Talanta*, 61, 565-572.
- [11] Pavià, S., Caro, S. (2008) An investigation of Roman mortar technology through the petrographic analysis of archaeological material. *Construction and Building Materials*, 22, 1807–1811.
- [12] Carra Bonacasa, R.M. (2003) La catacomba di Villagrazia di Carini: una scoperta recente. *Scavi e Restauri* (p. 33).
- [13] Giuffrida, A. (1789) La produzione dello zucchero in un opificio della piana di Carini nella seconda metà del sec. XV. *Quaderni del circolo Semiologico Siciliano*, 12-13, 141-155.
- [14] Carra, R.M. (2006) La catacomba di Villagrazia di Carini e il problema della ecclesia carinensis. I risultati delle recenti esplorazioni. *Scavi e Restauri* (pp 5-11).
- [15] Vitale, E. (2006) La catacomba di Villagrazia di Carini e il problema della ecclesia. I risultati delle recenti esplorazioni. *Scavi e restauri* (pp 24-35).
- [16] Carra Bonacasa, R.M. (2006) L'adozione dei Magi in due arcosoli della catacomba di Villagrazia di Carini. *Rivista di Archeologia Cristiana*, 82, 55-74.
- [17] Carra, R.M. (2008) La catacomba di Villagrazia di Carini. Un esempio di architettura funeraria paleocristiana in Sicilia.