



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale in Scienze Chimiche
per la Conservazione e il Restauro

Tesi di Laurea

—

Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Ricostruzione degli impatti ambientali delle attività Maya nelle Lowlands del Guatemala mediante analisi multielementare di un record sedimentario del lago Petén Itzá

Relatore

Ch. Prof. Dario Battistel

Correlatori

Dott. Marco Roman
Prof.ssa Eleonora Balliana

Laureando

Andrea Marchetti
Matricola 834984

Anno Accademico
2015 / 2016

INDICE DEI CONTENUTI

ABSTRACT	iii
1. INTRODUZIONE.....	1
1.1 CONTESTO STORICO E ARCHEOLOGICO.....	1
1.1.1 Cronologia delle popolazioni mesoamericane	1
1.1.2 Il rapporto tra i Maya e l'ambiente.....	10
1.1.3 La metallurgia in Mesoamerica	13
1.2 AREA OGGETTO DELLO STUDIO.....	19
1.2.1 Il lago Petén Itzá	19
1.2.2 I dintorni del lago	21
1.3 MATRICE SEDIMENTARIA OGGETTO DELLO STUDIO.....	28
1.4 ANALITI CONSIDERATI	30
1.4.1 Elementi in traccia.....	30
1.4.2 Terre rare	33
1.4.3 Rapporti isotopici del piombo	34
1.4.4 Tracce ambientali di processi metallurgici.....	35
2. MATERIALI E METODI.....	37
2.1 FASE PRE-ANALITICA	37
2.1.1 Scelta dei campioni	37
2.1.2 Preparazione dei campioni per l'analisi ICP-MS.....	39
2.2 ANALISI STRUMENTALE	41
2.2.1 ICP-MS.....	41
2.2.2 Analisi del carbonio inorganico totale (TIC)	53
3. RISULTATI E DISCUSSIONE	57
3.1 MESSA A PUNTO E VALIDAZIONE DEL METODO.....	57
3.1.1 Valutazione del LOD strumentale e del bianco reagenti.....	57
3.1.2 Valutazione dei bianchi procedurali	58
3.1.3 Ottimizzazione del metodo strumentale	60
3.1.4 Validazione del metodo.....	63

3.2	COMPOSIZIONE DEL SEDIMENTO	66
3.3	ELEMENTI IN TRACCIA	69
3.3.1	Sintesi dei dati	69
3.3.2	Profili di concentrazione	70
3.3.3	Fattori di arricchimento	77
3.3.4	Flussi standardizzati	91
3.4	TERRE RARE	103
3.4.1	Sintesi dei dati e profili di concentrazione	103
3.4.2	Anomalia del cerio	106
3.4.3	Rapporto LREE/HREE	108
3.4	ISOTOPI DEL PIOMBO	111
3.4.1	Sintesi dei dati	111
3.4.2	Andamento temporale dei rapporti	112
4.	CONCLUSIONI	117
	APPENDICI	121
	BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA	123

ABSTRACT

Il presente lavoro di tesi si è posto l'obiettivo di ricostruire gli impatti ambientali delle attività agricole e metallurgiche delle popolazioni Maya che abitarono il Bacino del Petén, nelle *Lowlands* del Guatemala, tra 2000 a.C. e 1600 d.C.. A questo scopo sono state effettuate analisi multielementari di 55 campioni di un *record* sedimentario proveniente dal lago Petén Itzá, rappresentativi di un intervallo temporale di circa 5150 anni, dal 3350 a.C. fino all'epoca recente (1800 d.C.). La carota di sedimento (PI 5 VI 02 11B) è stata prelevata nel bacino nord del lago nel giugno 2002 nell'ambito della campagna di campionamento condotta da Hillesheim e colleghi, e già precedentemente analizzata per la presenza di *marker* organici di paleoincendi.

Lo studio ha previsto una prima parte di sviluppo della metodica analitica, in particolare della procedura di mineralizzazione dei campioni. Il metodo è stato impostato per consentire sia la determinazione degli elementi del gruppo del platino (primariamente l'oro), di particolare interesse archeologico ma difficili da quantificare data la loro concentrazione estremamente bassa, sia la successiva/complementare determinazione della maggior parte degli altri elementi in traccia, delle terre rare e degli isotopi del piombo. La metodologia preparativa messa a punto consiste in una mineralizzazione acida frazionata del sedimento in forno a microonde, che prevede una prima digestione in acqua regia e una successiva digestione del residuo in una miscela di HNO₃ e HF. I digeriti sono stati opportunamente diluiti e analizzati in *run* analitici distinti mediante spettrometria di massa ICP. Particolare attenzione è stata riservata all'ottimizzazione delle strategie di calibrazione, utilizzando *standard* interni (rodio e piombo) per le determinazioni multielementari e la tecnica di *bracketing* per gli isotopi del piombo, alla valutazione dei bianchi e alla validazione mediante analisi di un materiale certificato.

Complessivamente, sono stati determinati 37 elementi, tra cui l'intera serie delle terre rare (14 elementi); oro, iridio e platino; tutti i 4 isotopi del piombo e rispettivi rapporti. Utilizzando un analizzatore di carbonio è stato inoltre determinato il carbonio inorganico negli stessi campioni. I dati ottenuti sono stati trattati calcolando le concentrazioni nel solido e la loro versione standardizzata con relativa analisi fattoriale, i fattori di arricchimento rispetto a diversi *standard*, i flussi, le anomalie caratteristiche delle terre rare, e rappresentando i diagrammi dei rapporti isotopici del piombo. I risultati sono stati inoltre valutati nel contesto dei dati precedentemente ottenuti per la stessa carota, in particolare i *marker* di paleoincendi e il carbonio organico totale, e rispetto alla letteratura.

Complessivamente, i risultati hanno consentito di ricostruire circa 5000 anni di storia del lago Petén Itzá attraverso le caratteristiche geochemiche del suo sedimento. Lo studio non ha consentito di individuare specifiche tracce di attività metallurgiche, evidenziando tuttavia i significativi impatti dell'attività agricola delle popolazioni Maya, con conseguenti cambiamenti della vegetazione, impoverimento ed erosione dei suoli, ma anche i cambiamenti climatici e gli eventi naturali come le eruzioni vulcaniche che hanno accompagnato e condizionato le varie fasi del popolamento umano nella regione. La loro interpretazione ha

aperto la strada a considerazioni più ampie sulla portata dell'impatto antropico che le popolazioni Maya hanno avuto sulla regione del Petén, e sul collasso demografico che interessò la loro civiltà intorno all'anno 1000 d.C..

Questo lavoro propone un approccio innovativo per lo studio degli impatti ambientali delle attività umane in antichità, che consente di affiancare alle analisi strettamente archeologiche ed archeometriche un complesso di informazioni sul contesto ambientale che è di fondamentale utilità per capire come l'evoluzione di un insediamento umano e l'ambiente circostante si influenzino reciprocamente.

1. INTRODUZIONE

1.1 CONTESTO STORICO E ARCHEOLOGICO

1.1.1 Cronologia delle popolazioni mesoamericane

Con il termine Mesoamerica si fa riferimento alla macroregione che comprende Messico centrale e del sud, Guatemala, Honduras occidentale, El Salvador e Belize (Figura 1), e corrisponde ad uno dei due principali centri di comparsa delle prime civiltà nel continente americano.



Figura 1_Confini della regione mesoamericana [adattata da (Foster, 2002)].

Questa regione è caratterizzata da una storia travagliata e complessa, dall'avvicinarsi di popolazioni e culture differenti che portarono, in poco più di 3500 anni di storia, ad uno sviluppo culturale e demografico straordinario. Si stima, infatti, che all'inizio dell'invasione spagnola dello Yucatan (nel XVI secolo), almeno 25 milioni di persone abitassero la regione, distribuite tra enormi e multietnici conglomerati urbani e piccoli villaggi agricoli (Hosler, 1994). Per dare un'idea della complessità dell'organizzazione geopolitica della regione viene riportata in Figura 2 una mappa del Mesoamerica (comprendente in realtà anche Messico del nord e parte del Centro America) nel XVI secolo, in cui le singole aree evidenziate corrispondono a popolazioni differenti, anche se in generale strettamente interconnesse tra loro.



Figura 2_ Rappresentazione della complessità geopolitica della regione mesoamericana al tempo del contatto con i conquistadores spagnoli (XVI secolo); ogni colore identifica una popolazione diversa e quindi lingue, costumi e forme di espressione artistica differenti (spesso solo leggermente) (Bolaños Reyes, 2013).

Nel corso dei secoli, le popolazioni Mesoamericane svilupparono tratti culturali e livelli di civilizzazione straordinari, introducendo innovazioni pressoché in ogni ambito: da tecniche agricole all'avanguardia fino ad espressioni di architettura pubblica monumentale, passando per matematica, astronomia, filosofia e originali forme di scrittura e notazione.

I primi abitanti della regione furono piccoli gruppi di cacciatori/raccoglitori nomadi, giunti nel continente americano a partire da quello asiatico probabilmente tra il 20.000 e il 10.000 a.C. (tardo Pleistocene), attraversando quello che oggi è lo stretto di Behring durante l'ultima era glaciale (Figura 3).

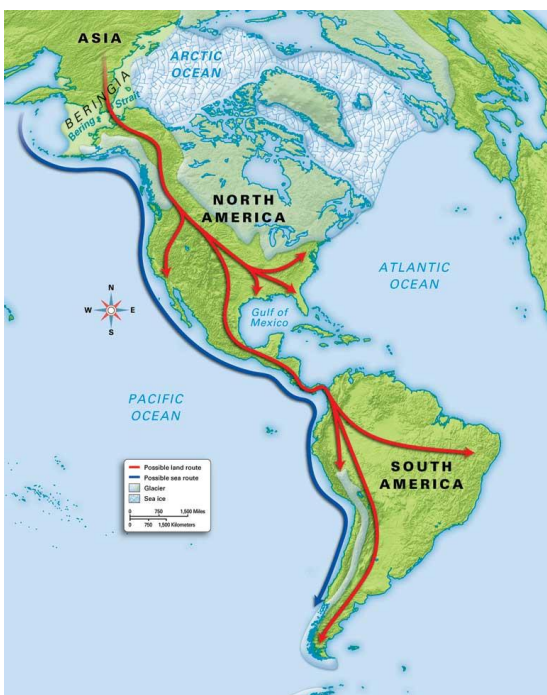


Figura 3_Possibili rotte migratorie seguite dai primi abitanti della regione mesoamericana nel tardo Pleistocene (mrgrayhistory, 2011).

Per quanto riguarda l'attuale Guatemala, area interessata dal presente studio, le prime evidenze certe di insediamenti umani (ritrovamenti di punte di freccia in ossidiana) vengono fatte risalire al 10.000 a.C.. I principali siti da questo punto di vista sono stati documentati nella zona sud-orientale del paese, nello specifico nella regione del Quiché nella zona delle *Highlands* e a Sipacate sulla costa del Pacifico (Hosler, 1994).

Il periodo secco e l'innalzamento delle temperature che seguirono il termine dell'era glaciale portarono alla scomparsa delle piante di cui si nutrivano i mammut e alla riduzione della quantità di noci e bacche selvatiche disponibili, spingendo le popolazioni locali a sviluppare nuove strategie di sopravvivenza (Iselbe & al., 1996). Il ritrovamento di polline di mais in carote di sedimenti lacustri

provenienti dal Messico nord-occidentale fa risalire la comparsa delle prime attività agricole in Mesoamerica al 5000 a.C. (Pohl, Piperno, Pope, & Jones, 2007), ma altri studi hanno mostrato come l'introduzione di colture a base di mais sia avvenuta con modalità distinte in parti diverse della regione (Pope, et al., 2001).

Lo sviluppo storico, culturale e politico di questa ampia regione iniziò a ramificarsi e differenziarsi dal momento in cui le prime comunità sedentarie si formarono tra il 4.000 ed il 2.000 a.C., con la nascita, lo sviluppo e la scomparsa di un gran numero di popolazioni diverse, culturalmente e politicamente indipendenti tra loro ma spesso interconnesse¹.

La civiltà Maya ha svolto un ruolo di primo piano in questo quadro, per questo motivo in questa sezione introduttiva si è deciso di focalizzare l'attenzione sulla cronologia dello sviluppo di questa civiltà, che occupò il bacino del lago Petén Itzá, e sullo sviluppo di attività metallurgiche nella regione.

La civiltà Maya



Figura 4_ Area di massima espansione della civiltà Maya: in evidenza i siti di maggiore importanza [adattata da (Sémhur, 2011)].

¹ Per maggiori informazioni sull'argomento si rimanda ad alcuni testi specifici in bibliografia: (Ribeiro, 1975; Davies, 1982; Marcus & Flannery, 2000; Diehl, 2004)

Le regioni delle *Lowlands* e *Highlands* Maya (Figura 4), che comprendono Yucatan Messicano, Guatemala e parte dell'Honduras, sono ampiamente riconosciuti come il centro della nascita, dello sviluppo e infine della caduta della cultura Maya. La storia di questa popolazione ha avuto inizio all'incirca nel 2000 a.C., con uno sviluppo culturale e demografico straordinario che la portò a divenire la civiltà più estesa e più sviluppata in tutto il centro-nord America, fino al suo rapido declino tra il 900 e il 1100 a.C.. Le ragioni di quest'ultimo, noto come il "Collasso della civiltà Maya classica", sono ancora oggi oggetto di teorie controverse. Secondo alcune furono infatti le guerre tra città-stato e le invasioni a portare allo stremo la popolazione, mentre altre teorie identificano cause interne come origine del declino, quali lo sfruttamento eccessivo delle risorse naturali, con conseguente inaridimento ed impoverimento dei suoli, o la crescita demografica troppo rapida e insostenibile (Montejo, 1999).

La storia della civiltà Maya viene generalmente suddivisa in tre periodi principali: preclassico, classico e postclassico. La reale estensione delle singole fasi non è necessariamente legata a tappe significative dell'evoluzione culturale o della decadenza, bensì varia arbitrariamente e significativamente a seconda della fonte considerata (Demarest, 2004). In prima approssimazione, è comunque possibile suddividere la storia della civiltà Maya come riportato nella Tabella 1 (Estrada-Belli, 2011).

Tabella 1_Suddivisione cronologica della storia della civiltà Maya.

Periodo	Divisione	Date	
Preclassico	Primo preclassico	2000 – 1000 a.C.	
	Medio preclassico	Primo medio preclassico	1000 – 600 a.C.
		Tardo medio preclassico	600 – 350 a.C.
	Tardo preclassico	Primo tardo preclassico	350 – 1 a.C.
		Tardo tardo preclassico	1 a.C. – 159 d.C.
		Ultimo preclassico	159 – 250 d.C.
Classico	Primo classico	250 – 550 d.C.	
	Tardo classico	550 – 830 d.C.	
	Ultimo classico	830 – 950 d.C.	
Postclassico	Primo postclassico	950 – 1200 d.C.	
	Ultimo postclassico	1200 – 1539 d.C.	
Periodo di contatto		1511 – 1697 d.C.	

Di seguito vengono presi in esame più nel dettaglio i tre principali periodi della storia della civiltà Maya pre-conquista.

1) *Periodo Preclassico*: nel corso del primo preclassico le popolazioni nomadi che abitavano le regioni adiacenti alla costa pacifica iniziarono a stabilirsi in centri permanenti, con la formazione di comunità sedentarie. Da questo punto di vista le prime evidenze di attività agricole sono databili intorno al 1800



Figura 5_Esempio di ciotola in ceramica decorata del periodo tardo preclassico. Metropolitan Museum of Art, New York (Mayan Pottery 101, 2013).

a.C. e provengono dalla regione del Soconusco (attuale Messico ma al confine con il Guatemala), dove le primissime comunità Maya coltivavano già peperoncino, mais, fagioli e squash (Drew, 1999).

Oltre che per il progressivo sviluppo dell'attività agricola, questo periodo è significativo anche da un punto di vista artistico culturale, con la comparsa delle prime semplici sculture in argilla e di manufatti ceramici (Figura 5) (Coe, 1999). Nel medio preclassico, i primi veri e propri agglomerati urbani iniziarono a costituirsi dall'unione di villaggi vicini, sviluppandosi intorno a grandi strutture templari decorate. A questo periodo, più precisamente intorno al 750 a.C., è datata la prima vera e propria città nelle pianure del Petén, Nakbe (Sharer & Traxler, 2006).

Nel periodo tardo preclassico fiorirono le prime superpotenze della civiltà Maya, tra cui la grande città-stato di El Mirador che, attorno al 150

a.C., con le sue piazze, i suoi viali e gli enormi complessi piramidali (Figura 6) copriva una superficie di circa 16 km² (Olmedo Vera, 1997). Nello stesso periodo iniziò anche a popolarsi la regione del lago Petén Itzá, con la fondazione della città di Tikal, destinata a divenire una delle principali capitali Maya nel periodo classico (Martin & Grube, 2000).

Contemporaneamente si assistette alla nascita anche dei primi grandi centri nella regione montuosa e collinare delle *Highlands*. Kaminaljuyu, la più importante città tardo-preclassica in questa regione, dovette la propria fortuna alla sua posizione strategica, all'incrocio tra le rotte commerciali che



Figura 6_Piramide Maya a El Mirador (Gallice, 2010).

univano il Golfo del Messico con il Centro America (principalmente El Salvador e Honduras) e la costa dell'attuale Belize con le catene montuose e con la costa pacifica del Guatemala. Questa posizione

privilegiata permise alla città di acquisire il controllo sul commercio di ossidiana², cinabro³ e beni di lusso come la giada (Sharer & Traxler, 2006).

Lo straordinario sviluppo culturale che ebbe luogo in questo periodo, e che portò tra le altre innovazioni anche ai primi esempi di scrittura Maya, terminò bruscamente nel I secolo d.C. per cause ancora ad oggi poco chiare, e si tradusse in uno spopolamento di diversi grandi centri abitati (Martin & Grube, 2000).

- 2) *Periodo classico*: questo periodo viene generalmente riconosciuto come il momento di massima fioritura della civiltà Maya, caratterizzato da uno sviluppo culturale, urbanistico ed architettonico (Figura 7) senza pari in Mesoamerica.

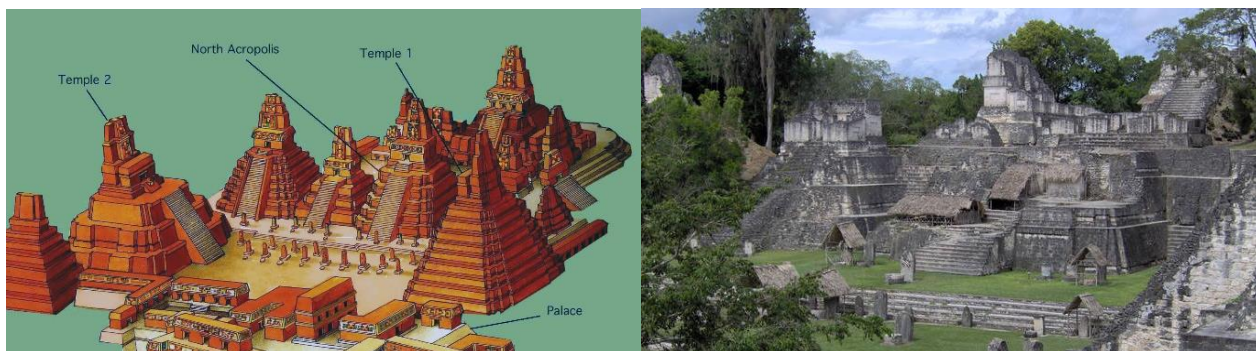


Figura 7_ Complesso monumentale nel sito di Tikal: ricostruzione grafica (sx) e vista attuale (dx) (Authentic Maya, 2005).

In un contesto politico piuttosto simile a quello della Grecia Classica o dell'Italia Rinascimentale, con città-stato legate tra loro da una fitta rete di alleanze e conflitti, è proprio nelle zone pianeggianti del Petén che la massima crescita intellettuale e artistica ebbe luogo (Coe, 1999).

In questa regione i due principali centri, ormai assimilabili a vere e proprie metropoli con densità abitative oltre le 2000 persone per miglio quadrato, furono Tikal e Calakmul, entrambi a capo di sistemi di alleanze e vassallaggi molto complessi (Scott, 2004). Le città più influenti controllavano i centri più piccoli, creando vere e proprie coalizioni in caso di guerre (piuttosto comuni nel mondo Maya) e pretendendo tributi sotto forma di cacao, tessuti e piume (Martin & Grube, 2000). Tikal, all'incirca 25 km a nord del lago Petén Itzá, è probabilmente uno dei siti Maya più famosi ed importanti. La città, con un'estensione di 122 Km², fu la più grande città nell'intero continente Americano nel corso del periodo Classico e, poco prima della sua caduta, contava una popolazione di oltre 100.000 abitanti (Sharer & Traxler, 2006). Nel



Figura 8_ Vaso policromo in ceramica del periodo classico. Metropolitan Museum of Art, New York (Mayan Pottery 101, 2013).

² Roccia vulcanica che veniva utilizzata in questo periodo dalle popolazioni Maya, che ancora non conoscevano le tecniche di lavorazione dei metalli, per la produzione di asce, coltelli, punte di freccia e altri beni di uso comune.

³ HgS. Minerale dall'intenso colore rosso estratto nelle zone montuose del Guatemala, rivestiva un ruolo fondamentale nei riti religiosi di queste popolazioni a causa della sua simbolica associazione con il sangue.

periodo classico, l'estesa rete economica e politica creata dalla civiltà Maya raggiunse la sua massima estensione, ricoprendo l'intera penisola dello Yucatan dall'attuale Messico fino alle regioni nord-occidentali di Honduras ed El Salvador. Il vero baricentro della civiltà rimase però sempre localizzato nelle pianure del Petén centrale, con le *Highlands* del sud e le *Lowlands* del nord che rivestivano un ruolo economicamente, politicamente e culturalmente marginale (Carmack, 2001).

Da un punto di vista artistico le principali testimonianze di questo periodo sono rappresentate dalle grandi piramidi e palazzi edificati nei centri più importanti, oltre che da steli di pietra scolpite. La diffusione della scrittura geroglifica sui monumenti presenti nei centri cerimoniali fornì uno strumento straordinario nella comprensione di alleanze, dinastie ed avvenimenti politici in quegli anni, anche se, ancora oggi, il maggior numero di informazioni viene fornito dai manufatti ceramici (Figura 8), sia di uso quotidiano che pregiati (Demarest, 2004).

Importanti vie commerciali (Figura 9) attraversavano il territorio Maya, dal Rio Motagua fino al Mar dei Caraibi, poi a nord fino alla costa dello Yucatan, dal Verapaz attraverso il porto commerciale di Cancuén e il Petén centrale verso il Belize e il golfo del Messico. I prodotti più comunemente commerciati andavano da ossidiana, sale e cacao fino a beni rari e preziosi come piume di uccelli tropicali, giada e ceramiche pregiate (Demarest, 2004).



Figura 9_Principali vie commerciali nei territori Maya durante il periodo Classico [adattata da (Sémhur, 2011)].

Come già accennato in precedenza, nel corso del IX secolo d.C. le grandi potenze Maya delle *Lowlands* del Guatemala vennero segnate da una grave crisi politica che portò ad uno spopolamento delle città, alla fine delle grandi dinastie del periodo classico e ad una migrazione verso nord (Martin & Grube, 2000). Nel corso di questo declino scomparve gradualmente la tendenza a costruire grandi piramidi e ad erigere steli decorate con glifi e testi incisi, perdendo una fondamentale fonte di conoscenza sulla storia della regione. Anche per questo motivo, probabilmente, non esistono teorie universalmente accettate sulle ragioni di tale collasso. Il quadro ad oggi più verosimile sembra essere quello di una sinergia tra diversi fenomeni quali l'inasprimento delle guerre civili, il superamento della capacità portante dell'ambiente da parte della popolazione, e un lungo periodo di siccità che potrebbe aver interessato la regione per circa due secoli (Coe, 1999). L'incapacità del sistema politico e sociale delle popolazioni Maya nel rispondere a tali crisi potrebbe inoltre aver favorito il collasso. La società Maya del periodo classico era infatti fondata principalmente sul potere assoluto del sovrano in ambito religioso, con il potere del Re limitato più agli adempimenti tradizionali che al controllo della distribuzione alimentare e del commercio. Tale sistema non era adatto a rispondere in maniera dinamica ai cambiamenti, e potrebbe essere entrato in crisi nel caso in cui, all'esaurimento del potenziale agricolo, alla deforestazione incontrollata e alla caccia eccessiva, si fossero aggiunti 200 anni di estrema siccità. I sovrani infatti, verosimilmente, avrebbero risposto alla crisi incrementando il numero di attività controproducenti come i rituali religiosi e le guerre, ottenendo come unico risultato quello di estremizzare una situazione già critica (Demarest, 2004). Non è quindi un caso che i centri che dimostrarono una maggiore vitalità anche nel periodo postclassico siano stati proprio quelli situati nelle pianure nel nord dello Yucatan, dove il potere monarchico venne sostituito da un consiglio di appartenenti all'élite in questo periodo di crisi (Schmidt, de la Garza, & Nalda, 1998).

3) *Periodo postclassico*: il collasso della civiltà Maya classica non portò alla scomparsa definitiva di questa popolazione, ma piuttosto ad uno spostamento del suo baricentro verso le *Lowlands* del Nord e verso le *Highlands* del Sud attraverso fenomeni migratori dalle pianure centrali (Foias, 2014). Tuttavia, anche se i grandi centri del Petén si spopolarono rapidamente e caddero nell'oblio tra il X e l'XI secolo d.C., una significativa, per quanto ridotta, presenza Maya rimase nel territorio anche nei secoli successivi, concentrandosi soprattutto in prossimità delle fonti d'acqua permanenti (Sharer & Traxler, 2006).

Nel nord, la prima vera e propria capitale del territorio Maya postclassico fu Chichén Itzá, centro che iniziò a svilupparsi già a partire dal



Figura 10_Sito archeologico di Mayapan, nello Yucatan messicano (Travelblog, 2011).

VIII secolo e che, in soli tre secoli, raggiunse livelli di sviluppo straordinari, salvo poi andare incontro ad un rapido declino nel corso del XI secolo. A seguito della caduta di questa città, che probabilmente fu una delle città Maya più estese, potenti e cosmopolite di sempre, per la prima volta i territori Maya si trovarono privi di una potenza dominante, almeno fino alla fondazione di Mayapan (Figura 10) nel 1220 d.C. (Masson, 2012). La costruzione di tale città, situata sempre nelle pianure del nord dello Yucatan a soli 100 km da Chichén Itzá, fu il risultato di una scelta condivisa tra le famiglie nobili della regione, dettata dalla necessità di costituire un governo stabile e centrale nelle pianure del nord dopo un periodo di aspre guerre civili. La città, simbolo del periodo postclassico, venne circondata da massicce mura difensive ed era controllata da un consiglio di nobili e signori regionali asserviti ad un unico re. Nel 1441 una rivolta della nobiltà contro il re segnò l'inizio dell'ennesimo periodo di conflitti interni, che sfociò nella distruzione della città e nella fine dell'ultima vera e propria superpotenza Maya nel nord dello Yucatan (Foias, 2014). Nel sud, invece, fu la capitale del regno K'iche' Q'umarkaj, città conosciuta anche con il nome di Utatlàn e fondata intorno al 1400 in una valle montuosa nella zona delle *Highlands*, a rivestire un ruolo centrale nella politica del territorio (Arroyo, 2011).

Nel tardo postclassico, nonostante l'intera regione risultasse suddivisa in una serie di territori autonomi, caratterizzati da differenze di tipo socio-politico ma accomunati da una cultura comune, la civiltà Maya appariva ancora ben lungi da un'eventuale estinzione (Schmidt, de la Garza, & Nalda, 1998). I primi esploratori spagnoli giunti nello Yucatan tra il 1511 ed il 1519, infatti, descrissero i porti in cui approdarono come città ricche e vivaci, dotate di fiorenti mercati e di straordinarie produzioni artistiche (Masson, 2012). La prima grande civiltà Mesoamericana a cedere sotto i colpi dell'invasione spagnola fu quella Azteca, con la conquista di Tenochtitlan ad opera di Hernàn Cortés nel 1521. In pochi anni, sotto la guida del condottiero Pedro de Alvarado (Figura 11), un esercito di 180 cavalli, 300 fanti, 4 cannoni e migliaia di guerrieri alleati partendo dal Messico centrale conquistò prima Utatlàn, segnando la fine del regno K'iche' nel 1524, e poi uno ad uno i territori interni della penisola dello Yucatan (Duverger, 2004). Il termine definitivo della civiltà Maya viene fatto coincidere con la caduta dell'ultima città indipendente, Tayasal, capitale del regno Itzá e situata proprio sulle coste del lago Petén Itzá, capitolata solamente nel 1697 per mano delle truppe di Martín de Ursua (Romano, 1974).



Figura 11_ Il conquistador Pedro De Alvarado in un dipinto dell'epoca (López Medellín, 2012).

1.1.2 Il rapporto tra i Maya e l'ambiente

Il Mayacene

I Maya vengono riconosciuti oggi come il primo esempio di popolazione ad aver esercitato, in un'epoca ben precedente alla rivoluzione industriale e agli inizi del cosiddetto Antropocene, un'influenza particolarmente significativa sull'ambiente circostante, sia su scala locale che addirittura a livello globale. Tale comportamento, unico a questi livelli nel mondo antico, ha portato Beach et al. (2015) a coniare il termine "Mayacene" per indicare quel microcosmo di effetti che ebbe la civiltà Maya su clima, vegetazione, idrologia e sulla litosfera in generale.

Nel complesso vengono generalmente riconosciuti sei *marker* stratigrafici, o "*Golden Spikes*", che costituiscono la prova di un periodo di significativa influenza sull'ambiente da parte dell'uomo tra 1000 a.C. e 1000 d.C. circa:

- 1) Strati di *Maya Clay*: facies caratteristica ricca in minerali argillosi e povera in materia organica e carbonati, osservata in maniera piuttosto uniforme in laghi, depressioni carsiche, pianure alluvionali, grotte ed acquitrini in tutto il territorio Maya. È verosimilmente frutto di un incremento dei processi erosivi nel periodo di occupazione di queste popolazioni, a sottolineare un impatto ambientale significativo (Deevey & al., 1979).
- 2) Suoli di origine antropica: specifiche sequenze all'interno di paleosuoli, frutto di processi deposizionali o erosivi, possono essere ricondotte a cambiamenti nelle modalità di sfruttamento del territorio da parte delle popolazioni Maya (Beach & al., 2008).
- 3) Arricchimento di ^{13}C : in genere i sedimenti datati al periodo di occupazione Maya tendono a presentare valori di concentrazione di ^{13}C più elevati rispetto alla media ambientale, probabilmente a conseguenza della coltivazione di specie vegetali appartenenti al gruppo C_4 (piante che utilizzano una via alternativa al ciclo di Calvin per la fotosintesi), come il mais (Beach & al., 2015). Al termine del periodo di occupazione, la riforestazione dei territori coltivati porta in genere ad osservare una riduzione del rapporto $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$.
- 4) Resti di materiali da costruzione o di modificazioni del paesaggio: non solo residui di abitazioni, strade e mura, ma anche terrazzamenti, canali, bacini artificiali e opere idrauliche di varia natura (Chase & al., 2014).
- 5) Arricchimento chimico caratteristico: sono state documentate concentrazioni estremamente elevate di fosforo in sedimenti di epoca Maya, e arricchimenti di mercurio e altri metalli in suoli del periodo classico (Cook & al., 2006; Beach & al., 2015).
- 6) Evidenze di cambiamenti climatici Maya-indotti: riconosciuti in genere attraverso cambiamenti nei rapporti isotopici dell'ossigeno e nella suscettibilità magnetica dei sedimenti nel periodo di occupazione Maya, sono variazioni generalmente associate al disboscamento e ad attività agricole intensive (Cook & al., 2012; Beach & al., 2015).

Le popolazioni Maya ebbero in realtà sempre un rapporto ambivalente con l'ambiente che li circondava, in maniera particolare nelle pianure tropicali del Petén. I Maya, soprattutto nel periodo di massima fioritura culturale, non si limitarono infatti a disboscare e sfruttare l'ambiente nel quale si trovavano per edificare centri abitati e praticare forme di agricoltura intensiva, ma lo ingegnerizzarono in maniera sapiente e consapevole, attraverso avanzate tecniche di controllo agroforestale e complessi sistemi di raccolta e gestione delle acque superficiali.

Diversi studi hanno dimostrato come l'ecosistema antropogenico attentamente controllato e gestito del periodo Maya Classico fosse ottimizzato per provvedere alla sussistenza di una popolazione molto numerosa, organizzata in una comunità urbana a bassa densità. Per permettere la pratica di un'agricoltura intensiva in un territorio occupato per buona parte da una fitta foresta tropicale, furono messe in atto complesse tecniche di irrigazione, arboricoltura e costruzione di terrazzamenti. Questa ottimizzazione della produttività del paesaggio, però, comportò una riduzione della resilienza ambientale ed una totale dipendenza dall'abbondanza annuale delle precipitazioni (Lentz & al., 2014).

Il ruolo dell'ambiente nella crisi del classico terminale

Tra le diverse teorie proposte per spiegare il grave spopolamento che interessò i territori delle *Lowlands* centrali intorno al 900-1000 d.C., alcune fanno riferimento proprio allo stretto rapporto tra le popolazioni Maya e il loro ambiente.

I fattori ambientali che potrebbero aver causato o almeno partecipato alla fine del periodo di massimo splendore dei grandi centri Maya delle *Lowlands* sono diversi e, verosimilmente, sia puramente naturali ed imprevedibili, che conseguenza diretta delle attività antropiche.

Facendo riferimento alle stime prodotte da Lentz et al. (2014) nel corso di uno studio sulla città di Tikal, infatti, gli abitanti vivevano in una condizione molto vicina alla capacità portante del loro ambiente fortemente ingegnerizzato. Oltre al bisogno di terreni per l'agricoltura, importante causa di disboscamento, è stato stimato che queste popolazioni necessitassero di grandi quantità di legname anche per cucinare e per la produzione di ceramiche e di calce. Per quanto paia plausibile che queste popolazioni coltivassero specie arboree specifiche appositamente per questo scopo, la biomassa necessaria stimata per il sostentamento della popolazione di Tikal nel periodo classico avrebbe ecceduto le disponibilità reali del territorio (Lentz & al., 2014), portando negli anni ad una riduzione locale della foresta tropicale intorno al 60-70% (Iselbe & al., 1996). In aggiunta, il sistema di bacini per la raccolta dell'acqua ebbe il pregio di massimizzare lo sfruttamento delle acque piovane, ma interferì pesantemente con l'idrologia della regione, bloccando il naturale rifornimento di acqua ad alcune importanti sorgenti. Nel corso del periodo di dominazione Maya le piogge furono sempre sufficientemente abbondanti da garantire il fabbisogno d'acqua necessario sia per la coltivazione che per la ricarica delle riserve, anche se alcuni studi hanno messo in associazione lo

spopolamento di alcuni centri nel Petén intorno al 150 d.C. con un periodo di riduzione delle precipitazioni (Rosenmeier & al., 2002). Benché tali modificazioni del paesaggio siano state estremamente efficaci nel rispondere ai bisogni a breve termine, associati ad una crescita demografica e culturale significativa come quella del periodo classico, crearono un'estrema instabilità di fondo nel sistema naturale.

In questo quadro, è generalmente ritenuto plausibile che siano state improvvise modificazioni del precario equilibrio tra civiltà Maya e ambiente ad aver causato il collasso demografico osservato nella regione intorno al 1000 a.C.. La teoria più comunemente proposta è quella di un periodo prolungato, o numerosi periodi consecutivi di breve durata, di siccità (Webster & al., 2007; Kennet & al., 2012). Infatti, in un ambiente così dipendente dalle abbondanti precipitazioni tipiche del clima tropicale umido, e già caratterizzato da un *trend* generale di incremento delle temperature e dalla compromissione dei meccanismi di evapotraspirazione prodotta dal disboscamento, un'ulteriore riduzione dell'apporto d'acqua potrebbe aver facilmente portato il sistema ad un collasso (Turner & Sabloff, 2012; Lentz & al., 2014). Altre teorie attribuiscono al disboscamento eccessivo anche un aumento dei processi di erosione ed impoverimento dei suoli, già di per sé particolarmente sottili nelle piane carsiche dello Yucatan, con una conseguente perdita di produttività e impossibilità di sostenere gli altissimi livelli demografici del periodo classico (Mueller A. , 2009; Oglesby & al., 2010).

Tra le diverse teorie proposte per giustificare la crisi dei Maya classici, alcune fanno riferimento anche ad eventi catastrofici non prevedibili, come eruzioni vulcaniche e terremoti, pur ponendo l'accento sulla responsabilità diretta delle popolazioni Maya nel creare una situazione di instabilità di fondo che rese impossibile rispondervi adeguatamente (Espindola & al., 2000).

Non è comunque da escludere che altre possibili cause apparentemente indipendenti, come invasioni o guerre civili, possano essere state a loro volta innescate o estremizzate dagli stress ambientali.

In conclusione, nonostante numerose teorie siano state avanzate nel corso degli anni per spiegare la crisi che portò alla fine di uno dei periodi di massimo sviluppo culturale ed artistico del mondo antico, oggi viene universalmente riconosciuto il ruolo preponderante che ebbero le modifiche, antropiche o meno, del contesto ambientale. Proprio la complessità dei sistemi agricoli, idraulici e agroforestali che hanno garantito nei secoli la sopravvivenza dei grandi centri urbani, potrebbe aver comportato l'incapacità di soddisfare la produttività richiesta nel momento dei cambiamenti climatici (Lentz & al., 2014).

1.1.3 La metallurgia in Mesoamerica

Gli inizi

La tarda ed improvvisa apparizione di forme di produzione e lavorazione di manufatti metallici in Mesoamerica, tra il 600 ed l'800 d.C. circa, fu senza dubbio una delle innovazioni culturali più importanti nella storia delle civiltà pre-colombiane.

Nonostante i metalli non abbiano mai sostituito completamente altri materiali tradizionali, quali pietra, osso e ceramica, nella produzione di oggetti di uso comune, il ritrovamento di un'ampia varietà di manufatti metallici a base di rame e delle sue leghe (Figura 12) in questa regione ha ampiamente dimostrato come la metallurgia fosse parte integrante del tessuto sociale delle civiltà che la abitarono.

Ad oggi, si ritiene che l'elevata considerazione della quale hanno goduto i manufatti metallici presso diversi popoli mesoamericani sia una conseguenza delle loro particolari proprietà ottiche e sonore, caratteristiche che ne comportarono l'impiego in una varietà di usi religiosi, sociali ed economici. In netto contrasto con le loro controparti nel Vecchio Mondo, infatti, questi popoli non mostrarono mai uno spiccato interesse per la funzione utilitaristica degli oggetti metallici, prestando invece molta più attenzione alle loro proprietà esoteriche, in particolare colore e suono (Hosler, 1994). Le evidenze archeologiche confermano ampiamente questa tendenza: nei siti mesoamericani non sono infatti mai state rinvenute armi o armature metalliche, ed anche le applicazioni in oggetti di uso comune (aghi, spille e ami) risultano particolarmente ridotte (Simmons & Shugar, 2013).



Figura 12_Collezione di manufatti in leghe di rame del Museo Regionale di Tuxtla Gutierrez, Chiapas, Messico (Linares Garcia, 2011).

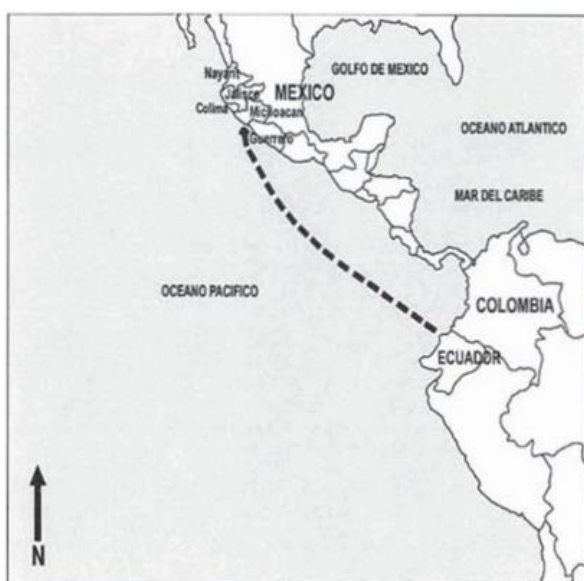


Figura 13_Illustrazione schematica della possibile rotta commerciale via mare tra le coste del Sudamerica e del Messico occidentale (Hosler, 2009).

L'introduzione in Mesoamerica delle conoscenze tecniche necessarie per la lavorazione di materiali metallici avvenne con ogni probabilità attraverso le rotte commerciali marittime, che collegavano Ecuador e costa pacifica della Colombia con la costa ovest del Messico (Figura 13) (Hosler, 1988; 2009).

Nella regione fiorì quindi una caratteristica ed originale tradizione metallurgica che, nel corso di circa un millennio (fino all'invasione spagnola nel XVI secolo), si evolvette differenziandosi sempre più dall'originale sudamericana. La stragrande maggioranza dei manufatti metallici prodotti nell'antico Mesoamerica erano costituiti da

leghe a base di rame, con una ristrettissima minoranza di oggetti in oro o argento, mentre le lavorazioni a base di ferro non vennero mai sviluppate in questa regione. Queste evidenze rafforzano il contrasto tra la tradizione metallurgica mesoamericana e quella del vecchio mondo, dove oggetti in oro e argento erano più comuni e la lavorazione del ferro diede il via allo sviluppo di un'importante tradizione metallurgica (Tylecote, 1992).

La metallurgia mesoamericana, figlia di tecnologie sviluppate nel sud del continente ed acquisite lentamente nel tempo, si differenziò da un punto di vista dei metalli utilizzati non solo a causa di una differente disponibilità di materie prime nella regione, ma anche in conseguenza della maggiore sensibilità nei confronti delle caratteristiche estetiche e sonore del manufatto. La scelta di rinnovare le tecniche tradizionali e di iniziare, a partire dal 1000-1100 d.C., la produzione di oggetti in leghe di rame, stagno e arsenico invece che in puro rame, sembra infatti rispondere proprio a questa esigenza (Hosler, 1994).

Da questa regione, già nella prima parte del periodo postclassico, prima i manufatti e poi le conoscenze necessarie per produrli vennero distribuiti in buona parte del Mesoamerica attraverso una rete commerciale ben sviluppata, portando alla nascita di quella tradizione metallurgica conosciuta oggi come scuola "Mesoamericana sudorientale", sviluppatasi principalmente nella regione delle *Highlands* del Guatemala (Hosler, 1994).

La metallurgia si diffuse in questa regione probabilmente a cavallo tra periodo classico e post-classico ma, a differenza della controparte Messicana, non è ancora stata ampiamente studiata né tanto meno compresa fino in fondo (Simmons & Shugar, 2013). Le testimonianze disponibili sono tuttavia sufficienti per ipotizzare che i giacimenti nelle *Highlands* guatemalteche e nell'Honduras occidentale possano aver fornito rame, stagno e arsenico utilizzati nella creazione di oggetti poi distribuiti in tutta la regione Maya e oltre (Bray, 1977).

Tradizione metallurgica mesoamericana sud-orientale

Da alcuni anni l'attenzione degli studiosi che si occupano delle civiltà e delle culture mesoamericane ha iniziato a focalizzarsi su origine delle materie prime, tecniche di lavorazione, centri di produzione e ruolo nella società degli oggetti metallici all'interno della cultura Maya.

Come già anticipato, se inizialmente i manufatti in metallo venivano esclusivamente importati sia dal Centro America che dal Messico occidentale, con il tempo le popolazioni delle *Highlands* a cavallo tra Guatemala ed Honduras iniziarono a sperimentare e, lentamente, ad apprendere i segreti della lavorazione di manufatti metallici.

Da un punto di vista geologico, l'area Maya viene oggi suddivisa in tre macroregioni (Guatemala Mineral and Mining Sector Investment & Business Guide, 2013):

- *Lowlands*: regione pianeggiante caratterizzata da un'altitudine media di 100 m sul livello del mare e coperta da una fitta foresta tropicale. I principali giacimenti in quest'area sono costituiti da rocce sedimentarie, principalmente a base di calcite, dolomite e gesso, e da combustibili fossili.
- *Highlands*: questa regione è parte del sistema montuoso che si sviluppa dalla regione di Chiapas in Messico, a nord-ovest, fino all'Honduras a sud-est, con vette che superano i 4000 m sul livello del mare. L'area si presenta particolarmente ricca di un'ampia varietà di minerali: da barite, serpentino, minerali carbonatici e giada, fino a minerali a base di piombo, antimonio, rame, zinco, nickel, oro e argento. La presenza di un'intensa attività vulcanica nella regione, inoltre, è alla base della presenza di rocce magmatiche effusive, con importanti depositi di tufo e pomice.
- *Pianura costiera pacifica*: costituita da un plateau di circa 50 km di larghezza formato lungo la costa pacifica dai prodotti vulcanici delle *Highlands*. Le principali rocce presenti sono quindi rocce effusive, prima fra tutte la pomice, alle quali però si aggiungono anche grandi quantità di sedimenti sabbiosi non litificati, in genere caratterizzati da alti contenuti di ferro e titanio.

Un'idea più dettagliata della tipologia di minerali metallici naturali presenti nella zona in esame viene fornita dalla mappa in Figura 14, pubblicata dal Ministero dell'Energia e delle Miniere guatemalteco nel 1999. Il dato forse più interessante che emerge dalla mappa è la presenza di giacimenti di minerali di rame non solo nella zona della Cordigliera Centrale, che rimane comunque la più ricca da questo punto di vista, ma anche nelle regioni collinari al confine con il Petén. L'effettiva presenza di un giacimento di rame localizzato proprio sulle coste del lago Petén Itzá, in una regione altrimenti priva di risorse minerarie

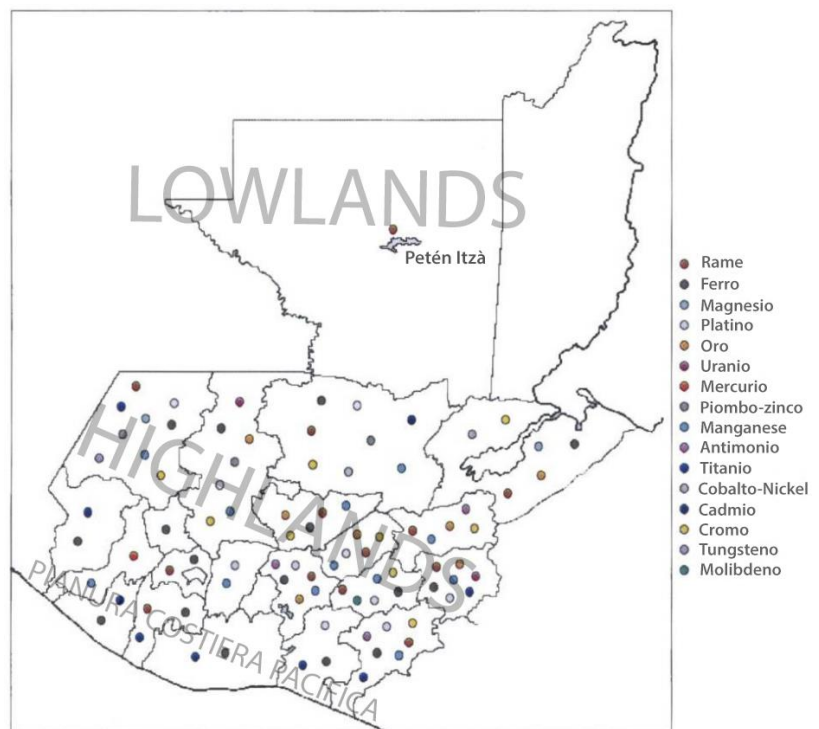


Figura 14. Mappa della distribuzione dei principali giacimenti minerali in Guatemala nell'anno 1999. I differenti colori fanno riferimento ai principali metalli estratti nel giacimento [adattato da (Guatemala Mineral and Mining Sector Investment & Business Guide, 2013)].

significative, è particolarmente interessante, ma le fonti raccolte non forniscono giustificazioni o informazioni aggiuntive al riguardo (Roberts & Irving, 1957; Guatemala Mineral and Mining Sector Investment & Business Guide, 2013).

Le informazioni riguardanti le fonti di materie prime effettivamente accessibili alle popolazioni Maya sono carenti ed incerte, principalmente a causa dello sfruttamento intensivo delle risorse che è stato perpetrato a seguito dell'occupazione spagnola e in tempi più recenti, con tecniche che hanno comportato la perdita di eventuali tracce precedenti (Hosler, 2013).

Nonostante questo, prove indirette di un'attività di estrazione di minerali metallici nelle zone della Cordigliera Centrale (parte della regione delle *Highlands*) possono essere ritrovate nelle evidenze di attività di fusione in situ. Questa, non a caso, è infatti anche la zona nella quale è possibile osservare la maggior concentrazione di giacimenti di minerali a base di rame (principalmente calcopirite, CuFeS_2 , ma anche carbonati ed ossidi) nell'intero territorio Maya (Roberts & Irving, 1957), e quindi anche la scelta più logica per la creazione di centri di lavorazione metallurgica.

Da questo punto di vista, i ritrovamenti più interessanti sono stati quelli raccolti nel corso di diverse campagne di scavi nei centri di Uxatlán ed El Coyote, rispettivamente nella regione delle *Highlands* di Guatemala ed Honduras occidentale. In questi due centri sono stati rinvenuti stampi per la realizzazione di lingotti, resti di fornaci e scarti di fusione che hanno portato ad ipotizzare la presenza di una vera e propria industria, in grado di produrre e commerciare lingotti di rame grezzi per una successiva rifusione in punti diversi del territorio Maya (Weeks, 2013; Urban, Shugar, Richardson, & Schortman, 2013). Il volume degli scarti di fusione rinvenuti però, anche se complessivamente significativo, se distribuito per l'intera lunghezza del probabile periodo di produzione (per Urban verosimilmente iniziato tre secoli prima della conquista e con buona probabilità proseguito anche successivamente) lascia spazio solo ad una produzione part-time (Schortman & Urban, 2004) o ad intermittenza (Hirth, 2009), quindi non particolarmente intensiva.

Centri e tecniche di produzione secondaria nelle Lowlands

Le evidenze sperimentali di una lavorazione di materiali metallici da parte della civiltà Maya non si limitano però ai soli ritrovamenti nelle zone delle *Highlands*. Molto interessante ai fini del presente studio è infatti la scoperta di evidenze della produzione di questi oggetti anche nelle *Lowlands*.

In letteratura, i casi più rilevanti da questo punto di vista sono quelli di Lamanai (nell'attuale Belize) e Mayapan (nello Yucatan Messicano), dove la novità, più che il ritrovamento di importanti quantità di manufatti metallici (come nel cenote sacro di Chichén Itzá (Coggins & Shane, 2014) o in altri siti postclassici) è stata la possibilità di raccogliere prove indirette di un'attività di fusione in situ di oggetti preesistenti. Lamanai è uno dei principali centri postclassici nelle *Lowlands* Maya, protagonista negli

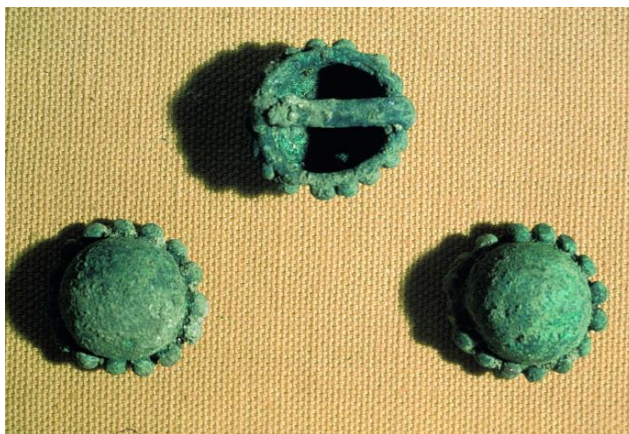


Figura 15_Raffinati elementi decorativi per abiti ritrovati a Lamanai, probabilmente importati durante il primo postclassico (Simmons & Shugar, 2013).

ultimi decenni del più grande ritrovamento di manufatti metallici nelle *Lowlands* del sud (187 oggetti in leghe di rame, Figura 15) (Pendergast, 1990). Più che la presenza di grandi quantità di oggetti, sono tuttavia interessanti le evidenze di un'attività di sperimentazione in ambito metallurgico, centrata principalmente sulla rifusione di manufatti preesistenti (Simmons & Shugar, 2013), e testimoniata dal ritrovamento di lingotti metallici grezzi, oggetti ancora non formati, prodotti non rifiniti e scarti di fusione datati tra 1350 e 1500 d.C. circa.

I manufatti corrispondenti a questo stesso periodo storico sono in larga parte oggetti di uso quotidiano (asce, scalpelli, aghi e ami), oggetti associabili al processo produttivo (lingotti, oggetti semilavorati e goccioline di metallo) e campanelle molto semplici (Simmons & Shugar, 2013).

Quest'ultima tipologia di manufatto, la più diffusa generalmente in Mesoamerica, fornisce importanti



Figura 16_Campanelle in leghe di rame (tardo postclassico) rinvenute nel sito di Lamanai: difettata (sx) e schiacciata per essere rifusa (dx) (Simmons & Shugar, 2013).

informazioni sulla natura dell'industria metallurgica nel sito. Una parte delle campanelle, infatti, presenta difetti tecnici che gli archeologi hanno attribuito ad una tecnica di fusione ancora sperimentale, non completamente padroneggiata dagli artigiani di Lamanai, mentre un'altra parte appare schiacciata o frammentata (Figura 16), probabilmente perché preparata per essere rifusa (Simmons, Pendergast, & Graham, 2009).

Altre importanti prove di un'attività di rifusione e produzione di manufatti metallici nelle *Lowlands* provengono da Mayapan, ultima vera e propria superpotenza Maya nelle *Lowlands*. In questo sito recenti studi (Meanwell, Paris, Cruz Alvarado, & Peraza Lope, 2013) hanno infatti portato alla luce una serie di manufatti ceramici probabilmente collegati ad attività metallurgiche secondarie.

Queste ceramiche, principalmente sostegni a tre piedi, crogioli e canalette (verosimilmente utilizzate per il trasferimento del metallo fuso nel corso del processo di produzione), sono state ricondotte da Meanwell et al. (2013) all'attività di fusione di materiale metallico per tre ragioni principali:

- Composizione differente rispetto ad altri manufatti ceramici contemporanei rinvenuti nello stesso sito: la rimozione della componente carbonatica dalle argille prima della cottura garantisce una maggiore resistenza ad alte temperature del prodotto finito, caratteristica fondamentale per un utilizzo collegato ad attività metallurgiche.
- Parziale vetrificazione del materiale ceramico: riconducibile all'esposizione a temperature molto elevate (superiori ai 900-1000°C) ma per tempi non eccessivamente lunghi, compatibile quindi con le condizioni di fusione di oggetti preesistenti e non di minerali grezzi.

- Presenza di alte concentrazioni di metalli non naturalmente presenti nelle argille, quali rame, arsenico, argento, stagno ed oro, che possono essere invece associati al contatto tra la superficie dei manufatti e il metallo fuso.

Le evidenze provenienti da questi due importanti siti, quindi, hanno portato gli archeologi ad ipotizzare la presenza di una certa attività di produzione di oggetti metallici anche in territori distanti dalle *Highlands* e dai giacimenti minerari. Queste industrie, di dimensioni contenute ma verosimilmente distribuite nei principali centri dei territori Maya postclassici (anche se mancano ancora molte evidenze archeologiche da questo punto di vista), si sarebbero basate sulla rifusione di oggetti finiti o lingotti metallici in situ tramite la tecnica della cera persa (Paris, 2008).

L'utilizzo di questa tecnica viene testimoniato dalle caratteristiche dei manufatti ritrovati in entrambi i siti, oggetti pieni caratterizzati dalla presenza di protrusioni che sono residuo della rimozione dei cosiddetti sfiatatoi (i tubi metallici corrispondenti ai canali di ingresso del metallo fuso e di uscita della cera dallo stampo in ceramica), oltre che dal rinvenimento di residui di metallo con forme riconducibili a canali o riserve nel processo di fusione (Figura 17) (Simmons & Shugar, 2013)



Figura 17_ Testa d'ascia rinvenuta nel sito di Lamanai. La visibile protrusione è probabilmente un residuo del processo di produzione a cera persa (Simmons & Shugar, 2013).

1.2 AREA OGGETTO DELLO STUDIO

1.2.1 Il lago Petén Itzá



Figura 18_ Immagine satellitare del lago Petén Itzá [adattata da (Darwinek, 2006)].

Il lago Petén Itzá ($17^{\circ}00' N$ $89^{\circ}50' O$, 110 m sul livello del mare) (Figura 18) è situato nel dipartimento di Petén, nel Nord del Guatemala. Adiacente ai laghi Salpetén, Macanché, Peténxil e Quexil, costituisce il bacino principale del cosiddetto *Petén Lake District* (Figura 19) e, con una profondità massima di circa 165 m, si tratta del lago più profondo dell'intera regione delle *Lowlands Maya*.

Questo lago è situato nella zona sud della penisola dello Yucatan, una piattaforma calcarea con un dislivello variabile tra 0 e 300 m s.l.m.. La regione è caratterizzata dalla presenza di colline del cretaceo/terziario, interessate da fenomeni carsici e da importante ridissoluzione della componente carbonatica. La formazione del lago Petén Itzá, come per gli altri laghi della regione (di dimensioni molto più ridotte), è legata tanto a processi tettonici quanto a fenomeni di dissoluzione delle rocce calcaree della piattaforma. Questo si trova infatti in corrispondenza di un graben asimmetrico, un blocco di materiale crostale depresso rispetto ad un blocco adiacente, formato da una serie di faglie parallele sviluppate in direzione est-ovest (Vinson, 1962).

Il lago Petén Itzá appare suddiviso in due parti ben distinte: un bacino nord, più esteso (area~100 km²) e profondo ($p_{\max} > 160$ m), ed un bacino sud, di dimensioni e profondità più ridotte (area~20 km², $p_{\max} \sim 10$ m). Privo di affluenti di significativa importanza, viene alimentato principalmente dalle precipitazioni atmosferiche, con un livello che quindi può variare significativamente in dipendenza dalle condizioni climatiche (Mueller, et al., 2009).

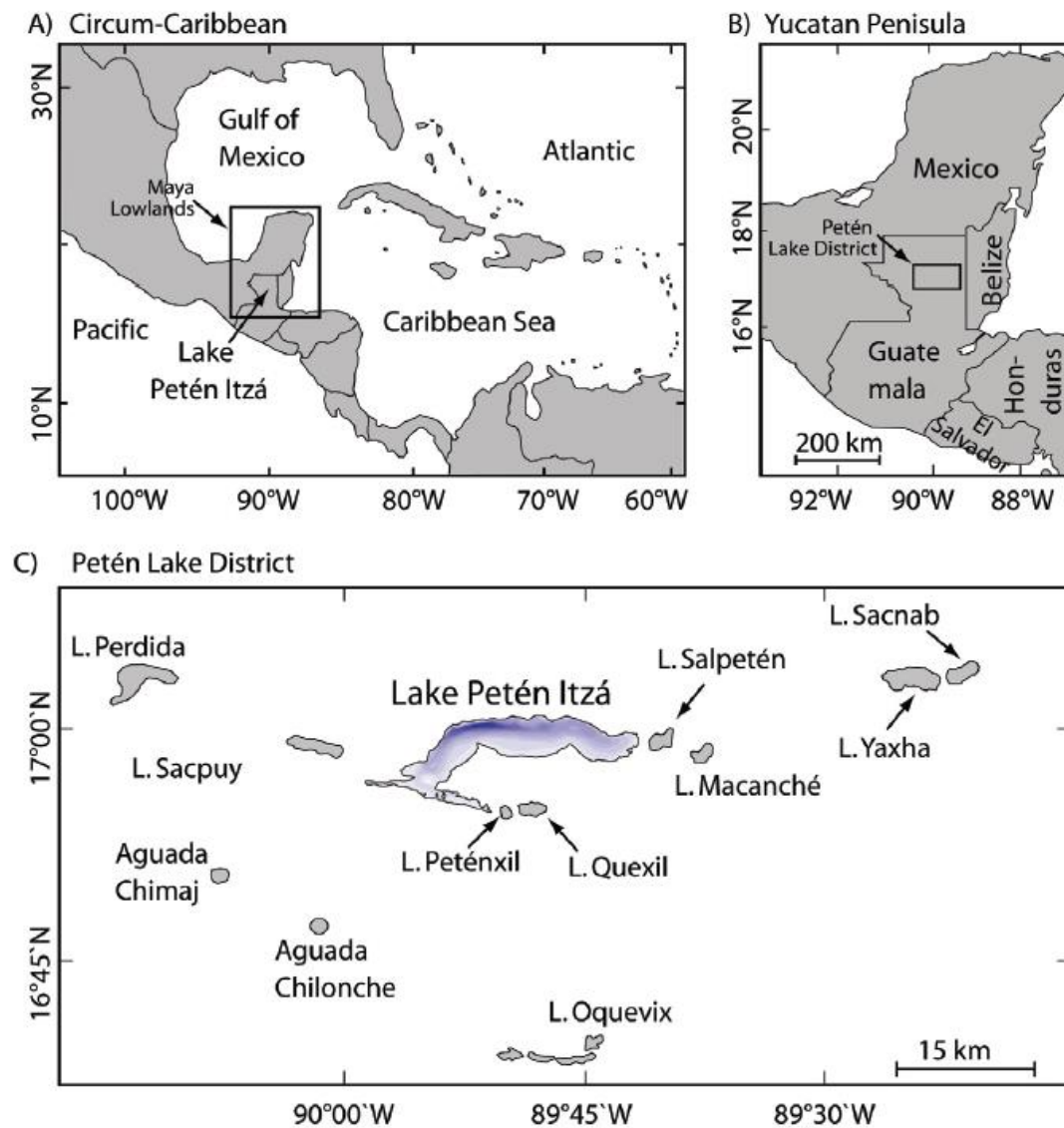


Figura 19_A) Mappa della regione circum-caraibica con in evidenza le Lowlands Maya e la posizione del lago Petén Itzá; B) Mappa della regione dello Yucatan con in evidenza la posizione del Petén Lake District; C) Il Petén Lake District nel nord del Guatemala (Mueller A., 2009).

1.2.2 I dintorni del lago

Dinamiche di popolazione e principali centri Maya

La comparsa di insediamenti Maya e l'inizio di attività agricole nella regione del Petén viene datata intorno al 1000 a.C., ipotesi confermata dalla presenza di polline di mais negli strati inferiori di *Maya Clay*⁴ nelle carote provenienti da laghi nella regione (Curtis J. H., et al., 1998; Anselmetti & al., 2007). Il collasso della civiltà classica Maya portò ad una diminuzione della popolazione nel Petén (Figura 20) ma, grazie a documenti storici e studi archeologici, è stato possibile dimostrare come il

lago Petén Itzá fosse ancora contornato da insediamenti anche in periodi ben successivi al cosiddetto collasso, e come flussi migratori in direzione del lago siano continuati pressoché ininterrottamente fino all'arrivo dei conquistadores spagnoli (Rice, Rice, & Pugh, 1998).

L'area circostante il lago Petén Itzá costituisce una delle zone archeologicamente più ricche dell'intero territorio Maya (Figura 21).

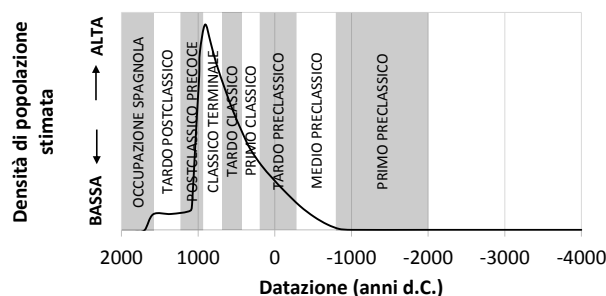


Figura 20_Rappresentazione grafica della densità di popolazione in relazione al periodo storico per il Petén centrale, stimata sulla base di evidenze archeologiche ed ambientali (Binford & et al., 1987). Curva digitalizzata tramite l'applicazione online WebPlotDigitizer.

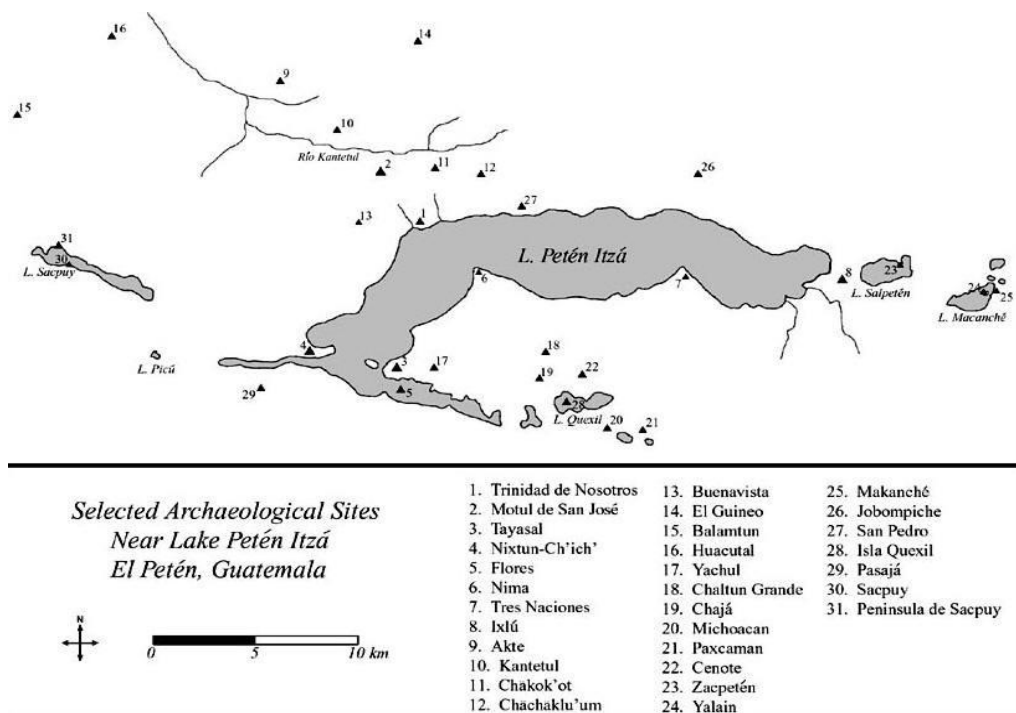


Figura 21_Principali siti archeologici Maya nei dintorni del lago Petén Itzá (<http://www.authenticmaya.com>).

⁴ Sedimento argilloso povero di componente organica osservato nelle stratigrafie dei sedimenti di diversi laghi nella regione delle *Lowlands*, viene fatto corrispondere ad un aumento di intensità dei fenomeni di erosione del suolo riconducibile alla presenza dei Maya come cultura predominante nel territorio (Schupbach, et al., 2015).

Le due principali città Maya negli immediati dintorni del Lago Petén Itzá furono Tayasal e Zacpetén, centri che presentano una storia ed uno sviluppo molto simili, almeno fino al periodo postclassico.

Nel periodo preclassico e nella prima parte del periodo classico i dintorni del lago erano occupati da comunità di stampo rurale, escluse dai giochi di potere dei grandi centri di Nakbè ed El Mirador, situati più a nord. Solo nel corso del classico centrale i due siti iniziarono a rivestire un ruolo politico ben preciso come città vassalle della capitale Tikal, situata solamente 25 km più a nord, durante la guerra contro la rivale Calakmul (Foias, 2014).

Nel corso del classico terminale i gruppi sociopolitici presenti nel territorio, principalmente Yalain e Mopan, convivevano verosimilmente pacificamente e mantenevano relazioni di scambio culturale e commerciale, come testimoniato dai tratti comuni osservati nelle ceramiche del tempo in tutta l'area (Cecil, 2007).

Il periodo di massimo splendore e sviluppo per entrambi i siti, però, è corrisposto al periodo postclassico.

Il collasso dei grandi centri classici, Tikal in primis, portò ad un primo flusso migratorio in direzione del lago. In seguito alla caduta di Chichén Itzá e Mayapan, capitali postclassiche delle *Lowlands* del nord, un secondo flusso migratorio portò anche le popolazioni Itzá e Ko'woj a cercare rifugio lungo le sponde dello specchio d'acqua (Chan Nieto & al., 2012).

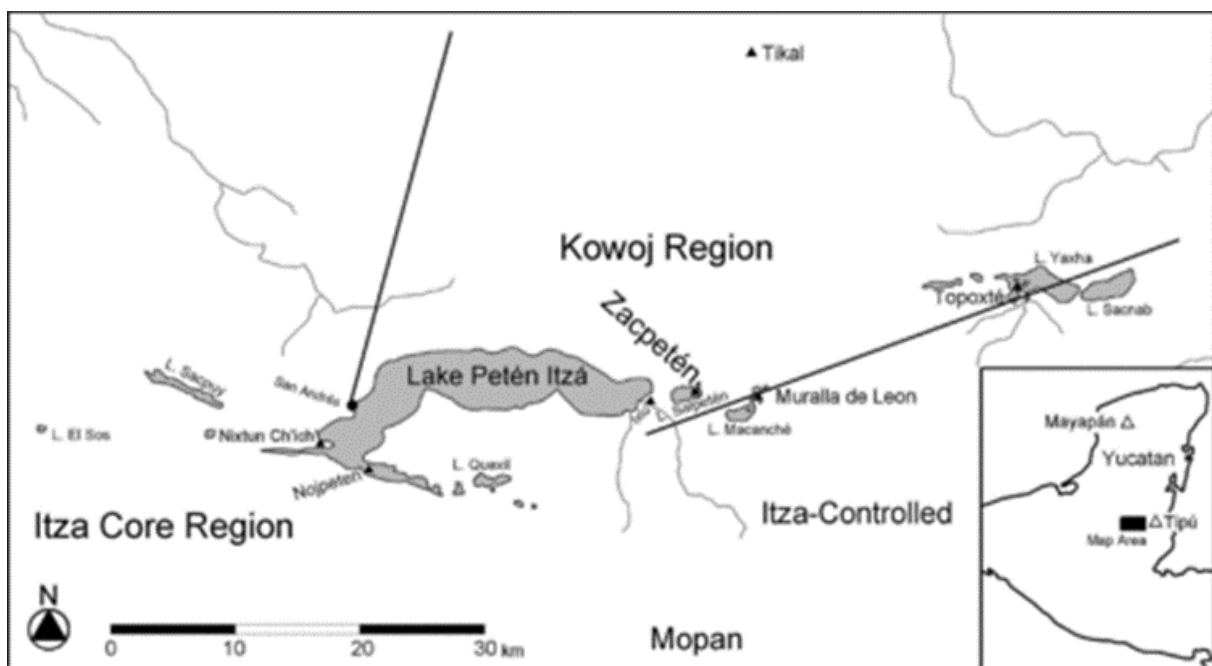


Figura 22_Rappresentazione dell'organizzazione sociopolitica dell'area del lago Petén Itzá nel corso del periodo postclassico (Pugh, 2009).

I primi si spostarono verso sud nel corso del XII-XIII secolo d.C., occupando i territori a sud-ovest del lago (Figura 22) e trasferendo, in seguito, la capitale del regno dalla distrutta Chichén Itzá a Tayasal (chiamata anche Tah Itzá o Nojpetén).

Lo spostamento che portò la seconda popolazione ad occupare i territori a nord-est del lago appare invece più complesso da ricostruire. Di certo una parte arrivò nel Petén (e in particolare a Zacpetén) nella seconda metà del XV secolo d.C. dopo la caduta di Mayapan, recenti studi archeometrici (Cecil, 2007) sembrano però aprire la strada ad una migrazione precedente. Come dimostrato da Cecil nei suoi studi, infatti, le caratteristiche stilistiche e la qualità delle ceramiche prodotte nel sito di Zacpetén subirono delle mutazioni importanti già nella seconda metà del XIII secolo, con un miglioramento probabilmente riconducibile all'influenza degli abili artigiani Ko'woj.

I rapporti bellicosi tra le due principali popolazioni Maya della regione e, di conseguenza, l'assenza di scambi reciproci di beni e idee, portarono Zacpetén e gli altri centri del territorio Ko'woj a sviluppare tratti caratteristici originali nel corso del tardo postclassico. In campo architettonico, in particolare, la presenza di centri cerimoniali formati dall'assemblaggio di templi con reliquie affacciati su di un tempio centrale con la facciata rivolta ad ovest accomuna Zacpetén, Topoxtè e Muralla de Leon (altri due importanti centri Ko'woj ad est del lago Petén Itzá), differenziandoli però dalle scelte urbanistiche nel resto della regione (Pugh, 2009). Altri centri rilevanti situati nelle immediate vicinanze del lago sono Motul de San José, Trinidad de Nosotros e Nixtun Ch'ich.

Motul de San José, sito che visse il suo periodo di massimo splendore nel tardo periodo classico, era conosciuto nell'antichità principalmente come centro di produzione artistica ed artigianale strettamente connesso a Tikal. Nei suoi laboratori venivano prodotte steli decorate, utensili in pietra e raffinati tessuti ma, soprattutto, ceramiche policrome di qualità straordinaria esportate in tutti i domini Maya: le cosiddette ceramiche Ik (Culbert, 1993).

Il sito di Trinidad de Nosotros, occupato all'incirca fino al 1100 d.C. e strettamente connesso a Motul de San José e Tikal, fu il principale porto sulle coste del lago Petén Itzá nel corso del periodo classico. Il ruolo fondamentale rivestito da questo centro nei commerci tra Petén del nord e Petén del sud è evidenziato dagli importanti ritrovamenti di manufatti in ossidiana e giada, oltre che di pietre utilizzate come pesi da bilancia (Moriarty, 2004).

Le informazioni riguardanti il terzo sito citato, Nixtun Ch'ich, sono purtroppo fortemente limitate a causa della difficile accessibilità e della scoperta molto recente del sito (1995). Di certo si trattò di un centro politico di grande estensione ed importanza nella regione, ma ciò che lo rende particolarmente interessante (è oggetto di studio dal 2007 nell'ambito del progetto *Itzá Archaeology*) è la struttura a griglia regolare della pianta della città, caso unico presso le popolazioni Maya (Rice P. M., 2009).

Rapporto delle popolazioni con materiali metallici

Le informazioni di letteratura riguardanti il rapporto delle popolazioni con manufatti metallici appaiono piuttosto parziali e frammentarie.

Da un punto di vista archeologico il numero dei manufatti metallici scoperti nella regione circostante il lago Petén Itzá risulta estremamente ridotto. I pochi oggetti rinvenuti a Zacpetén sono costituiti da due campanelle ed il frammento di un'ascia in bronzo in un complesso residenziale per rappresentanti delle élite; alcune campanelle, frammenti di oggetti in bronzo e sei fogli rettangolari in oro all'interno di un complesso cerimoniale (Pugh, 2009).

Per quanto riguarda Tayasal, invece, è stato possibile raccogliere solo informazioni frammentarie relative alla presenza di una quantità limitata di spille e anelli in bronzo ascrivibili ad un arco temporale tra il 900 ed il 1500 d.C., e figure zoomorfe in bronzo e in oro probabilmente importate tra il 900 ed il 1450 d.C. (Pendergast, 1962). Lo stesso Pendergast però avanza l'ipotesi che le informazioni raccolte in quest'area siano solo una minima parte di quelle effettivamente ancora nascoste nella giungla, suggerendo addirittura la possibilità di una produzione locale.

Il rapporto tra le principali popolazioni dell'area del lago e i metalli in genere è stato studiato in maniera piuttosto puntuale solamente per i Ko'woj del periodo coloniale. Questa sottocultura ebbe sempre un atteggiamento ambivalente nei confronti di questa tipologia di materiali, considerandoli sacri e offrendoli alle divinità (come evidenziato dalla concentrazione di manufatti nel centro rituale di Zacpetén) da un lato, ma bollandone l'accumulo come negativo dall'altro. Questo duplice sentimento potrebbe essere ricondotto al significato stesso dei materiali metallici per i Ko'woj. Pare infatti che questa popolazione considerasse i metalli come escrementi del dio sole, quindi come oggetti sacri ma, allo stesso tempo, con una certa accezione negativa. Non è da escludere che la quantità limitata di manufatti rinvenuti a Zacpetén sia dovuta in parte a tale credenza, anche se la ragione principale potrebbe risiedere comunque nel controllo da parte dei Maya Itzá delle rotte commerciali nei dintorni del lago, con conseguente impossibilità per i competitori di ricevere beni preziosi ed esotici come gli oggetti metallici (Pugh, 2009).

Per quanto riguarda gli Itzá, le informazioni si riducono a cenni indiretti, connessi soprattutto al rapporto tra la popolazione ed i manufatti metallici importati dagli spagnoli. Anche in questo caso si assiste ad una differenziazione tra le due popolazioni rivali: gli Itzá infatti sembrano riconoscere il valore pratico e tecnologico degli strumenti (principalmente machete ed accette in ferro) importati dalle truppe di Cortéz, strumenti che non vengono venerati o offerti in dono agli dei, ma piuttosto utilizzati per rispondere ad esigenze quotidiane (Jones G. D., 1998).

Il rapporto con i materiali metallici in genere sembra essere quindi più disinvolto per le popolazioni Itzá del periodo di contatto ma, al momento, è impossibile trarre conclusioni più specifiche.

Relazioni tra il Petén centrale e i grandi centri Maya postclassici

Il lago, fondamentale fonte d'acqua permanente, mantenne sempre un ruolo rilevante come centro di aggregazione per le popolazioni della zona ma anche come punto di passaggio obbligato lungo la principale rotta commerciale via terra attraverso la foresta tropicale. Da questo punto di vista risulta particolarmente

significativo notare come, anche due secoli dopo la caduta dell'ultima capitale Maya indipendente Tayasal (ufficialmente conquistata nel 1697), l'unica via di collegamento terrestre riportata nelle mappe tra la regione di Verapaz e il Rio Usumacinta e l'attuale Belize, passasse proprio attraverso il Petén ed in particolare lungo le sponde del lago Petén Itzá (Figura 23).



Figura 23_Mappa geografica del Guatemala, Litografia di Dr. C. Sapper del 1894. In evidenza in rosso i principali itinerari che, al tempo, attraversavano la regione (Antiquariat Reinhold Berg).

A tal proposito è importante ricordare come i principali centri di produzione primaria di materiali metallici, sia nel periodo di dominazione Maya che nella fase coloniale, fossero localizzati lungo la cordigliera centrale, mentre nella zona nord dell'attuale Belize siano state riscontrate importanti evidenze di attività di rifusione

o, in generale, rilevanti quantità di oggetti metallici (in particolare nei siti post-classici di Lamanai e Mayapan). Considerate queste premesse, il lago Petén Itzá si sarebbe trovato quindi esattamente lungo una delle due possibili rotte commerciali (la seconda è quella via mare attraverso i porti della regione di Izabal, Figura 24) attraverso le quali sarebbero stati trasportati non solo oggetti metallici, ma anche le conoscenze necessarie per la loro lavorazione ed eventuale rifusione.



Figura 24_Mappa delle rotte commerciali e dei centri di produzione dei principali beni di scambio dal periodo preclassico a quello postclassico. In evidenza in verde la posizione del lago Petén Itzá, lungo uno dei principali collegamenti tra Highlands e Lowlands (www.authenticmaya.com).

Molto interessanti quindi, ai fini di questo studio, sono le evidenze di interazioni reciproche tra Mayapan nelle *Lowlands*, centro di fusione secondaria, Uatlán nelle *Highlands*, centro di fusione primaria di minerali grezzi di rame, e l'area del lago Petén Itzá, priva di evidenze di lavorazione di manufatti metallici ma verosimilmente al centro di rapporti di scambio commerciale e culturale con i siti precedenti.

Zacpetén, centro sulle coste del lago Salpetén nelle immediate vicinanze del lago Petén Itzá (Figura 21), condivide infatti alcuni motivi architettonici e tipologie di ceramiche con Mayapan e Uatlán: dallo stile di caratteristici porta incensi in ceramica (Figura 25), all'organizzazione di interi gruppi architettonici, sia cerimoniali che residenziali (Rice, Rice, & Pugh, 1998). Alcune teorie (Carmack, 1981; Milbrath & Peraza Lope, 2003) giustificano tali tratti comuni con la probabile migrazione di una parte della popolazione di Mayapan, dopo la caduta nel 1441, proprio nella regione circostante

il lago Petén Itzá e gli adiacenti laghi Salpetén e Yaxha. Tale ipotesi da sola però, escludendo relazioni commerciali tra queste tre città, spiegherebbe i parallelismi stilistici tra Zacpetén e Mayapan ma non le similitudini tra questi due centri ed Uatlán.

L'ipotesi di un ruolo rilevante del bacino del Petén centrale nelle reti commerciali dello Yucatan postclassico viene sostenuta anche da altre evidenze archeologiche. Attraverso lo studio della distribuzione di manufatti in ossidiana (beni esotici per le popolazioni delle *Lowlands*) all'interno dei siti archeologici della regione, Rice (1984) ha infatti dimostrato un importante incremento delle importazioni, e degli scambi commerciali in genere, proprio durante il periodo postclassico.



Figura 25_Porta incensiferas postclassici in ceramica raffiguranti divinità del Pantheon Maya. Provenienti dai siti di Mayapan (sx) (latinamericanstudies.org) e Zacpetén (dx) (Rice P. , 2009).

Nonostante l'assenza di prove dirette o indirette della lavorazione di manufatti metallici, quindi, sia le materie prime che le conoscenze necessarie per sfruttarle dovrebbero verosimilmente essere arrivate, in epoca più o meno tarda, o per lo meno passate per le coste del Lago Petén Itzá. Anche da un punto di vista pratico, la presenza di un'abbondante vegetazione (combustibile) nelle immediate vicinanze del lago e la natura permanente dello specchio d'acqua (basti ricordare che tutti i centri di fusione di cui si è trattato nelle sezioni precedenti sono situati nelle immediate vicinanze di fiumi o laghi) sembrerebbero creare le condizioni ideali affinché attività di fusione avessero luogo nella regione.

L'assenza di evidenze archeologiche da questo punto di vista non può, inoltre, essere ritenuta una prova sufficiente per escludere la lavorazione di manufatti da parte delle popolazioni Maya nel territorio. Il lago è infatti immerso in un ambiente tropicale, con una fitta foresta che rende difficili le attività di scavo e di ricerca e che, con buona probabilità, nasconde ancora una buona parte delle evidenze archeologiche lasciateci dai Maya.

1.3 MATRICE SEDIMENTARIA OGGETTO DELLO STUDIO

Con il termine sedimento si fa riferimento al materiale solido non consolidato, sia organico che inorganico, che si accumula sulla superficie terrestre per effetto di un insieme di eventi e trasformazioni che vanno sotto il nome di ciclo sedimentario (Casati, 1996). La totalità di questi processi, che si sviluppano in atmosfera, idrosfera e biosfera, segue uno schema ben preciso che si inserisce nel più ampio ciclo delle rocce e i cui passaggi sono fondamentali per questo studio:

- 1) degradazione: insieme dei processi fisici, chimici e biologici che portano alla frammentazione di rocce preesistenti (magnetiche, sedimentarie o metamorfiche);
- 2) erosione: separazione fisica dei frammenti dalla roccia d'origine;
- 3) trasporto: ad opera di fattori atmosferici o legati al ciclo dell'acqua (acqua, ghiaccio, vento, forza di gravità, etc.), da pochi metri a migliaia di chilometri;
- 4) sedimentazione: deposizione del materiale trasportato in riserve specifiche (depressioni, laghi, oceani, etc.) con formazione di sedimenti, generalmente arricchiti da una frazione organica più o meno abbondante (acidi humici e altri prodotti della decomposizione di biomassa);
- 5) seppellimento: accumulo di sedimenti in una riserva, con conseguente aumento di pressione e temperatura per gli strati di deposito più profondi;
- 6) diagenesi: insieme dei processi chimico-fisici che portano ad una lenta e graduale trasformazione dei sedimenti in vere e proprie rocce sedimentarie.

I luoghi di accumulo e sedimentazione del materiale trasportato, definiti bacini sedimentari, corrispondono in genere a depressioni della litosfera. L'ambiente di deposizione più comune è il mare, meno soggetto a fenomeni erosivi rispetto alle terre emerse, ma anche laghi, pianure alluvionali e depressioni desertiche possono costituire degli ottimi bacini sedimentari.

I sedimenti possono essere classificati, a seconda dell'ambito e dello scopo dello studio, sulla base di innumerevoli criteri differenti (Casati & Pace, 1996). In generale, tenendo conto dei processi di formazione e della composizione chimica, può essere effettuata una semplice distinzione in:

- *sedimenti clastici*: prodotto della disgregazione di rocce o sedimenti preesistenti in clasti di dimensione variabile. Sulla base della loro granulometria vengono in genere distinti in ghiaie, sabbie, silt e argille, caratterizzati da clasti a dimensione decrescente. La composizione chimica di questa tipologia di sedimenti dipende non solo dalla composizione mineralogica delle rocce di partenza, ma anche dai processi (principalmente lisciviazione) ai quali il materiale è stato sottoposto prima di sedimentare e, per questo, può essere molto variabile.
- *sedimenti chimici*: prodotto di fenomeni di precipitazione chimica da soluzioni saline, molto spesso tramite processi bio-mediati. Vengono definiti sedimenti evaporitici se la sedimentazione deriva

esclusivamente dal raggiungimento del prodotto di solubilità, negli altri casi la classificazione è generalmente basata sulla loro natura chimica (carbonatici, silicei, ferro-manganesiferi, etc.). Particolarmente comuni, soprattutto in ambienti acquatici, sono i sedimenti carbonatici organogeni, prodotto della sedimentazione di gusci o strutture scheletriche a base di carbonato di Ca e Mg.

La reattività del sistema sedimento è strettamente correlata alla quantità di materiale depositato.

La porzione di sedimento effettivamente attiva e reattiva nei confronti dell'ambiente circostante è solamente quella più superficiale (pochi centimetri), gli strati più profondi rimangono invece generalmente indisturbati. A mano a mano che il processo di seppellimento prosegue, gli strati più recenti vanno a schermare e proteggere da un eventuale contaminazione quelli più profondi, che potenzialmente conservano quindi una "memoria storica" delle condizioni ambientali del bacino sedimentario al momento della sedimentazione.

Un'analisi delle proprietà dei diversi strati di sedimento, sia legate alla frazione organica che a quella inorganica, permette quindi di aprire una finestra di lettura sulle proprietà dell'ecosistema considerato in un passato anche molto distante, interpretando quell'impronta digitale chimica e fisica lasciata dai processi di trasformazione che hanno interessato il nostro pianeta o le singole realtà locali (Polo, 2011).

1.4 ANALITI CONSIDERATI

1.4.1 Elementi in traccia

La crosta terrestre è costituita per circa il 99% dagli elementi O, Si, Al, Ca, Na, K, Mg, Ti, P. Gli altri elementi della tavola periodica, che generalmente non si trovano in concentrazioni superiori a 1000 µg/g, vengono definiti elementi in traccia. Gli appartenenti a questo gruppo sono variamente distribuiti in tutti gli stadi del cosiddetto ciclo delle rocce. Partendo dai minerali silicatici prevalenti nelle rocce ignee, dove queste specie trovano spazio a seguito di sostituzioni all'interno del reticolo cristallino in fase di cristallizzazione, processi di disgregazione e diagenesi o metamorfosi li trasferiscono in sedimenti e rocce sedimentarie (75% della superficie terrestre) o metamorfiche.

Nonostante questi elementi siano presenti naturalmente nell'ambiente, alcune tipologie di attività antropica, in particolare processi di estrazione e combustione (ma non solo), possono causare una loro mobilizzazione. Fenomeni di questo tipo possono portare ad uno squilibrio, su grande o piccola scala, dei rispettivi cicli biogeochimici, con un conseguente impoverimento o arricchimento di uno o più elementi in una specifica riserva (Smith & Smith, 2013).

Caratteristiche degli elementi metallici

In natura, solo una minima parte degli elementi metallici può essere trovata allo stato nativo (argento, ferro, oro e rame). Nella stragrande maggioranza dei casi, infatti, sono presenti come cationi liberi o complessati in soluzione acquosa, o come minerali quali principalmente silicati, ossidi/idrossidi, carbonati, solfati/solfuri, fosfati e cloruri.

Nella maggior parte dei casi, gli elementi metallici vengono distinti in quattro categorie principali (Atkins & Jones, 2014):

- 1) metalli alcalini: costituiscono il gruppo 1 della tavola periodica. Presentano tutti un unico elettrone nell'orbitale di valenza e per questo motivo sono molto instabili e si comportano come forti riducenti allo stato metallico. La tendenza a cedere questo elettrone fa sì che i metalli alcalini abbiano sempre uno stato di ossidazione +1 in tutti i loro composti.
- 2) metalli alcalino terrosi: costituiscono il gruppo 2 della tavola periodica. I metalli alcalino terrosi sono generalmente molto reattivi, hanno bassa densità e sono di colore argenteo. Reagiscono rapidamente con gli alogeni, a causa della forte differenza di elettronegatività, per formare sali ionici, e con l'acqua, anche se non tanto quanto gli alcalini, per formare idrossidi basici. All'interno dei loro composti hanno sempre stato di ossidazione +2.
- 3) metalli di transizione: sono i 40 elementi che costituiscono il cosiddetto blocco d (dal gruppo 3 al 12), con numeri atomici che vanno da 21 a 30, da 39 a 48, da 71 a 80 e da 103 a 112. La complessa

distribuzione degli elettroni di valenza, con gli orbitali di tipo d che si riempiono progressivamente attraverso ciascun periodo, fa sì che i singoli metalli di transizione possano esistere in stati di ossidazione differenti. A questa categoria appartengono gli elementi del gruppo del Pt (*platinum group elements*, PGE), tra cui quest'ultimo, Ir e Au sono stati in particolare considerati in questo studio.

- 4) metalli di post-transizione: sono gli elementi metallici appartenenti al cosiddetto blocco p. Presentano proprietà intermedie tra alcalino terrosi e metalli di transizione per quanto riguarda l'elettronegatività. Come quest'ultimi possono in genere esistere in natura in più di uno stato di ossidazione.

Classificazione e comportamento geochimico

La Classificazione di Goldschmidt (da Victor Moritz Goldschmidt) è una classificazione geochimica che raggruppa gli elementi sulla base della fase alla quale sono maggiormente affini in natura. Questo tipo di classificazione tiene conto della tendenza di un particolare elemento a concentrarsi all'interno di ambiente geologico, di una particolare geosfera o di uno specifico tipo di roccia, riassumendo quindi il suo comportamento geochimico (Polo, 2011).

All'interno della classificazione di Goldschmidt gli elementi della tavola periodica vengono quindi distinti in quattro gruppi fondamentali (Figura 26):

Classificazione Goldschmidt nella tavola periodica

1	1																		2
1	H																		He
2	3	4																	
	Li	Be																	
3	11	12																	
	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12							
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	37	38	39	40	41	42	(43)	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
	Cs	Ba	Lan	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	87	88	89-103	(104)	(105)	(106)	(107)	(108)	(109)	(110)	(111)	(112)	(113)	(114)	(115)	(116)	(117)	(118)	
	Fr	Ra	Act	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo	
	Lantanidi																		
		57	58	59	60	(61)	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71			
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
	Attinidi																		
		89	90	91	92	(93)	(94)	(95)	(96)	(97)	(98)	(99)	(100)	(101)	(102)	(103)			
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Legenda:

Litofilo	Siderofilo	Calcofilo	Atmofilo	Molto raro
----------	------------	-----------	----------	------------

Figura 26_ Classificazione di Goldschmidt nella tavola periodica (Polo, 2011).

- 1) Litofili: elementi che si concentrano in superficie o in sua prossimità poiché reagiscono rapidamente con l'ossigeno formando composti a bassa densità. L'affinità con l'ossigeno è inoltre alla base della forte tendenza di questi elementi ad associarsi ai minerali silicatici, i più abbondanti nelle rocce cristalline, da cui il termine litofilo (dal greco lithos=pietra e phile=amore). Il gruppo degli elementi litofili include Al, At, B, Ba, Be, Br, Ca, Cl, Cr, Cs, F, I, Hf, K, Li, Mg, Na, Nb, O, P, Rb, Sc, Si, Sr, Ta, Tc, Th, Ti, U, V, Y, Zr, W e i lantanidi. Diversi metalli di transizione, tra i quali Cr, Mo, Fe e Mn, presentano sia caratteristiche litofile che siderofile e sono quindi presenti sia nella crosta che, in forma metallica, negli strati più interni.
- 2) Siderofili: metalli di transizione ad alta densità che tendono a precipitare verso il nucleo a causa di una forte tendenza a dissolversi nel ferro (sideron=ferro e phile=amore), sia allo stato fuso che con la formazione di soluzioni solide. La maggior parte degli elementi siderofili presenta un'affinità pressoché nulla nei confronti dell'ossigeno, con ossidi termodinamicamente meno stabili rispetto alle forme native (ad esempio l'Au). La rarità di questi elementi nella crosta e l'abbondanza degli stessi nel nucleo e nel mantello, ma anche nei corpi celesti esterni, fa sì che eventuali arricchimenti della crosta possano essere sfruttati come *marker* geochimici di eruzioni vulcaniche o della caduta di meteoriti (in particolare l'Ir). Il gruppo degli elementi siderofili include Ag, Au, Co, Fe, Ir, Mn, Mo, Ni, Os, Pd, Pt, Re, Rh. Ag e Ge possono in genere essere attribuiti sia al gruppo dei siderofili che a quello dei calcofili.
- 3) Calcofili: sono quegli elementi che si trovano in superficie o vicini ad essa poiché reagiscono rapidamente con lo zolfo o altri calcogeni, ma non con l'ossigeno, formando composti che non affondano verso il nucleo. Dal momento che la densità di questi minerali risulta molto maggiore dei silicati dei litofili, questi sono in genere molto meno abbondanti in superficie rispetto a quest'ultimi (in particolare Se e Te). Gli elementi più metallici di questo gruppo tendono in genere a presentare anche una certa affinità nei confronti del Fe (Cu, Zn e B) o dell'ossigeno dei minerali silicatici (principalmente Zn e Ga). Il gruppo degli elementi calcofili include quindi Ag, As, Bi, Cd, Cu, Ga, Ge, Hg, In, Pb, Po, S, Sb, Se, Sn, Te, Tl and Zn.
- 4) Atmosfili o volatili: sono elementi che si trovano in forma di liquidi o gas a temperatura e pressione ambientali, per questo si trovano principalmente in atmosfera o sulla superficie terrestre. Il gruppo degli elementi atmosferici include H, C, N e i gas nobili.

Elementi in traccia nei sedimenti

Le sostanze che fanno il loro ingresso all'interno di un ambiente acquatico come quello del lago Petén Itzá (per deposizione, solubilizzazione, erosione e deflusso superficiale, etc.), possono andare incontro a processi di trasferimento molto complessi, principalmente di natura convettiva, diffusiva, chimica e biologica. A seconda della portata relativa di questi processi le concentrazioni dei diversi elementi possono variare all'interno dell'ecosistema lacustre. In assenza di importanti apporti esterni, la maggior parte degli elementi metallici in traccia fa il proprio ingresso in un ambiente lacustre come componente dei reticoli dei minerali silicatici. Per questo motivo concentrazioni di un elemento nel sedimento superiori a quelle normalmente

presenti nei minerali silicatici che lo compongono vengono, in genere, attribuite a meccanismi di arricchimento a seguito di attività antropiche (ma non solo) (Polo, 2011).

In ogni ecosistema acquatico esiste un equilibrio di ripartizione delle specie metalliche tra fase disciolta e particellata. Nella fase disciolta gli elementi in tracce si trovano generalmente associati a leganti di natura organica o inorganica disciolti nell'acqua. Nella fase particellata, invece, gli elementi possono fare il loro ingresso nel corpo d'acqua attraverso due processi fondamentali:

- *adsorbimento*: processo fisico di adsorbimento superficiale dettato dall'affinità elevata di alcuni metalli nei confronti del particolato sospeso o del sedimento organico. Questo fenomeno, governato da interazioni elettrostatiche deboli, dipende dalla carica dello ione metallico in soluzione, dalla superficie specifica del particolato, dall'abbondanza di detrito organico e dal coefficiente di distribuzione della singola specie tra fase disciolta e sospesa. Il particolato, arricchito di elementi in tracce, una volta giunto al corpo d'acqua generalmente precipita e va a formare i sedimenti veri e propri.
- *assimilazione*: processo di *uptake* delle specie chimiche da parte della comunità biologica per la produzione di biomassa. Gli elementi in traccia costituiscono nella maggior parte dei casi dei micronutrienti indispensabili in diversi processi metabolici, condizione che può portare ad un loro bioaccumulo all'interno delle reti trofiche e, alla morte degli organismi, ad un loro arricchimento nei resti inorganici all'interno dei sedimenti.

Un parametro del quale è fondamentale tenere conto quando si valuta la concentrazione nel sedimento di specie potenzialmente arricchite da attività antropiche è il tasso di sedimentazione, ovvero lo spessore di materiale sedimentato per unità di tempo e di superficie. Conoscere questa variabile è di particolare importanza perché, a parità di flusso di un dato elemento, la sua concentrazione nel sedimento in un sito caratterizzato da maggiore tasso di sedimentazione risulterà diluita dalla grande quantità di materiale depositato (Phillips, 1987).

1.4.2 Terre rare

Con il termine terre rare (*rare earth elements*, REE) si fa riferimento ai 14 elementi chimici, caratterizzati da raggio ionico e stato di valenza simili, costituenti il gruppo dei lantanidi (Figura 26). Nello specifico, il raggio ionico cristallino decresce passando da lantanio (1.016 Å) a lutezio (0.85 Å), i due estremi della serie, mentre la valenza rimane +3 per (quasi) tutti, per lo meno all'interno di sedimenti e rocce sedimentarie silicatiche. Caratteristiche chimiche così simili limitano fortemente il frazionamento naturale di queste specie, in particolare rispetto ai processi di erosione ed eventuale trasporto dei clasti prima della sedimentazione (Piper & Bau, 2013).

Un comportamento leggermente differente, con frazionamento misurabile, può invece essere osservato quando questi elementi si trovano in forma disciolta in laghi, fiumi o nel mare. La prima causa di

frazionamento è legata alle proprietà specifiche del Ce, che può assumere due stati di ossidazione a seconda delle condizioni redox della colonna d'acqua: +3, relativamente solubile, e +4, altamente insolubile. A causa del frazionamento legato all'ossidazione e precipitazione nel corso di meccanismi di trasporto in soluzione di questo elemento, Ce tende a risultare depleto rispetto alle altre REE sia nella colonna d'acqua che nei minerali autigenici (carbonati biogenici, evaporiti, ecc.), mentre non lo è nei minerali litogeni. L'Eu a sua volta può assumere due stati di ossidazione redox-dipendenti: +3, relativamente solubile, e +2, altamente insolubile, con conseguente comportamento opposto a quello del Ce. Inoltre, anche le REE aventi solamente valenza +3 in soluzione possono andare incontro ad un parziale frazionamento per effetto della stabilità dei complessi solubili con CO_3^{2-} , che cresce all'aumentare del numero atomico, con conseguente arricchimento relativo degli elementi leggeri nei silicati lisciviati, e impoverimento nei carbonati biogenici (Wen & al., 2014). Come sarà approfondito nella discussione dei risultati (sezione 3.4), questi particolari comportamenti geochimici consentono di utilizzare le REE come traccianti della provenienza di singole frazioni del sedimento, per la ricostruzione di meccanismi di erosione dei suoli e per ottenere informazioni sulla storia chimica di ambienti acquatici di varia natura (Piper & Bau, 2013; Wen & al., 2014; Budakoglu & al., 2015).

1.4.3 Rapporti isotopici del piombo

Il Pb è un metallo non essenziale e tossico il cui ciclo biogeochimico è stato influenzato in maniera estremamente significativa dall'uomo nel corso della storia. Il Pb viene immesso nell'ambiente durante la produzione (inclusa estrazione e fusione), utilizzo (pigmenti, batterie, ceramiche, plastiche), riciclo e smaltimento dei suoi composti, l'utilizzo di combustibili fossili (carbone e benzine contenenti Pb), l'impiego di fertilizzanti minerali, e molte altre attività antropiche (Brännvall & et al., 1997; Adriano, 2001; Martinez-Cortizas, et al., 2002). Stime delle emissioni da parte delle singole fonti di Pb indicano che l'atmosfera è la principale destinazione iniziale e che le sorgenti antropiche hanno un impatto di almeno 1-2 ordini di grandezza più significativo rispetto a quello delle sorgenti naturali (Komarek & al., 2008).

Il piombo è presente nell'ambiente come miscela di quattro isotopi stabili: ^{208}Pb (52%), ^{206}Pb (24%), ^{207}Pb (23%) e ^{204}Pb (1%). Mentre gli isotopi radiogenici ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb costituiscono il prodotto del decadimento radioattivo rispettivamente di ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th , il ^{204}Pb è l'unico isotopo primordiale stabile caratterizzato da un'abbondanza globale costante nel tempo (Tabella 2) (Komarek & al., 2008).

Tabella 2_ Isotopi stabili del piombo e loro isotopi genitori con i rispettivi tempi di dimezzamento ($t_{1/2}$) e costanti di decadimento (λ).

Isotopo di Pb	Isotopo genitore	$t_{1/2}$ isotopo genitore (anni)	λ isotopo genitore (anni^{-1})
^{204}Pb	-	-	-
^{206}Pb	^{238}U	4.466×10^9	1.552×10^{-10}
^{207}Pb	^{235}U	0.704×10^9	9.850×10^{-10}
^{208}Pb	^{232}Th	1.401×10^{10}	4.948×10^{-11}

L'abbondanza dei diversi isotopi di Pb in un materiale geologico dipende quindi strettamente dalle concentrazioni primordiali di Pb, U e Th e dalle velocità relative dei processi di decadimento. Esistono anche tre isotopi radioattivi di questo elemento, ^{210}Pb ($t_{1/2} = 22$ anni), ^{212}Pb ($t_{1/2} = 10$ ore) e ^{214}Pb ($t_{1/2} = 26.8$ minuti). Tra questi il primo presenta un tempo di dimezzamento che lo rende interessante per la datazione di ghiacci, sedimenti recenti e depositi di torba (Vile & al., 2000; Mueller A., 2009).

La composizione isotopica del piombo può essere misurata ed espressa in diversi modi. Nell'ambito delle scienze ambientali questa è generalmente descritta in termini di rapporti tra coppie di isotopi: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, con $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ che viene in genere preferito agli altri perché può essere determinato con una maggior precisione analitica dato che entrambi questi isotopi sono relativamente abbondanti. La normalizzazione rispetto a ^{204}Pb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$), invece, presenta la maggiore variabilità potenziale tra le diverse sorgenti. L'abbondanza di ^{207}Pb è cambiata molto poco nel tempo rispetto a quella di ^{206}Pb , poiché la maggior parte di ^{235}U è ormai decaduto mentre ^{238}U risulta ancora relativamente abbondante sulla terra (Erel & al., 2001). Per questo motivo, mentre i minerali di piombo più antichi sono generalmente caratterizzati da bassi valori del rapporto $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (1.06-1.10), i campioni più recenti contenenti una maggior quantità di Pb radiogenico (originato dai decadimenti di U e Th) presentano valori di $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ più elevati (>1.18) (Farmer & al., 2000; Bacon, 2002).

Il fatto che la composizione isotopica di Pb non sia significativamente influenzata da processi chimico-fisici di frazionamento fa sì che questa costituisca uno strumento estremamente utile per ricostruire le sorgenti e i meccanismi dell'inquinamento da Pb sia antico che recente (Bollhofer & Rosman, 2000; 2001; Martín Cortizas & al., 2016).

1.4.4 Tracce ambientali di processi metallurgici

La necessità di riscaldare il minerale grezzo o il metallo fino alla fusione, in genere al di sopra dei 1000 °C ma con temperature dipendenti dalle diverse tipologie di lega, comporta verosimilmente un certo impatto a livello ambientale per le attività metallurgiche svolte nella regione oggetto di questo studio. In diversi lavori è stato infatti dimostrato come attività metallurgiche anche primitive (sia primarie che secondarie) possano portare all'emissione in atmosfera di metalli pesanti che, influenzando i naturali cicli biogeochimici, finiscono poi per accumularsi in ghiacciai, paludi, sedimenti oceanici e lacustri (Nriagu, 1983; Martín Cortizas & et al., 1997; Brännvall & et al., 1997; Renberg, Bindler, & Brännvall, 2001).

I pochi studi che si sono occupati finora delle tracce ambientali di attività metallurgiche nell'antichità si sono concentrati principalmente sulla misura del piombo in sedimenti lacustri e in terreni torbosi, riconducendo anomalie nella concentrazione (aumento) e nei rapporti isotopici (diminuzione del rapporto $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) ad un impatto antropico (Monna, et al., 2004; Cloy & et al., 2008; García-Alix & et al., 2013; Stromsoe & al., 2013). Nonostante sia ormai chiaro, da un punto di vista storico e archeologico, che le popolazioni Maya non

hanno mai realizzato né utilizzato oggetti a base di Pb, non è da escludere che l'attività di fusione di minerali del Cu possa aver portato ad un rilascio collaterale in atmosfera anche di una certa quantità di Pb, con conseguente alterazione della sua concentrazione e dei rapporti isotopici nei comparti ambientali (García-Alix & et al., 2013).

Secondo gli studi condotti da Monna F. et al. (2004) in una valle dei paesi baschi, più specificatamente indirizzati allo studio degli effetti dell'attività di estrazione di minerali del Cu sull'ambiente, le attività di estrazione e fusione di leghe di Fe, Cu, Ag e Sb avrebbero comportato variazioni non solo nei rapporti isotopici del Pb, ma anche nei rapporti di concentrazione di vari metalli rispetto allo Sc in un terreno torboso nelle vicinanze dei centri di fusione. Lo Sc, al pari di Zr, Ti e Al, è un elemento privo di rilevanti sorgenti di origine antropica, e viene pertanto utilizzato come riferimento in quanto rappresentativo dei processi e delle concentrazioni naturali (Martinez-Cortizas & et al., 1997; Schettler & Romer, 1998; Kempter & Frenzel, 2000; Shotyk, et al., 2001; Shotyk, 2002; Martinez-Cortizas, et al., 2002). Il fatto che le variazioni nel contenuto di Pb nelle paludi dei paesi Baschi, così come in alcuni ghiacciai della Groenlandia, siano state attribuite ad attività metallurgiche in altre parti d'Europa, sottolinea come tali tracce ambientali delle attività antropiche possano essere riconducibili anche ad eventi geograficamente molto distanti per effetto di processi di trasporto atmosferico a lungo raggio (Cloy & et al., 2008).

Questi scenari aprono la strada alla possibilità di un impatto ambientale potenzialmente registrato nei *record* di sedimenti lacustri della regione delle *Lowlands* anche se originato da attività metallurgiche primarie nelle distanti *Highlands*, ipoteticamente più intensive ed impattanti rispetto alle attività di rifusione svolte in loco (la fusione di minerali grezzi richiede temperature più elevate ed un riscaldamento più prolungato nel tempo).

Il fatto che l'analisi chimica di manufatti e residui metallici, ritrovati nei principali siti archeologici Maya, abbia messo in evidenza l'utilizzo di leghe bronzee più che di semplice Cu metallico, presuppone inoltre la possibilità che la traccia ambientale delle attività metallurgiche in quest'area possa esplicitarsi anche attraverso la variazione della concentrazione di altri elementi nei sedimenti. Nel dettaglio, le analisi condotte sugli oggetti rinvenuti a Mayapan (Root, 1962) hanno messo in evidenza una presenza costante (in tutti i campioni) di Sn ed Ag, oltre a Cu e Pb, ed una presenza variabile (in tracce e solo in alcuni campioni) di As, Sb, Bi e Au. Oggetti con composizioni miste, con percentuali consistenti sia di As che di Sn, sono stati invece rinvenuti a Lamanai (Simmons & Shugar, 2013), mentre manufatti in leghe di Cu e As, o di Cu e Sn sono stati ritrovati nella regione delle *Highlands* (Hosler, 2013). La compresenza nei campioni di Lamanai (solamente in quelli del periodo postclassico) di As e Sn, elementi di solito non presenti contemporaneamente negli oggetti prodotti da fusione di minerali grezzi, è stata ricondotta ad attività di rifusione di oggetti preesistenti, probabilmente danneggiati o non più utili (ad ulteriore conferma della presenza di attività metallurgiche secondarie in questo sito).

2. MATERIALI E METODI

2.1 FASE PRE-ANALITICA

2.1.1 Scelta dei campioni

La determinazione dei diversi analiti negli strati di sedimento del lago Petén Itzá è stata condotta preparando ed analizzando un totale di 55 campioni, che costituiscono la porzione più superficiale (Figura 28B) di un set di 110 campioni provenienti dalla carota PI 5 VI 02 11B, prelevata nel Giugno 2002 (Hillesheim & et al., 2005). La carota B fa parte di una serie di sei carote prelevate lungo un transetto sulla linea sismica⁵ 11 (Figura 28B) nel bacino nord del lago (Figura 27).

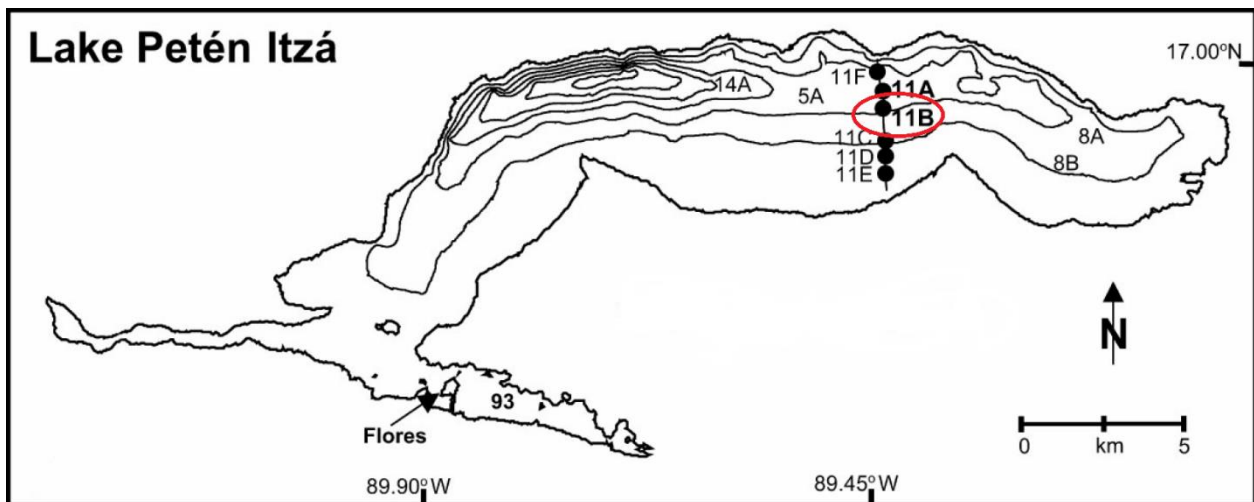


Figura 27_Mappa batimetrica del lago Petén Itzá: la linea nera rappresenta la linea sismica 11, i punti neri i punti di prelievo delle carote. In evidenza in rosso il punto di prelievo della carota 11B (Hillesheim & et al., 2005).

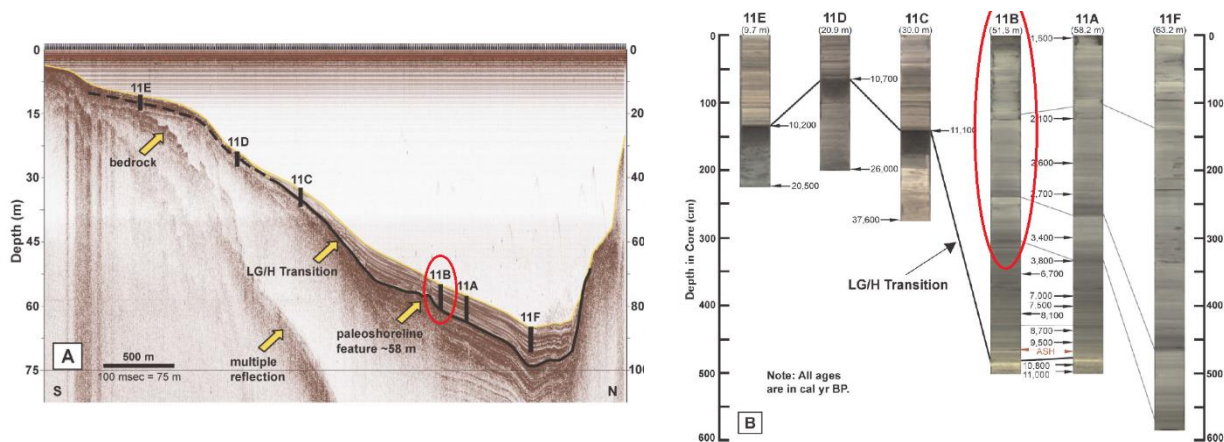


Figura 28_A) Immagine sismica ad alta risoluzione della linea 11, in evidenza il punto di prelievo della carota in questione. B) Immagine delle carote prelevate lungo la linea sismica 11, in evidenza la porzione della carota B considerata (Hillesheim & et al., 2005)

⁵ Misurazione geofisica utilizzata per registrare la risposta acustica delle fonti sismiche lungo una linea retta, per definire le proprietà sismiche in una sezione trasversale della Terra.

La carota scelta è stata suddivisa in campioni di circa 5 g e 2 cm di spessore ciascuno, con una risoluzione di campionamento complessiva di 7.5 cm, e inviata all'Università di Venezia nel 2012. La frazione maggioritaria di questi campioni è stata quindi precedentemente impiegata per l'analisi di *marker* organici di paleo-incendi, con lo scopo di ricostruire eventuali cambiamenti nella natura della biomassa bruciata nei territori circostanti il lago (Schupbach, et al., 2015). Schupbach et al. hanno inoltre costruito una serie di modelli profondità/età (*age model*) per il *record* sedimentario in esame, stimando l'età di deposizione di ogni campione tramite datazioni al radiocarbonio e l'utilizzo di *software* appositi. Nel corso del presente lavoro di tesi si è deciso di utilizzare un modello leggermente differente rispetto a quello scelto infine da Schupbach et al. e composto da due differenti modelli applicati in porzioni diverse della carota, Figura 29. In questo caso si è scelto infatti di adottare per l'intero *record* il modello utilizzato da Schupbach et al. solo per la sua parte più antica, ritenendolo più robusto (vi è applicato un fattore di *smoothing* leggermente superiore).

I 55 campioni più superficiali della carota utilizzati in questo lavoro di tesi (Figura 30), che coprono un intervallo temporale di quasi 6000 anni, sono la frazione rimanente dalle analisi condotte da Schupbach et al. (circa 1g, conservati in contenitori di teflon), e quindi erano già stati liofilizzati ed omogenizzati in precedenza.

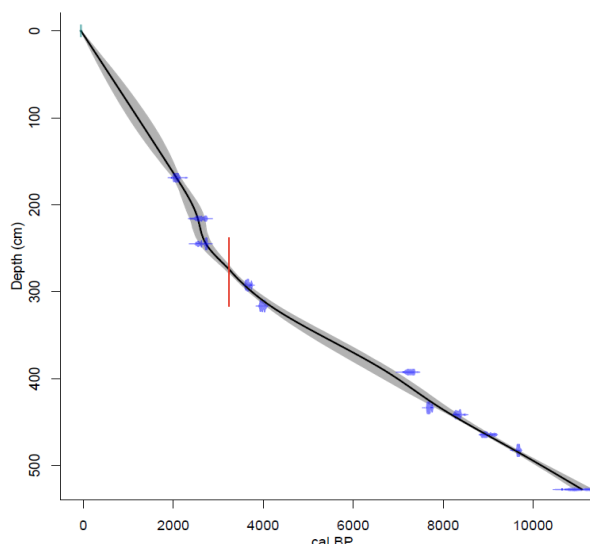


Figura 29_Modello profondità/età per la carota 11B costruito ed utilizzato da Schupbach et al. (2015). Le due differenti pendenze nella curva corrispondono a diverse velocità di sedimentazione legate a fenomeni di erosione nella sezione più recente della carota. Nel presente studio è stato utilizzato come modello profondità/età esclusivamente quello corrispondente alla curva a pendenza minore (parte destra) prolungato fino agli strati più superficiali. Questo a causa dell'elevata incertezza associata al forte cambio di pendenza intorno all'anno zero descritto da due soli punti sperimentali.



Figura 30_Campioni di sedimento analizzati nel corso di quest'analisi (sx) e dettaglio del campione 86, datato 283-301 a.C. circa (dx).

2.1.2 Preparazione dei campioni per l'analisi ICP-MS

Il metodo di preparazione dei campioni ha previsto due fasi successive di digestione in bombe di teflon pressurizzate in forno a microonde: una prima fase di trattamento con acqua regia concentrata, seguita da una seconda digestione del solido residuo con una soluzione concentrata di HNO_3 e HF.

L'utilizzo di forni a microonde a bassa o alta pressione costituisce una delle tecniche di dissoluzione più comunemente utilizzate ed efficienti nel trattamento di matrici solide per analisi inorganica di tracce, in particolare per campioni di sedimento, grazie alla possibilità di garantire una riduzione dei tempi di trattamento, un'elevata resa di mineralizzazione e una minima perdita di analiti volatili o contaminazione ambientale.

La scelta di effettuare una digestione dei campioni per *step* successivi, non aggiungendo direttamente HF nel corso della primo trattamento, è stata dettata dalla volontà di massimizzare l'efficienza di estrazione delle specie a più bassa concentrazione, nello specifico l'Au e gli altri PGE (presenti come ultratracce). L'acqua regia, solvente ideale per la dissoluzione di questi metalli ma nel contempo non in grado di mineralizzare i silicati, è stata quindi scelta per ottenere la loro massima estrazione senza caricare eccessivamente la fase disciolta di interferenti; per la seconda digestione è stato invece utilizzato HF per ottenere la dissoluzione completa della matrice residua e raggiungere un recupero quantitativo di tutti gli altri analiti.

Digestione acida dei campioni

Dai campioni di sedimento già liofilizzati, omogeneizzati e conservati in frigorifero sono state prelevate aliquote da circa 0.5 g (pesati utilizzando una bilancia analitica *KERN ABT 120-5DM*).

Per la disgregazione è stato quindi utilizzato un set di 10 bombe in Teflon da 100 ml (sistema *Milestone® HPR-1000/10S High Pressure*) in un digestore a microonde (*Milestone® Ethos1*, Figura 31) a temperatura e ventilazione controllate.

Durante la prima fase della digestione, ad ogni ciclo 8 bombe sono state utilizzate per i campioni, una (contenente la sonda termica per il controllo della temperatura) per un'aliquota di 0.5 g del materiale certificato BCR-667 (sedimento di estuario) e la bomba rimanente per la miscela di acidi senza aggiunta di campione (bianco della digestione). Un'ultima bomba, diversa ad ogni ciclo (a rotazione), è stata dedicata al bianco. Ad ogni bomba sono stati quindi aggiunti 2 ml di HNO_3 e 6 ml di HCl ROMIL-Upa™. La scelta del livello di purezza dei reagenti è stata effettuata sulla base di analisi preliminari dei livelli di contaminazione, come riportato nella sezione 3.1.



Figura 31_ Digestore microonde ad alta pressione Milestone®1600 utilizzato in questo studio.

La prima parte della digestione è stata svolta utilizzando il programma di temperatura riportato in Tabella 3.

Tabella 3_Dettagli del programma di temperatura utilizzato per la digestione.

TEMPO	TEMPERATURA
10 minuti	Rampa fino a 160 °C
5 minuti	Statica a 160 °C
15 minuti	Rampa fino a 230 °C
45 minuti	Statica a 230 °C

Una volta terminata la digestione le bombe sono state lasciate raffreddare fino ad una temperatura inferiore ai 50 C° e aperte con cautela sotto cappa aspirante.

Il contenuto è stato quindi interamente (fase liquida ed eventuale particolato residuo) trasferito per versamento in provette da 50 ml, e centrifugato a 1000 rpm per 5 minuti per facilitare la successiva separazione per semplice versamento del surnatante dal precipitato. La soluzione è stata quindi trasferita in nuove provette da 50 ml, portata ad un volume di 40 ml con acqua milli-Q e pesata. In questo modo è stata ottenuta per ciascun campione la frazione denominata R.

Al precipitato residuo sono stati invece aggiunti 2 ml di HF Suprapur e 6 ml di HNO₃ ROMIL-Upa™, quindi la sospensione è stata trasferita per versamento nuovamente nelle bombe utilizzate precedentemente (non risciacquate), facendo attenzione a mantenere la corrispondenza bomba-campione.

Le bombe sono state richiuse e introdotte nel microonde per il secondo *step* di digestione secondo lo stesso programma di temperatura riportato in Tabella 3, con l'unica modifica di una riduzione del tempo di statica finale da 45 a 30 minuti.

Terminato il secondo passaggio di digestione le bombe sono state nuovamente lasciate raffreddare fino ad una temperatura inferiore ai 50 C° e aperte sotto cappa aspirante. Il digerito (soluzione limpida) e due successivi risciacqui della bomba con acqua milli-Q sono stati trasferiti per versamento in provette da 50 ml, portati ad un volume di 40 ml con acqua milli-Q e pesati. In questo modo è stata ottenuta per ciascun campione la frazione denominata F.

Ogni ciclo completo di digestione dei campioni è stato seguito da un trattamento di pulizia delle bombe, comprendente risciacqui in acqua milli-Q, digestione con 10 ml di HNO₃ ROMIL-Upa™ utilizzando un programma di temperatura dedicato (45 minuti di rampa fino a 230 C° seguita da raffreddamento), ulteriori risciacqui con acqua milli-Q e asciugatura sotto cappa aspirante.

2.2 ANALISI STRUMENTALE

2.2.1 ICP-MS

Le 144 soluzioni risultate dalla digestione dei campioni di sedimento sono state analizzate utilizzando uno spettrometro ICP-MS con filtro di massa a quadrupolo (*Agilent 7500cx*, Figura 32) ed equipaggiato con una cella di reazione/collisione.



Figura 32_ Spettrometro ICP-MS a quadrupolo Agilent7500I utilizzato in questo lavoro.

L'analisi è stata svolta in tre fasi distinte per effettuare separatamente tre gruppi di determinazioni (Figura 33):

1. analisi quantitativa multi-elementare di elementi in tracce;
2. analisi quantitativa degli elementi appartenenti al gruppo del platino;
3. determinazione dei rapporti isotopici del piombo.

GRUPPO																		0	
IA												IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	II		
1		1 H 1.0079											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.179	
2		3 Li 6.941	4 Be 9.012											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.974	16 S 32.06	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
3		11 Na 22.99	12 Mg 24.30	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B		IB	IIB	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80	
4		19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.90	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.938	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
5		37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.91	54 Xe 131.29
6		55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 *La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.21	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
7		87 Fr (223)	88 Ra 226.02	89 †Ac 227.03	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (263)	107 Bh (262)	108 Hs (265)	109 Mt (266)	110 § (269)	111 § (272)	112 § (277)						

*Lanthanide Series	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 151.97	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
†Actinide Series	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)

Figura 33_ Tavola periodica con in evidenza gli elementi presi in considerazione in quest'analisi: metalli in tracce (rosso), elementi del gruppo del platino (giallo), terre rare (blu), isotopi del Pb (verde). Il Pb presenta una doppia colorazione poiché analizzato sia per la concentrazione che per i rapporti isotopici.

Principi di base della tecnica analitica

L'ICP-MS è una tecnica di spettrometria di massa che si basa sull'identificazione e/o la quantificazione di uno o più elementi attraverso la loro atomizzazione e ionizzazione in un plasma ad alta temperatura. Le specie cariche così prodotte vengono separate sulla base del loro rapporto massa/carica (m/z) e rivelate ottenendo uno spettro di massa (intensità di segnale VS rapporto m/z) quantitativamente correlato con la composizione elementare del campione.

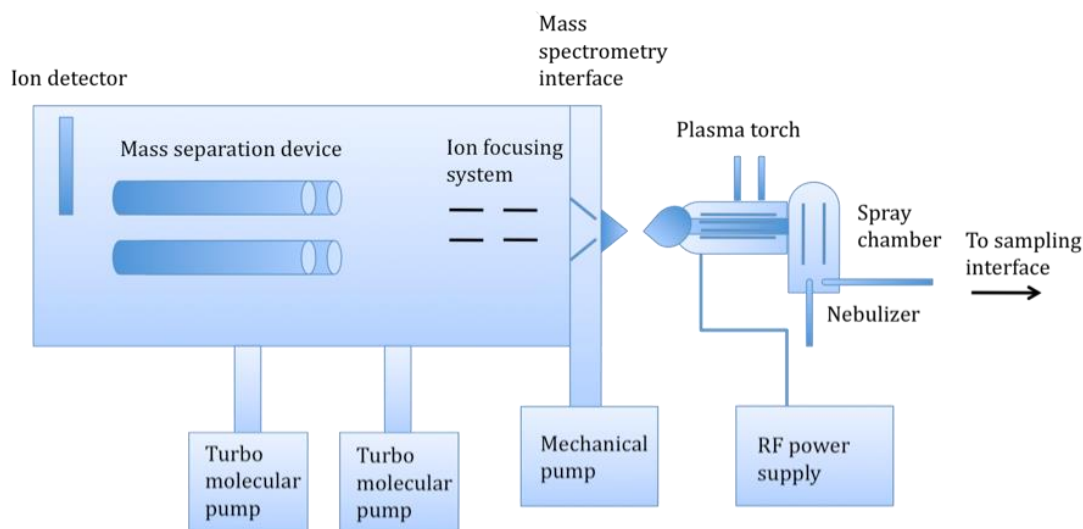


Figura 34_Rappresentazione schematica di un generico strumento ICP-MS (Thomas, 2004).

Ad oggi sono disponibili sul mercato numerosi *design* differenti per strumenti ICP-MS, che in genere condividono scelte simili per alcune componenti (nebulizzatore, *spray chamber*, torcia, *detector*, Figura 34) ma che possono differire anche sensibilmente per altre (interfaccia tra plasma e filtro di massa, sistema di focalizzazione del fascio di ioni e analizzatore di massa).

Il campione da analizzare, nella modalità di utilizzo più comune in forma liquida, viene aspirato ad una velocità di circa 0.3 mL/min da una pompa peristaltica all'interno di un tubo capillare. La soluzione viene

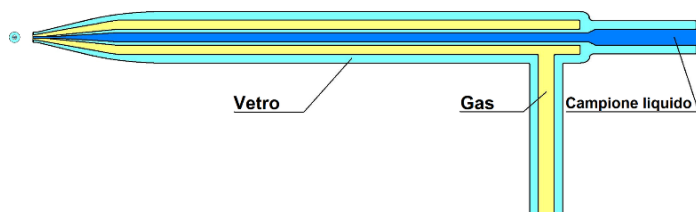


Figura 35_Illustrazione rappresentante un nebulizzatore pneumatico a tubi concentrici (Thomas, 2004).

quindi convertita in forma di spray passando attraverso un nebulizzatore, nella maggior parte dei casi pneumatico a tubi concentrici (Figura 35). Qui un flusso ad alta pressione di gas Ar (detto *carrier*) viene fatto fluire perpendicolarmente al tubo capillare

contenente il campione, il quale viene aspirato per effetto Venturi e convertito in un aerosol fine ma dimensionalmente eterogeneo (Jarvis, Gray, & Houk, 1992).

Lo spray entra direttamente in una *spray chamber* in quarzo o teflon, dove le goccioline più piccole ed omogenee vengono selezionate separandole da quelle più grandi e pesanti che si depositano sulle pareti

della camera. La frazione di campione rimasta costituisce solamente circa l'1-2% del volume iniziale, ma la riduzione del flusso di campione viene compensata da un incremento sostanziale di efficienza di ionizzazione, stabilità e riproducibilità del segnale. Lo spray così ottenuto, omogeneo e costituito da gocce di diametro compreso tra 5 e 10 μm , viene trasportato dal flusso stesso di Ar *carrier* all'interno della torcia al plasma (Thomas, 2004).

Con il termine plasma, in fisica si fa riferimento ad un gas altamente ionizzato macroscopicamente neutro. La neutralità del sistema viene garantita dalla presenza di un numero uguale di ioni a carica singola ed elettroni, specie responsabili dell'elevata conducibilità elettrica del plasma.

La torcia (Figura 36) è costituita da tre tubi di quarzo o di Zr, concentrici a diametro crescente verso l'esterno. Nel tubo centrale (iniettore) viene introdotto il campione; in quello intermedio un flusso principale di Ar che produce e alimenta il plasma; in quello più esterno un flusso ausiliario di Ar che raffredda e confina la parte esterna del plasma. La dell'Ar per generare il plasma è giustificata dalla sua inerzia chimica (non interagisce con gli analiti), relativa economicità (è la terza componente principale dell'atmosfera dopo N e O), ed energie di ionizzazione sufficientemente elevate da garantire la formazione quasi esclusiva di ioni a carica singola Ar^+ ed elettroni all'interno del plasma.

All'estremità della torcia l'energia necessaria per la ionizzazione del gas ed il mantenimento del plasma viene fornita da una bobina di induzione a radiofrequenza. Questa crea un campo elettromagnetico ed una conseguente corrente che innalza la temperatura del gas e, una volta innescata la ionizzazione tramite l'impiego di una scintilla, fornisce l'energia necessaria per mantenere il plasma stabile (cioè in una condizione di equilibrio dinamico in cui il numero di elettroni prodotti per collisione eguaglia quello delle ricombinazioni tra elettroni ed Ar^+) (Thomas, 2004).

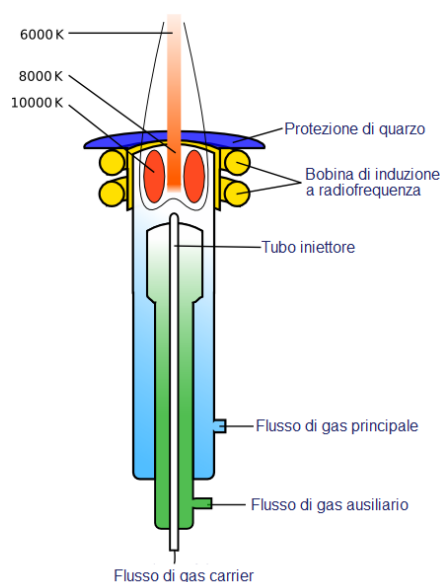


Figura 36_Rappresentazione schematica di una torcia ICP (Thomas, 2004).

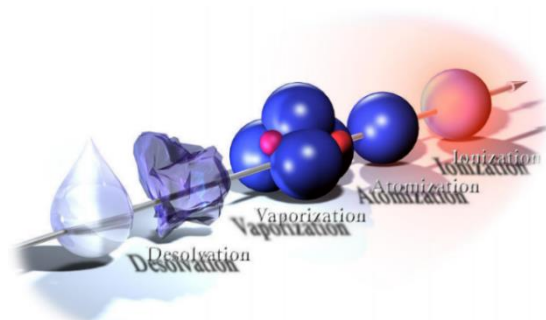


Figura 37_Successione dei processi ai quali gli analiti vanno incontro all'interno del plasma (Salvagio Manta, Tamburino, & Sprovieri, 2010).

La temperatura all'interno del *plume* di plasma che fuoriesce dalla torcia varia a seconda del punto geometrico, dai circa 10000 K della parte centrale ai circa 6000 K delle zone periferiche, ma si mantiene stabile nel tempo. Il campione nebulizzato, che entra in contatto con un ambiente a temperature così elevate, subisce una rapida evaporazione della fase liquida, seguita dalla vaporizzazione, atomizzazione e ionizzazione degli analiti presenti (Figura 37).

Il grado di ionizzazione del campione analizzato dipende dall'energia di ionizzazione dei singoli elementi che contiene. Tale energia, in un ambiente caratterizzato da un'alta densità elettronica ($n_e = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) e da temperature molto elevate (superiori ai 6000 K) come il plasma, è relativamente costante per tutta la tavola periodica (Figura 38). Le uniche eccezioni sono costituite da alcuni elementi facilmente ionizzabili, come i metalli alcalini e le terre rare, che tendono a formare facilmente anche ioni a doppia carica positiva (Tabella 4), mentre gli alogeni e alcuni gas biatomici possono presentare efficienze di ionizzazione basse (Figura 39), a causa delle importanti energie richieste (Salvagio Manta, Tamburino, & Sprovieri, 2010).

100 % - 90 %		80 % - 50 %										50 % - 30 %					< 10 %				
H																					He
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne			
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac																			
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

Figura 38_ Stima dell'efficienza di ionizzazione % media dei diversi elementi nel plasma (Salvagio Manta, Tamburino, & Sprovieri, 2010).

Tabella 4_ Energia di prima e seconda ionizzazione per i diversi elementi (Gray, 1989).

Energia di ionizzazione (eV)	M ⁺	M ²⁺
<7	Li, Na, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, In, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Tl, Ra, Ac, Th, U	-
7-8	Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Mo, Tc, Ru, Rh, Ag, Sn, Sb, Ta, W, Re, Pb, Bi	-
8-9	B, Si, Pd, Cd, Os, Ir, Pt, Po	-
9-10	Be, Zn, As, Se, Te, Au	-
10-11	P, S, I, Hg, Rn	Ba, Ce, Pr, Nd, Ra
11-12	C, Br	Ca, Sr, La, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er
12-13	Xe	Sc, Y, Gd, Tm, Yb, Th, U, Ac
13-14	H, O, Cl, Kr	Ti, Zr, Lu
14-15	N	V, Nb, Hf
15-16	Ar	Mg, Mn, Ge, Pb
>16	He, F, Ne	tutti gli altri elementi

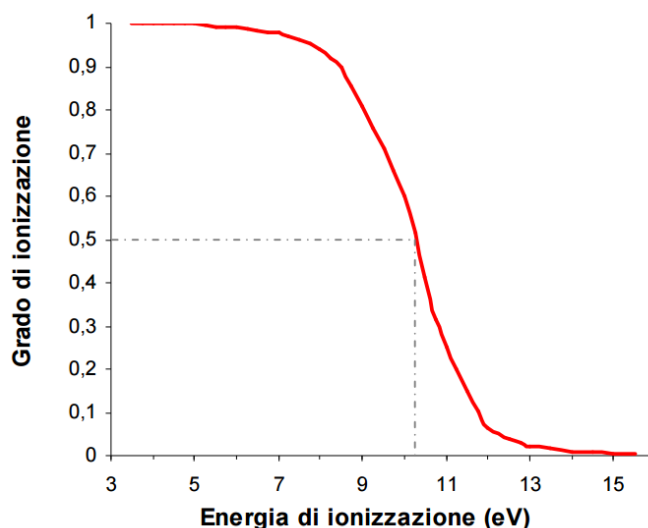


Figura 39_Grado di ionizzazione degli elementi (M^+) nel plasma VS energia di ionizzazione (Gray, 1989).

Gli ioni prodotti nel plasma vengono quindi direzionati all'analizzatore di massa.

Lo sviluppo di un'interfaccia che permettesse un efficiente trasferimento degli ioni dalla sorgente (a pressione atmosferica) all'analizzatore (in condizioni di alto vuoto) è stata una delle sfide più difficili nello sviluppo di questa tecnica. Un'interfaccia appropriata deve infatti permettere il passaggio degli ioni dal plasma allo spettrometro di massa in maniera efficace, consistente e soprattutto senza alterare le abbondanze relative rappresentative della composizione del campione analizzato. Questo risultato è stato raggiunto utilizzando un sistema a due coni metallici con orifizi di dimensioni molto ridotte (Figura 41), mantenuti ad una pressione di circa 1-2 Torr (condizione intermedia tra i 760 Torr del *plume* e i circa 10^{-6} Torr dell'analizzatore di massa).



Figura 41_Esempio di Sampler Cone e Skimmer Cone in platino [adattato da (Salvagio Manta, Tamburino, & Sprovieri, 2010)].

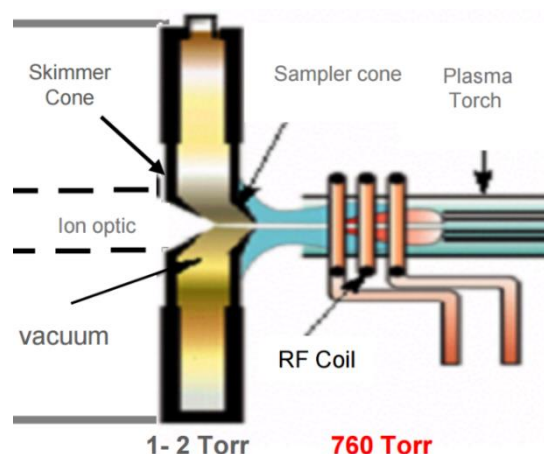


Figura 40_Rappresentazione schematica dell'interfaccia di uno strumento ICP-MS (Salvagio Manta, Tamburino, & Sprovieri, 2010).

Gli ioni generati nel plasma oltrepassano il primo cono (*Sampler*) attraverso un foro di circa 0.8-1.2 mm di diametro, e quindi il secondo cono (*Skimmer*) attraverso un orifizio di 0.4-0.8 mm, con una sensibile riduzione della quantità di materiale introdotto infine nell'analizzatore di massa. Entrambi i coni sono realizzati in materiali metallici, in genere rame e nickel o platino, ed il *Sampler* montato su un supporto raffreddato ad acqua per evitare il surriscaldamento (Thomas, 2004).

Nel passaggio dal plasma allo *skimmer* natura e abbondanza relativa degli ioni formati rimangono pressoché inalterate, grazie alla mancanza di collisioni tra le specie cariche e alla velocità del processo di estrazione (Douglas & French, 1988).

Lo *step* successivo è costituito dalla rimozione delle specie neutre, ed in particolare dei fotoni, dal fascio di ioni proveniente dalla torcia, che permette di aumentare il rapporto tra segnale e rumore strumentale. Questo scopo viene raggiunto tramite l'impiego di un sistema di lenti ioniche, elettrodi con un *design* specifico ai quali vengono applicate differenze di potenziale predeterminate. La scelta dei potenziali per questo apparato, che nell'insieme viene indicato con il nome di ottica ionica, permette di creare campi elettrici in grado di modificare la traiettoria delle specie cariche, senza influenzare quella

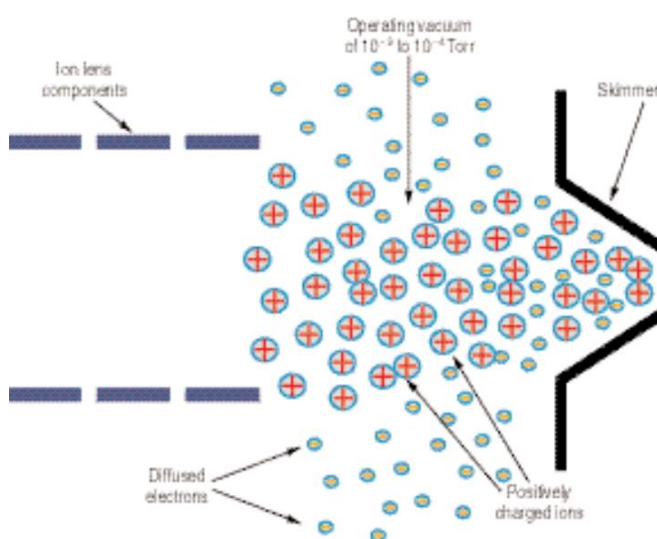


Figura 42_Rappresentazione schematica del processo di allontanamento per diffusione degli elettroni dal fascio a causa delle basse pressioni all'interno della camera (Thomas, 2001)..

delle specie neutre. Questo, insieme alla diffusione degli elettroni liberi dettata dalle basse pressioni (Figura 42), permette non solo di selezionare il fascio di ioni proveniente dall'interfaccia separandolo da cariche negative e specie neutre, ma anche di focalizzarlo ed accelerarlo verso l'analizzatore di massa (Figura 43).

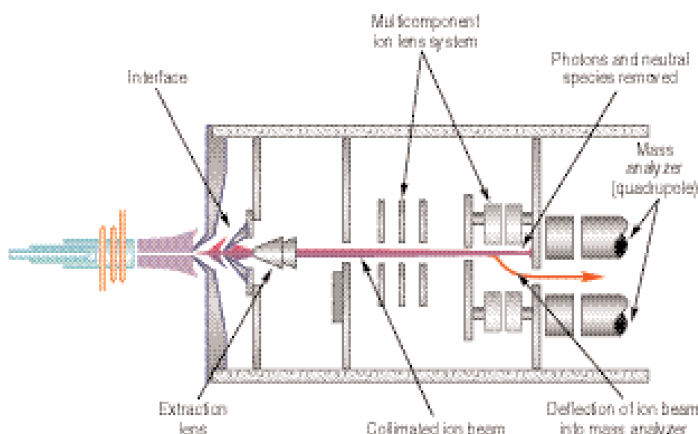


Figura 43_Esempio di un sistema di lenti ioniche multicomponente: il fascio di ioni viene prima focalizzato e poi deviato all'interno di un analizzatore di massa a quadrupolo posizionato fuori asse (Thomas, 2001).

Oltre le lenti ioniche alcuni strumenti possono presentare dei dispositivi per la rimozione di interferenze spettrali (in genere ioni poliatomici isobari, ovvero aventi rapporto massa/carica equivalente a quello degli analiti). In questo specifico lavoro è stata utilizzata una cella di reazione/collisione che svolge questa funzione. La cella di reazione/collisione è un dispositivo presente solo in alcune tipologie di strumenti

ICP-MS che ha lo scopo di rimuovere alcune specie interferenti chimicamente e/o fisicamente. La cella è in genere costituita da una camera contenente un multipolo, che funge da guida del fascio di ioni (con dimensioni ridotte rispetto ad un vero e proprio analizzatore di massa), che viene riempita con il flusso costante di un gas di reazione (generalmente idrogeno), di collisione (generalmente elio) o miscele dei due. Nel caso del gas H_2 , questo reagisce chimicamente con gli ioni interferenti trasferendovi un protone e dunque spostando il loro rapporto m/z su un valore diverso da quello dell'analita di interesse. Nel caso di un gas di collisione, questo interagisce fisicamente con gli interferenti provocando la frammentazione degli ioni poliatomici e/o il loro abbattimento cinetico. L'ottimizzazione del segnale e la rimozione di diverse tipologie di interferenti può essere ottenuta modificando la composizione della miscela di gas, il flusso, e regolando i voltaggi applicati al multipolo e la differenza di potenziale tra ingresso e uscita della cella (Tanner, Baranov, & Bandura, 2002).

Il flusso rarefatto di ioni proveniente dalla cella di collisione raggiunge quindi l'analizzatore di massa vero e proprio, un dispositivo che sfrutta dei campi elettrici o magnetici per separare tra loro specie cariche. Un analizzatore di massa funziona fondamentalmente come un filtro in grado di trasmettere solamente uno ione prescelto, eventualmente scansionando un certo intervallo di rapporti m/z per ottenere uno spettro multielementare. L'analizzatore necessita di condizioni di alto vuoto (10^{-6} Torr), raggiunte tramite l'impiego di pompe turbo-molecolari (Thomas, 2004).

Tra le diverse tipologie di analizzatori di massa disponibili in commercio, quella più diffusa in ICP-MS (oltre il 90% degli strumenti) è l'analizzatore a quadrupolo.

Un quadrupolo è costituito da quattro barre di metallo parallele a sezione iperbolica o circolare (disposte come illustrato in Figura 44), tra le quali viene indirizzato il fascio di ioni. Alle barre viene applicata una differenza di potenziale (gli elettrodi diagonalmente opposti hanno tensioni dello stesso segno) alla quale si sovrappone una tensione alternata ad alta frequenza. I risultanti campi elettrici continuo ed oscillante costringono gli ioni a seguire una traiettoria a spirale, fino all'uscita dal lato opposto dell'analizzatore. Dal

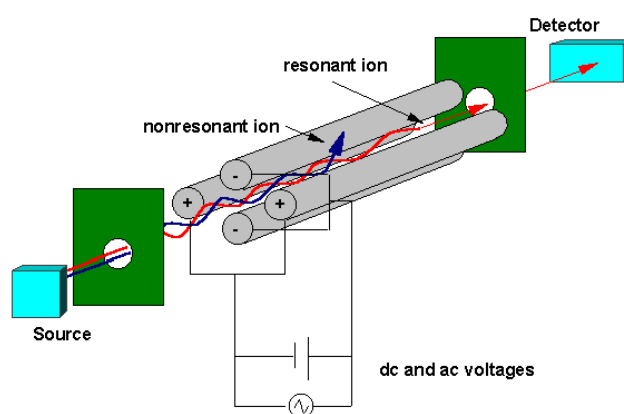


Figura 44_Rappresentazione schematica del funzionamento di un analizzatore di massa a quadrupolo (Thomas, 2004).

momento che il percorso seguito dagli ioni all'interno del campo dipende dalla loro massa e dalla carica, è possibile regolare le tensioni in modo da rendere stabile solo la traiettoria degli ioni compresi in un piccolo intervallo di m/z , eliminando gli altri (che seguendo traiettorie instabili vengono espulsi prima di raggiungere l'uscita dell'analizzatore). Ciò permette l'ingresso nel *detector* di ioni corrispondenti ad un singolo rapporto

m/z alla volta, eventualmente scansionandone diversi in successione temporale variando il potenziale applicato alle barre (Hoffmann & Stroobant, 2003).

Una volta filtrato sulla base del rapporto m/z , il flusso di ioni viene convertito in un segnale elettrico proporzionale dal *detector* o rivelatore.

In spettrometria di massa, il rivelatore più comunemente utilizzato è l'elettromoltiplicatore, che funge anche da amplificatore di segnale. Il principi di base del suo funzionamento sono quelli dell'emissione primaria e secondaria: gli ioni colpiscono una placca di materiale metallico emissivo (dinodo) che emette da uno a tre elettroni per ione, questi elettroni vengono quindi accelerati da una differenza di potenziale verso una seconda placca che a sua volta emette da uno a tre elettroni per ogni particella impattante, e così via (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2005).

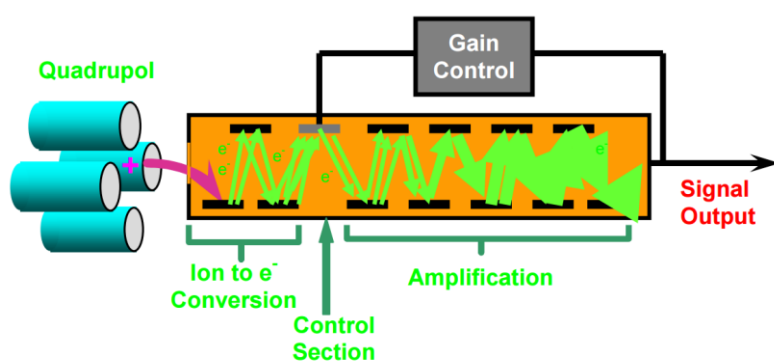


Figura 45_Rappresentazione del funzionamento di un detector elettromoltiplicatore a dinodi separati (Salvagio Manta, Tamburino, & Sprovieri, 2010).

Un *detector* di questo tipo è in genere costituito da tre sezioni: la prima è responsabile della conversione degli ioni in elettroni, la seconda dell'attenuazione in maniera dinamica delle intensità di segnale troppo elevate (potenzialmente dannose per il *detector* stesso), la terza dell'amplificazione e misurazione del segnale ottenuto (Figura 45).

Esistono due tipi fondamentali di elettromoltiplicatori:

- a *dinodi separati*: utilizzano numerose placche, a cui vengono applicate differenze di potenziale crescenti per accelerare gli elettroni;
- a *dinodo continuo*: utilizzano due sole placche parallele lungo le quali viene applicato un gradiente di potenziale, l'amplificazione viene quindi ottenuta grazie al rimbalzo continuo degli elettroni su tutta la lunghezza delle stesse.

In entrambi i casi, la corrente prodotta infine dall'amplificazione del segnale elettrico viene trasmessa ad un calcolatore, che abbinato ad un *software* specifico elabora lo spettro di massa ed eventualmente ricava la concentrazione degli analiti in base ad un'opportuna calibrazione dell'intensità di segnale (Thomas, 2004).

Diluizione dei campioni e configurazione strumentale

Le principali soluzioni strumentali adottate sono riportate in Tabella 5 e brevemente discusse di seguito.

Tabella 5_ Principali soluzioni strumentali utilizzate per i tre macrogruppi di analiti considerati.

	MULTIELEMENTARE		PGEs	ISOTOPI Pb
	Frazione R	Frazione F	Frazione R	Frazione R
% HCl Upa	1,5%	-	15%	15%
% HNO₃ Upa	0,5%	1,5%	5%	5%
% HF Supra	-	0,5%	-	-
Fattore di diluizione	800	800	80	80
Sistema di tubi	Teflon/tygon	Teflon/tygon	Teflon/neoprene	Teflon/neoprene
Spray chamber	Teflon	Teflon	Quarzo	Quarzo
Cella di collisione (He)	Attiva (Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Mo)	Attiva (Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Mo)	Non attiva	Non attiva
Wash 1	10% HNO ₃	10% HNO ₃	10% HCl + 1% HNO ₃	10% HCl + 1% HNO ₃
Wash 2	10% HNO ₃	10% HNO ₃	10% HNO ₃	10% HNO ₃
Calibrazione	Esterna (in 10% HNO ₃)	Esterna (in 10% HNO ₃)	Esterna (in 15% HCl Upa e 5% HNO ₃ Upa)	Bracketing
Standard Interno	Rh	Rh	Pb	Pb

Come riportato nella sezione 2.1.2, tutti i digeriti (sia la frazione R che la frazione F) sono stati inizialmente portati ad un volume di 40 ml con acqua milli-Q per pesata, quindi conservati in congelatore. Prima di procedere con le analisi, sono stati lasciati scongelare sotto cappa per circa 24 ore.

In considerazione dell'elevata acidità delle soluzioni e dell'alta concentrazione attesa per alcuni analiti (e la matrice in generale), dopo lo scongelamento tutti i digeriti sono stati centrifugati per 5 minuti a 1000 rpm per depositare eventuale particolato residuo e il surnatante diluito ulteriormente 1:10 (volume finale 10 ml) in acqua milli-Q, sempre per pesata, ottenendo un fattore di diluizione complessivo rispetto al sedimento solido di origine pari a circa 800. Tale diluizione finale è stata quindi analizzata per determinare tutti gli elementi considerati in questo lavoro, ad eccezione dei PGE e degli isotopi del Pb, tanto nella frazione R quanto nella frazione F di ciascun campione. L'analisi delle frazioni R è stata svolta utilizzando il *kit* di introduzione del campione più comune, costituito da una *spray chamber* e una torcia interamente in quarzo. L'analisi delle frazioni F, svolta in un *run* analitico indipendente, ha richiesto invece l'utilizzo di un *kit* resistente all'HF, costituito da una *spray chamber* in teflon e un iniettore in Zr anziché in quarzo. In entrambi i casi è stato utilizzato un auto-campionatore ASX-500 della *Cetac Technologies* e un sistema di tubi in teflon e tygon (quest'ultimo per la pompa peristaltica).

I PGE e gli isotopi del Pb sono stati invece determinati analizzando direttamente la diluizione intermedia della sola frazione R (fattore di diluizione finale rispetto al sedimento solido pari a 80 circa): i primi per la loro concentrazione attesa estremamente bassa, che avrebbe potuto impedirne la misura in caso di ulteriore diluizione; i secondi per ottenere la massima precisione della misura (che aumenta logicamente con l'intensità del segnale, ovvero della concentrazione). Per prevenire l'eventuale presenza di particolato residuo nelle soluzioni, queste sono state centrifugate per 5 minuti a 1000 rpm e circa 10 ml di surnatante trasferiti in nuove provette per l'analisi. In questo terzo *run* analitico indipendente, l'elevata acidità delle soluzioni ha richiesto l'utilizzo di un tubo in neoprene per la pompa peristaltica, più resistente agli acidi del tygon, abbinato al *kit* in quarzo per l'introduzione del campione. Le stesse determinazioni non sono state effettuate sulla complementare frazione F perché la concentrazione dei PGE in quest'ultima era attesa molto inferiore, e l'analisi di soluzioni in HF con il *kit* corrispondente avrebbe comportato una ulteriore riduzione di sensibilità. È inoltre importante sottolineare che oltre all'elevata concentrazione di acido, anche la matrice del sedimento è risultata particolarmente concentrata nella diluizione intermedia dei digeriti. Per effetto della matrice pesante, durante questo *run* analitico è stato osservato un rapido deterioramento della sensibilità strumentale causato dalla progressiva occlusione del foro dello *skimmer* per deposizione di sali e carbonio grafite. Come si discuterà più in dettaglio nei seguenti paragrafi, questo inevitabile effetto ha comportato la necessità di monitorare attentamente la perdita di sensibilità durante l'analisi, ricorrendo periodicamente a interruzione della sequenza, spegnimento dello strumento e pulizia dei coni mediante sonicazione in detergente acido (Citranox). A questo scopo sono state utilizzate due coppie di coni da alternare in modo da minimizzare la durata dell'interruzione, pulendo una coppia mentre l'altra era in uso.

Preliminarmente a tutti i *run* analitici è stata effettuata l'ottimizzazione strumentale (*tuning*), ovvero dei principali parametri (velocità della pompa peristaltica, flussi di gas, voltaggio delle lenti ioniche, posizione della torcia etc.) che incidono sulla stabilità e sulla sensibilità (rapporto segnale/rumore) strumentali. L'ottimizzazione è stata realizzata monitorando i segnali prodotti da una soluzione *standard* di Li, Y, Tl e Ce a 1 ng/g di concentrazione e regolando manualmente i parametri strumentali in modo da massimizzarne l'intensità e la stabilità, minimizzando nel contempo la formazione di ossidi e doppie cariche (mantenuti al di sotto del 3%), che danno luogo alle più comuni interferenze spettrali.

Infine, allo scopo di abbattere/ridurre alcune delle interferenze spettrali, l'analisi delle frazioni R e F nella seconda diluizione dei campioni è stata svolta utilizzando anche la cella in modalità di collisione con un flusso di He pari a 4 ml/min. L'acquisizione di ogni campione è stata svolta in doppio, sia senza gas che con gas, per tutti gli elementi in traccia (escluse le REE) al fine di valutare anche l'eventuale effetto di miglioramento della precisione su elementi non interferiti, derivante dall'utilizzo del sistema di collisione.

Calibrazione per l'analisi quantitativa degli elementi in traccia

La concentrazione degli analiti in traccia è stata calcolata utilizzando una strategia di calibrazione esterna, basata sull'analisi di 4 set indipendenti di *standard* mono/multielementari preparati a partire dalle seguenti soluzioni madre commerciali certificate (*Inorganic Ventures*):

- *standard multielementare IV-STOCK-6, concentrazione 1000 µg/g* : per la calibrazione di Ag, Al, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, U, V, Zn.
- *standard multielementare IV-STOCK-26, concentrazione 1000 µg/g*: per la calibrazione degli elementi del gruppo delle terre rare (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yo, Lu);
- *standard monoelementare MSHG-10PPM, concentrazione 10 µg/g*: per la calibrazione di Hg;
- *standard multielementare IV-STOCK-28, concentrazione 1000 µg/g*: per la calibrazione di Sb e Sn.

Per costruire ciascuna delle 4 rette sono state preparate 5 soluzioni a concentrazione diversa diluendo la madre in acqua milli-Q e HNO₃ ROMIL-Upa™ al 10% v/v, e calcolando le singole concentrazioni esatte per pesata.

Alla calibrazione esterna è stato abbinato l'utilizzo di uno *standard* interno di Rh, utilizzando una sua soluzione a concentrazione di 10 ng/g miscelata on-line (a valle della pompa peristaltica) a tutti gli *standard* e i campioni con un flusso costante pari a 0.03 ml/min. Lo *standard* interno, non significativamente presente nei campioni, ha lo scopo di compensare eventuali drift della sensibilità strumentale durante la sequenza di analisi.

Le rette di calibrazione lineare sono state ottenute quindi per ciascun analita, rappresentando la concentrazione nota di ogni *standard* contro il rapporto delle intensità di segnale dell'analita e dello *standard* interno (Rh) misurati nello *standard* stesso. In Figura 46 sono riportate a titolo di esempio le rette di calibrazione ottenute per ¹³⁹La (acquisito senza cella di collisione) e ⁶³Cu (acquisito con gas di collisione) in uno dei *run* di analisi.

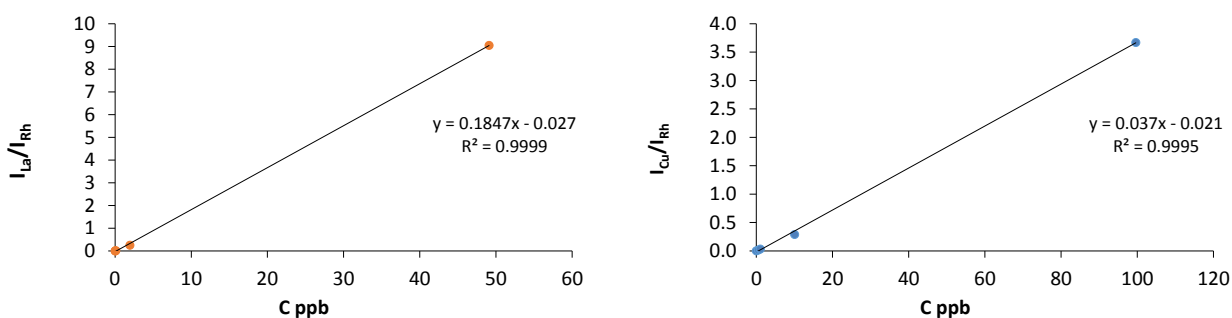


Figura 46_ Rette di calibrazione esterna con standard interno (Rh) utilizzate per la quantificazione di ¹³⁹La (sx) e ⁶³Cu (dx).

Calibrazione per l'analisi quantitativa dei PGE

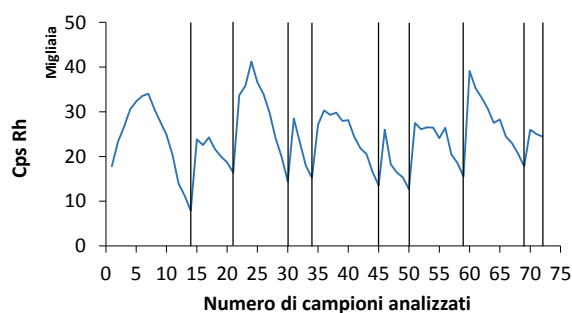
La concentrazione dei PGE è stata calcolata utilizzando una strategia di calibrazione esterna, basata sull'analisi di 7 soluzioni *standard* a concentrazione crescente preparate a partire dalla soluzione madre

commerciale certificata IV-STOCK-28 (*Inorganic Ventures*, 1000 $\mu\text{g/g}$). Gli *standard* sono stati preparati in acqua milli-Q, 15% di HCl ROMIL-UpaTM e 5% di HNO₃ ROMIL-UpaTM in modo da massimizzare la stabilità chimica degli analiti e la similarità di matrice tra *standard* e campioni. Le diluizioni sono state sempre eseguite per pesata calcolando la concentrazione esatta risultante.

In una prima fase, lo stesso *standard* interno di Rh è stato utilizzato anche nell'analisi dei PGE, ma la linearità delle rette di calibrazione così ottenuta è stata insufficiente (in particolare per l'Au). Si è quindi ipotizzato che, in queste condizioni di matrice estremamente pesante, il Rh non si comportasse in modo sufficientemente simile a questi specifici analiti, e non fosse quindi adeguatamente utilizzabile come *standard* interno. Al contrario, il Rh si è dimostrato particolarmente soggetto ai drastici cali di sensibilità prodotti dal deterioramento dei coni. Si è quindi deciso di continuare ad utilizzarlo come tracciante delle condizioni strumentali, monitorando il suo segnale e fissando una soglia di circa 15000 conteggi (*counts per second, cps*) come limite per procedere alla pulitura periodica dello strumento. Come si può vedere dalla Figura 48, il superamento della soglia si è mediamente verificato ogni 8-10 campioni durante questo *run* di analisi, comportamento che sottolinea le difficili condizioni strumentali imposte dalla determinazione dei PGE. Da notare che a strumento pulito per i primi 1-3 campioni si registra un momentaneo incremento di sensibilità.

Per ovviare all'impatto della deriva strumentale sull'accuratezza di misura degli analiti di interesse, è risultato a maggior ragione necessario l'utilizzo di

Figura 48_Variazione dell'intensità di segnale del Rh durante l'analisi dei PGE. In evidenza con linee verticali nere i momenti di spegnimento e pulizia dello strumento.



uno *standard* interno alternativo. La scelta è ricaduta sul Pb, che si è rivelato particolarmente efficace in quanto ha mostrato variazioni di sensibilità in funzione del drift strumentale consistenti con quelle dei PGE, probabilmente anche in virtù del numero atomico più simile. Diversamente dal Rh, inoltre, il Pb è un elemento già presente nei campioni stessi e dunque in equilibrio stabile con la matrice, e a concentrazione nota in quanto determinata esternamente nel *run* analitico precedente. Le calibrazioni sono state quindi ottenute aggiungendo quantità note (crescenti e nel *range* di quelle determinate nei campioni) di Pb anche

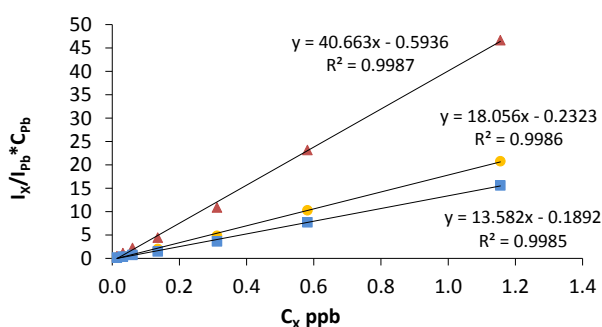


Figura 47_Rette di calibrazione utilizzate per la quantificazione di ¹⁹³Ir (rosso), ¹⁹⁵Pt (grigio) e ¹⁹⁷Au (giallo) utilizzando il ²⁰⁴Pb come *standard* interno.

agli *standard* di calibrazione, e ricavando la relazione lineare tra concentrazione di analita e rapporto tra la sua intensità di segnale e quella del ²⁰⁴Pb (l'isotopo meno abbondante) riacquisito nella stessa scansione, moltiplicato per la concentrazione del Pb. In Figura 47 sono state rappresentate le rette di calibrazione ottenute in questo modo per i 3 PGE considerati.

Calibrazione per la determinazione dei rapporti isotopici del Pb

I rapporti isotopici del Pb sono stati calcolati monitorando tutti i 4 isotopi dell'elemento nello stesso *run* di acquisizione dei PGE, e quindi nelle stesse condizioni di diluizione e strumentali. Al fine di ottenere per tutti gli isotopi la stessa consistenza statistica del segnale, ciascuno è stato acquisito per un tempo di integrazione inversamente proporzionale alla sua abbondanza naturale relativa, ottenendo in questo modo per tutti un'intensità assoluta di segnale ed una precisione quasi equivalente.

La determinazione dei rapporti isotopici è stata ottenuta a partire dai rapporti delle rispettive intensità di segnale, calibrate mediante il metodo dello *standard bracketing*. Questo approccio si basa sull'acquisizione ripetuta nel corso dell'analisi di un materiale di riferimento in cui i rapporti isotopici del Pb siano noti. In questo caso come riferimento sono stati utilizzati i digeriti (frazione R come per i campioni) del sedimento di estuario BCR-667, certificato per la concentrazione degli elementi in traccia, in quanto materiale molto simile ai campioni, e quindi potenzialmente adatto per tracciare l'effetto del drift strumentale su questi ultimi. I rapporti isotopici del Pb nel BCR-667, non certificati, sono stati preliminarmente determinati utilizzando come calibrante singolo il materiale certificato SRM 981; successivamente il BCR-667 è stato adottato come materiale di riferimento di laboratorio. La calibrazione mediante *standard bracketing* ha previsto quindi

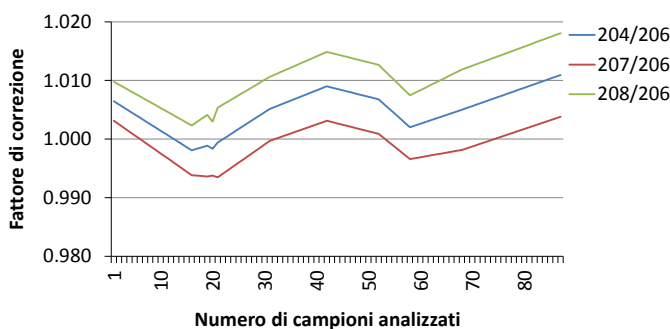


Figura 49_Variatione dei fattori di correzione per tre rapporti isotopici del Pb durante la sequenza di analisi.

l'analisi ripetuta di tale materiale di riferimento all'inizio, al termine e più volte nel corso dell'analisi, monitorando i quattro isotopi. Per ogni replica, dividendo i rapporti isotopici misurati per quelli teorici precedentemente determinati, si è ricavato un fattore di correzione specifico. In ciascun campione, i rapporti isotopici sono stati successivamente calcolati dai rapporti di intensità di segnale applicandovi la media dei

fattori di correzione della precedente e successiva replica del materiale di riferimento, ciascuno pesato per il numero di campioni che lo separa in sequenza da quello in fase di calcolo. Questa procedura consente quindi di quantificare i rapporti isotopici di ciascun campione utilizzando un fattore di correzione (ovvero una calibrazione) individuale e rappresentativa delle derive strumentali nel corso del *run* di analisi.

L'andamento complessivo dei fattori di correzione nel corso dell'analisi è quindi una spezzata i cui vertici sono segnati dalle repliche del materiale di riferimento, rappresentata in Figura 49.

2.2.2 Analisi del carbonio inorganico totale (TIC)

Dal punto di vista geochimico, un sedimento lacustre si può considerare composto da tre frazioni prevalenti: silicatica, carbonatica ed organica. In funzione delle dinamiche geochimiche che lo caratterizzano, ciascun

elemento tende a presentare particolari affinità con una di queste frazioni, cosicché le dinamiche temporali della sua concentrazione sono tipicamente ben associate alle variazioni nella composizione del sedimento. Le informazioni sulla composizione generale della matrice sedimentaria sono quindi particolarmente utili per interpretare i risultati delle analisi ICP-MS condotte in questo lavoro.

Mentre la frazione silicatica è difficile da determinare direttamente, e viene pertanto solitamente stimata per differenza, la frazione organica può essere determinata attraverso la misura del carbonio organico totale (TOC, espresso come % della massa di sedimento), e quella carbonatica misurando il carbonio inorganico totale (TIC, espresso come % della massa di sedimento, sommato al TOC fornisce il carbonio totale, TC). Nel caso specifico del *record* sedimentario considerato in questo studio, i dati del TOC erano già disponibili in quanto determinati da Schüpbach et al. (2015). Si è proceduto quindi a misurare il TIC ricavando in questo modo una stima sia della frazione carbonatica sia, per differenza, della rimanente frazione silicatica.

La misura del TIC è stata effettuata utilizzando uno strumento (Figura 50) *TOC-5050* della *Shimadzu* equipaggiato con un modulo per l'analisi diretta dei campioni solidi (*55M-5000A*). L'analisi è consistita nella pesata in bilancia analitica di 20 mg di campione solido (liofilizzato) in una navetta di ceramica, seguita dall'aggiunta di 0.5 ml di una soluzione di H_3PO_4 1:2 in acqua milli-Q, e dall'introduzione in una camera riscaldata a 200°C. La CO_2 totale prodotta dalla decomposizione dei carbonati è stata determinata



Figura 50_ Strumento Shimadzu TOC-5050 utilizzato nel presente lavoro per l'analisi del TIC.

con un *detector* IR operante in due modalità a seconda della sensibilità richiesta. Per la calibrazione sono state utilizzate due rette a diversi *range* di massa totale di carbonio (mgC), ciascuna costruita con un bianco e 3 *standard* di carbonato di sodio in soluzione acquosa, rispettivamente a 0.3, 0.75 e 1 mgC per la retta del *range* inferiore, e 1, 2, e 4 mgC per la retta del *range* superiore (Figura 51).

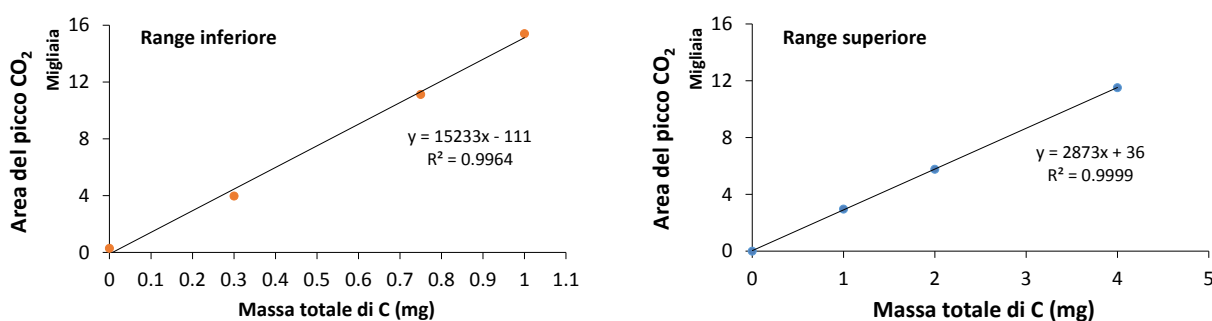


Figura 51_ Rette di calibrazione utilizzate per la quantificazione del TIC: range di massa totale di carbonio inferiore (sx) e superiore (dx).

Per ciascun campione sono state effettuate analisi in doppio utilizzando le due modalità di acquisizione e quantificando con le rette di calibrazione corrispondenti, infine dei due valori ottenuti è stato adottato quello più appropriato in funzione di un rapporto segnale/rumore ottimale.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 MESSA A PUNTO E VALIDAZIONE DEL METODO

3.1.1 Valutazione del LOD strumentale e del bianco reagenti

Prima di procedere con la digestione dei campioni sono state effettuate una serie di analisi preliminari per verificare il livello di contaminazione degli acidi impiegati, in modo da sceglierne il livello di purezza più appropriato. Le analisi si sono focalizzate sulla determinazione della contaminazione da Au, data la sua rilevanza ai fini dello studio e la sua bassissima concentrazione ambientale, ma comunque estese anche alla valutazione degli altri analiti. Sono stati pertanto analizzati HNO₃ (diluito al 5% in acqua Milli-Q) e HCl (diluito al 10% in acqua Milli-Q), da impiegarsi nella prima fase della digestione, ai livelli di purezza *supra* e *ultra*.

In Tabella 6 sono riportati i dati ottenuti per gli elementi che sono risultati significativi in almeno uno dei quattro acidi, ed il corrispondente limite di rivelabilità strumentale (LOD_{str}). I valori di concentrazione in Tabella sono riferiti all'acido puro e sono stati ottenuti costruendo una retta di calibrazione multielementare con il metodo delle aggiunte *standard*, e calcolando la concentrazione come intercetta sull'asse delle ascisse. Il LOD_{str} è stato invece calcolato come la concentrazione equivalente a 3 volte l'errore *standard* dell'intercetta della stessa retta di calibrazione sull'asse delle ordinate.

Tabella 6_ LOD_{str} e livelli di contaminazione degli acidi puri per elementi risultati significativi, concentrazioni in ng/g.

Elemento	Concentrazione in acidi puri ng/g				LOD _{str} ng/g
	HNO ₃ supra	HNO ₃ ultra	HCl supra	HCl ultra	
Mg	252	<LOD _{str}	111	<LOD _{str}	0.9
Ca	1983	<LOD _{str}	1058	<LOD _{str}	1
Ni	<LOD _{str}	<LOD _{str}	0.5	<LOD _{str}	0.01
Cu	35	<LOD _{str}	0.2	0.8	0.01
Zn	17	<LOD _{str}	5	1	0.04
Sr	0.9	<LOD _{str}	0.7	0.1	0.001
Mo	<LOD _{str}	<LOD _{str}	0.1	<LOD _{str}	0.003
Ag	<LOD _{str}	<LOD _{str}	0.1	<LOD _{str}	0.001
Cd	<LOD _{str}	<LOD _{str}	0.6	<LOD _{str}	0.004
Au	<LOD _{str}	<LOD _{str}	0.3	<LOD _{str}	0.001

Da questa analisi gli acidi *supra* risultano presentare, come atteso, dei livelli di contaminazione in media più elevati degli acidi *ultra*. L'HNO₃ *supra* è caratterizzato da concentrazioni significative di Mg e Ca (poco significativi ai fini di questo studio), e di Cu e Zn (significativi per questo studio), con valori che scendono invece al di sotto del LOD_{str} in HNO₃ *ultra*. L'HCl *supra* è risultato contaminato da livelli di Au significativi rispetto alle concentrazioni attese nei campioni (nell'ordine del ng/g sul solido), e secondariamente da Mg,

Ca e Zn. Anche in questo caso le concentrazioni in genere scendono nell'HCl *ultra*, anche se rimangono superiori al LOD_{str} per Sr, Zn e Cu (per quest'ultimo si riscontra probabilmente una contaminazione casuale nell'HCl *ultra*).

L'effetto della persistenza di una contaminazione da Cu, Zn e Sr in HCl *ultra* in termini di sovrastima delle concentrazioni degli analiti nel solido è stato calcolato considerando un fattore di diluizione ideale per i campioni pari ad 800 (0.5 g di sedimento digerito in 8 ml di acqua regia pura e diluito in seguito 1:50 con acqua milli-Q), ed è riportato in Tabella 7. Tali sovrastime equivalgono a meno dello 0.1% delle concentrazioni minime successivamente ottenute nei campioni per tutti i tre elementi (si veda la Tabella 11).

Tabella 7_ Stima dei livelli di contaminazione di Cu, Zn e Sr nei campioni della frazione di digerito in acqua regia (R) e del loro effetto in termini di sovrastima della concentrazione nel sedimento.

Elemento	Contaminazione stimata nella frazione R 1:50 (ng/g)	Sovrastima concentrazione nel solido (ng/g)
Cu	0.012	9.6
Zn	0.002	1.2
Sr	0.015	12

Sulla base di questi risultati preliminari si è deciso di impiegare HNO₃ e HCl con grado di purezza *ultra* per la prima fase di digestione dei campioni, in particolare al fine di evitare una possibile contaminazione da Au.

3.1.2 Valutazione dei bianchi procedurali

Per ottimizzare il controllo dei bianchi procedurali è stata effettuata una valutazione preliminare delle possibili fonti di contaminazione derivanti dalla procedura di preparazione dei campioni. Come per i bianchi reagenti, ci si è focalizzati sulla determinazione dell'Au ma senza trascurare gli altri elementi di interesse. Sono state quindi eseguite una serie di analisi su bianchi di acqua regia (da acidi *ultra*) diluita 1:5 in acqua milli-Q, preparati con modalità differenti allo scopo di poter valutare individualmente le seguenti possibili fonti di contaminazione:

- rilascio dalle provette: testato tramite confronto tra bianchi preparati in provette precedentemente decontaminate con lavaggi di HNO₃ e acqua Milli-Q, e in provette non decontaminate;
- contaminazione ambientale: testata tramite confronto tra bianchi preparati in una stanza a contaminazione controllata (*clean room* classe 100) sotto cappa a flusso laminare, e in un normale laboratorio chimico sotto cappa aspirante;
- rilascio dalle bombe per contatto: testato tramite confronto tra bianchi versati nelle bombe di digestione e brevemente agitati, e bianchi non entrati in contatto con le stesse;

- rilascio dalle bombe per digestione: testato tramite confronto tra bianchi sottoposti ad un ciclo di digestione, e bianchi non entrati in contatto con le bombe.

Ciascun *test* di contaminazione è stato svolto in 6 repliche, le concentrazioni risultanti sono state mediate per ogni *test* e confrontate con i bianchi di controllo mediante *t-test* per valutare la significatività statistica delle eventuali differenze. Tutti i *test* eseguiti hanno evidenziato l'assenza di contaminazioni significative da Au, e secondariamente dagli altri elementi di interesse, derivanti dal metodo di preparazione dei campioni analizzati. Si è scelto pertanto di effettuare la preparazione dei campioni utilizzando provette non decontaminate, bombe non condizionate, ed operando nel normale ambiente di laboratorio sotto cappa aspirante.

Una volta verificata l'assenza di fonti di contaminazione significative durante la fase più delicata della procedura di preparazione dei campioni (prima digestione in acqua regia), si è proceduto con la valutazione dei bianchi procedurali per l'intero metodo.

Di seguito in Tabella 8 sono riportati i valori di concentrazione ottenuti per tutti gli elementi di interesse, sia nella frazione R che nella frazione F, riferiti al sedimento solido, e il corrispondente LOD del metodo (LOD_{met}).

Tabella 8_ LOD_{met} e concentrazione in $\mu\text{g/g}$ degli elementi nei bianchi procedurali (riferita al sedimento solido) per un fattore di diluizione teorico pari a 800.

Elemento	Concentrazione nei bianchi procedurali $\mu\text{g/g}$			LOD_{met}
	FRAZIONE R	FRAZIONE F	FRAZIONE F+R	$\mu\text{g/g}$
Al	0.4	5	5	0.08
V	1.2	0.03	1.3	0.008
Cr	< LOD_{met}	0.05	0.05	0.01
Mn	0.6	0.01	0.6	0.005
Fe	< LOD_{met}	0.4	0.4	0.2
Co	0.03	0.002	0.03	0.0008
Ni	< LOD_{met}	0.01	0.01	0.003
Cu	0.4	0.2	0.6	0.02
Zn	0.6	0.8	1.4	0.2
As	< LOD_{met}	0.07	0.07	0.009
Sr	0.03	< LOD_{met}	0.03	0.009
Mo	0.009	0.0008	0.01	0.0005
Ag	0.03	0.001	0.03	0.0002
Cd	0.6	< LOD_{met}	0.6	0.002
Sn	< LOD_{met}	< LOD_{met}	< LOD_{met}	0.5
Sb	0.005	< LOD_{met}	0.005	0.001
La	0.008	< LOD_{met}	0.008	0.003
Ce	< LOD_{met}	< LOD_{met}	< LOD_{met}	0.008
Pr	< LOD_{met}	0.001	0.001	0.001
Nd	< LOD_{met}	< LOD_{met}	< LOD_{met}	0.003
Sm	< LOD_{met}	< LOD_{met}	< LOD_{met}	0.002
Eu	0.003	< LOD_{met}	0.003	0.0004
Gd	0.0002	0.001	0.001	0.0001

Tb	<LOD _{met}	<LOD _{met}	<LOD _{met}	0.0003
Dy	<LOD _{met}	0.001	0.001	0.0006
Ho	<LOD _{met}	<LOD _{met}	<LOD _{met}	0.0001
Er	<LOD _{met}	<LOD _{met}	<LOD _{met}	0.0002
Tm	<LOD _{met}	0.0006	0.0006	0.0001
Yb	0.0009	<LOD _{met}	0.0009	0.0005
Lu	<LOD _{met}	0.0008	0.0008	0.0002
Hg	<LOD _{met}	0.008	0.008	0.002
Ir	<LOD _{met}	<LOD _{met}	<LOD _{met}	0.002
Pt	<LOD _{met}	<LOD _{met}	<LOD _{met}	0.002
Au	<LOD _{met}	<LOD _{met}	<LOD _{met}	0.0008
Pb	<LOD _{met}	0.006	0.006	0.004
Bi	<LOD _{met}	<LOD _{met}	<LOD _{met}	0.0005
U	<LOD _{met}	<LOD _{met}	<LOD _{met}	0.0002

Complessivamente, i bianchi procedurali sono risultati inferiori al LOD_{met} in gran parte dei casi, o comunque non significativi rispetto alle concentrazioni attese degli elementi nel sedimento.

3.1.3 Ottimizzazione del metodo strumentale

Interferenze spettrali e cella di collisione

Le analisi dei bianchi hanno evidenziato un'apparente contaminazione di alcuni elementi di interesse nei bianchi, in particolare V, Cr e As, ascrivibile alle interferenze spettrali riportate in Tabella 9 e di cui è principalmente responsabile il cloro presente nell'acido di digestione. Considerando ancora un fattore di diluizione teorico per i campioni pari a 800, l'effetto di tali interferenze come sovrastima delle concentrazioni degli analiti nel solido può essere stimato come riportato sempre in Tabella 9.

Tabella 9 Interferenze spettrali legate alla presenza di cloro nella matrice e stima del loro effetto in termini di sovrastima della concentrazione di V, Cr e As nei campioni.

Elemento/Isotopo	Interferenti spettrali (cloro)	Interferenza stimata (ng/mg di cloro)	Sovrastima concentrazione nel solido (µg/g)
⁵¹ V ⁺	³⁵ Cl ¹⁶ O ⁺ , ³⁷ Cl ¹⁶ N ⁺	1.5	50
⁵³ Cr ⁺	³⁷ Cl ¹⁶ O ⁺	5.7	185
⁷⁵ As ⁺	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl ⁺	1.9	63

Poiché la sovrastima di concentrazione per questi elementi dovuta alle interferenze spettrali è significativa rispetto alla composizione attesa dei campioni di sedimento, si è scelto di effettuare l'analisi ICP-MS con una configurazione strumentale che prevede l'acquisizione di gran parte degli elementi, in particolare V, Cr, e As, utilizzando sequenzialmente sia la modalità "no gas" sia la modalità con attivazione della cella di collisione

(gas di collisione: He), in grado teoricamente di abbattere le interferenze spettrali poliatomiche riportate in Tabella 9.

Utilizzando questa configurazione è stata effettuata un'analisi preliminare di 12 campioni (per la sola frazione R) in modo da valutare l'efficacia di abbattimento degli interferenti di V, Cr, e As, ma anche gli effetti dell'utilizzo del gas di collisione sulla precisione strumentale nella misura degli altri elementi. Da questa analisi è risultato un abbattimento quantitativo delle interferenze per V e Cr, e superiore al 90% per l'As (si veda il paragrafo 3.1.4 per gli effetti sulla *trueness* di misura dell'As). Si è inoltre osservato come per la maggior parte degli elementi di massa medio-bassa (sebbene non interferiti), l'utilizzo della cella di collisione abbia consentito di ottenere una maggiore precisione strumentale, dovuta ad un effetto di stabilizzazione da "miscelazione" del fascio di ioni, già noto in letteratura, nonostante la relativa perdita di intensità di segnale dovuta all'abbattimento cinetico. In conseguenza di queste osservazioni si è deciso di effettuare le analisi successive sempre con la doppia modalità di acquisizione per le masse interferite e per quelle medio-basse (a garanzia di successive valutazioni), ma effettuando poi il trattamento e l'interpretazione dei dati acquisiti solo per la modalità con gas di collisione.

Scelta degli isotopi ed esclusione di Ca e Ti

Dal momento che la maggior parte degli elementi sono presenti in natura sotto forma di miscele di isotopi (rapporti m/z) stabili differenti, nell'analisi preliminare dei campioni per ciascun elemento di interesse sono stati acquisiti tutti gli isotopi caratterizzati da abbondanze significative, e quindi potenzialmente adatti alla misura. Mediante la valutazione dei dati ottenuti si è quindi proceduto con la selezione dell'isotopo migliore per ciascun elemento, al fine di semplificare ed ottimizzare il metodo di acquisizione strumentale.

La scelta è stata effettuata sulla base di due criteri successivi:

- 1) *Minimizzazione delle possibili interferenze spettrali*: oltre ai pochi elementi (V, Cr, As) che sono risultati interferiti dalle componenti degli acidi di digestione in modo agevolmente quantificabile mediante l'analisi dei bianchi procedurali (si veda il paragrafo precedente), quasi tutti gli elementi di interesse possono potenzialmente soffrire di interferenze spettrali derivanti da componenti della matrice del sedimento. Dipendendo dalla differente composizione di ogni singolo campione, tali interferenze sono difficili da valutare quantitativamente a priori. Tuttavia, poiché ogni isotopo è caratterizzato da interferenti specifici, più o meno probabili nella formazione e nell'abbondanza in funzione delle condizioni di ionizzazione e della composizione della matrice, nel caso degli elementi che possiedono più di un isotopo è generalmente possibile individuarne uno teoricamente meno sensibile alle interferenze spettrali derivanti da una composizione media della matrice. Questa strategia non è naturalmente applicabile agli elementi monoisotopici, quale ad esempio l'As.
- 2) *Abbondanza relativa/precisione di misura*: in presenza di più isotopi ugualmente interferiti, quello che presenta una maggiore abbondanza relativa è generalmente preferibile in quanto produce un maggiore

segnale strumentale a parità di concentrazione dell'elemento. Poiché la precisione strumentale (a parità di condizioni operative) aumenta all'aumentare dell'intensità di segnale (secondo una legge logaritmica), la scelta dell'isotopo più abbondante garantisce generalmente una migliore precisione della misura. Per questo motivo, ad esempio, tra i due isotopi stabili del rame ^{63}Cu e ^{65}Cu è stato scelto il primo in quanto più abbondante (69% contro 31%) e caratterizzato da una migliore precisione di misura. Lo stesso principio è stato adottato nella scelta dell'isotopo ^{208}Pb per determinare la concentrazione del Pb, tra i 4 stabili nessuno dei quali presenta interferenze spettrali significative.

In questa fase di analisi preliminare si è deciso anche di escludere alcuni elementi dalle analisi successive. I casi più rilevanti sono quelli di Ca e Ti. Il primo è presente in concentrazioni molto elevate nei campioni (contenenti percentuali anche superiori al 50% di carbonati, si veda la sezione 3.2), in particolare rispetto agli altri elementi di interesse. Questo ne rende problematica la quantificazione simultanea, portando alla necessità di analizzare diluizioni multiple dei campioni e di utilizzare una retta di calibrazione dedicata (non multielementare), con svantaggi pratici nello svolgimento dell'analisi e il possibile accumulo di fonti di errore analitico. Sebbene il Ca fosse un elemento di elevato interesse nei campioni analizzati in questo studio,

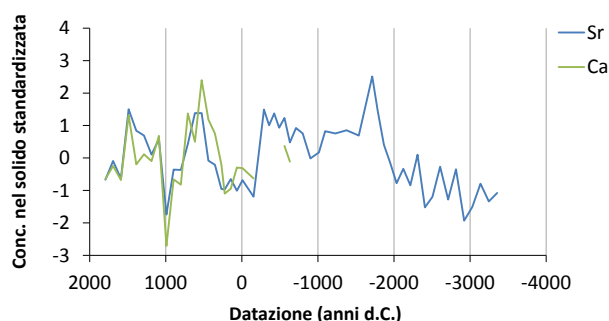


Figura 52_Profili di concentrazione standardizzati (media zero e deviazione standard unitaria) per Sr e Ca all'interno di una serie di campioni della frazione di digerito in acido fluoridrico e acido nitrico.

l'elevata correlazione tra concentrazione di Ca e di Sr (Figura 52) osservata nel corso delle analisi preliminari di 12 campioni della frazione F ha confermato la loro similarità di comportamento geochimico, e ci ha consentito di scartare il Ca dal gruppo di elementi determinati considerando lo Sr, meno abbondante ed analiticamente meno problematico, come un suo efficace tracciante.

Il Ti, invece, risulta di difficile determinazione in ICP-MS perché i suoi isotopi sufficientemente abbondanti e non eccessivamente interferiti da ioni poliatomici di Ar, ^{46}Ti e ^{48}Ti , sono invece interferiti da ^{46}Ca e ^{48}Ca . Considerate le elevatissime concentrazioni di Ca nei campioni di sedimento, tali interferenze avrebbero influenzato i risultati in maniera così importante da rendere inapplicabile la determinazione del Ti in queste condizioni sperimentali (è richiesto un *detector* in alta risoluzione non attualmente disponibile). Nonostante il Ti possa risultare un importante riferimento in fase di interpretazione in quanto tracciante della frazione litica del sedimento, la possibilità di determinare Al, che ha un comportamento geochimico simile ma è molto più semplice da analizzare, ha portato a decidere per l'esclusione del Ti dalle successive analisi.

3.1.4 Validazione del metodo

L'efficacia del processo di digestione e l'accuratezza del metodo analitico sono state verificate utilizzando un metodo di validazione esterna. Come riportato nel capitolo 2.1.2, nel corso di ogni ciclo di digestione è stata anche digerita una replica del materiale certificato BCR-667 (sedimento di estuario). Anche se geochimicamente (relativamente) diverso dal sedimento lacustre di cui sono costituiti i campioni oggetto di studio, il materiale BCR-667 è stato scelto in quanto tra i pochissimi sedimenti certificati per i quali è disponibile un valore noto di concentrazione dell'Au (sebbene non certificato ma solo indicativo), nonché i valori di concentrazione della maggior parte degli altri elementi di interesse, incluso il gruppo delle terre rare. Il materiale di riferimento è stato quindi sottoposto a digestione frazionata e diluizione utilizzando lo stesso metodo messo a punto per i campioni, per un totale di otto repliche complessive, e le analisi sono state svolte alternando materiali certificati e campioni in ogni sessione.

L'analisi dei materiali certificati ha consentito quindi di validare il metodo analitico, ponendo attenzione ai seguenti criteri. La *trueness*, primariamente rappresentativa dell'efficacia del metodo di digestione, è stata valutata calcolando per ogni elemento con concentrazione certificata il recupero percentuale (*recovery*) rispetto al valore certificato secondo l'equazione:

$$recovery (\%) = [V_{det}/V_{cert}] \times 100 \quad (1)$$

dove V_{det} è la media dei valori di concentrazione nel BCR-667 solido determinati sperimentalmente, a loro volta come somma delle due frazioni R e F in ciascuna replica, e V_{cert} è il corrispondente valore certificato. Nel caso specifico dei PGE e del Hg, essendo le concentrazioni nella frazione F inferiori al LOD_{met} , la sola frazione R è stata utilizzata per il calcolo della *recovery*. L'incertezza associata alla *recovery* è stata calcolata secondo le leggi di propagazione della stessa come:

$$u_{rec} (\%) = [(u_{det}/V_{det}) + (u_{cert}/V_{cert})] \times recovery (\%) \quad (2)$$

dove u_{det} è l'incertezza del valore medio sperimentale (calcolata come deviazione standard) e u_{cert} è l'incertezza del valore certificato.

Per gli elementi di cui non è fornito un valore certificato bensì un intervallo indicativo di concentrazione, come V_{cert} è stato utilizzato il valore centrale dell'intervallo, e come u_{cert} la metà dell'ampiezza dell'intervallo stesso.

La riproducibilità del metodo, valutata in termini di precisione intermedia, è stata calcolata come deviazione standard relativa (RSD%) dei valori di concentrazione misurati.

Le concentrazioni misurate e certificate degli elementi nel materiale BCR-667, ed i risultati della validazione sono riportati in Tabella 10.

Tabella 10_Valori di concentrazione (frazioni F+R) degli elementi in $\mu\text{g/g}$ (o diversamente indicato) certificati e misurati nel materiale certificato BCR-667 ($n=8$ repliche); e corrispondenti performance analitiche in termini di recovery % e precisione intermedia (RSD%); n.d. = non disponibile. *Ir, Pt e Au sono stati analizzati esclusivamente nella frazione R.

Elemento	Modalità di acquisizione	Concentrazione certificata	Concentrazione misurata	Recovery %	Precisione intermedia RSD %
Al (mg/g)	no gas	n.d.	48 ± 5	-	11
V	He	n.d.	104 ± 5	-	4
Cr	He	178 ± 16	164 ± 11	92 ± 14	11
Mn	He	920 ± 40	816 ± 28	89 ± 7	4
Fe (mg/g)	He	45 ± 1	41 ± 1	91 ± 5	6
Co	He	23 ± 1	21 ± 1	89 ± 9	3
Ni	He	128 ± 9	116 ± 5	91 ± 11	4
Cu	He	60 ± 9	57 ± 2	94 ± 18	5
Zn	He	175 ± 13	188 ± 6	107 ± 12	5
As	He	17 ± 3	22.2 ± 0.4	130 ± 23	4
Sr	He	225 ± 19	226 ± 4	101 ± 10	3
Mo	He	n.d.	1.24 ± 0.05	-	4
Ag	He	n.d.	0.53 ± 0.04	-	7
Cd	He	0.7 ± 0.1	0.73 ± 0.03	108 ± 23	2
Sn	He	n.d.	5.8 ± 0.2	-	3
Sb	He	0.96 ± 0.05	1.06 ± 0.05	111 ± 11	2
La	no gas	28 ± 1	26.6 ± 0.7	96 ± 6	4
Ce	no gas	57 ± 3	51.7 ± 0.7	91 ± 5	7
Pr	no gas	6.1 ± 0.5	6.3 ± 0.2	103 ± 13	5
Nd	no gas	25 ± 1	24.3 ± 0.8	97 ± 8	3
Sm	no gas	4.7 ± 0.2	4.4 ± 0.2	104 ± 8	4
Eu	no gas	1.00 ± 0.05	1.04 ± 0.03	104 ± 9	3
Gd	no gas	4.4 ± 0.1	4.7 ± 0.2	107 ± 6	1
Tb	no gas	0.68 ± 0.02	0.68 ± 0.02	100 ± 6	3
Dy	no gas	4.0 ± 0.1	3.8 ± 0.1	95 ± 7	3
Ho	no gas	0.80 ± 0.06	0.74 ± 0.03	92 ± 10	3
Er	no gas	2.4 ± 0.2	2.14 ± 0.09	91 ± 9	3
Tm	no gas	0.33 ± 0.03	0,30 ± 0.02	91 ± 11	3
Yb	no gas	2.20 ± 0.09	1.98 ± 0.09	90 ± 8	3
Lu	no gas	0.33 ± 0.02	0.29 ± 0.01	89 ± 9	4
Ir (ng/g)*	no gas	n.d.	0.9 ± 0.1	-	15
Pt (ng/g)*	no gas	n.d.	3.0 ± 0.4	-	12
Au (ng/g)*	no gas	17 ± 1	13 ± 1	81 ± 13	8
Hg (ng/g)	no gas	n.d.	122 ± 6	-	5
Pb	no gas	32 ± 1	35 ± 2	110 ± 9	4
Bi	no gas	n.d.	0.36 ± 0.01	-	3
U	no gas	2.7 ± 0.2	2.6 ± 0.1	114 ± 13	5

I valori di *recovery* ottenuti sono molto prossimi al 100% per tutti gli elementi considerati. Anche l'analisi dell'Au, effettuata sulla sola frazione in acqua regia, sembra confermare l'ipotesi che l'elemento sia quasi quantitativamente estraibile in questa fase (oltre l'80%). Considerando le incertezze, gran parte degli altri elementi hanno segnalato una *recovery* quantitativa, con alcune eccezioni di valori appena inferiori (per Ce,

Yb e Lu) o appena superiori (Gd, Pb, U). Per quanto riguarda l'utilizzo della cella di collisione per ridurre gli effetti delle interferenze spettrali causate dalla presenza di cloro nei campioni, è stato possibile riscontrare una buona efficacia generale del metodo. Nello specifico è stato osservato un abbattimento quantitativo dell'interferenza da $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ per $^{53}\text{Cr}^+$ ed una riduzione del 92% dell'interferenza da $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ stimata per $^{75}\text{As}^+$. Non essendo disponibili i valori certificati di concentrazione nel BCR-667 per alcuni elementi, non è stato invece possibile valutare l'efficacia della cella nell'abbattimento delle interferenze per $^{51}\text{V}^+$, né valutare la *recovery* di Ir, Pt, Hg, Ag ed alcuni altri. La precisione intermedia è mediamente buona, sensibilmente inferiore al 10% con le poche eccezioni di Al (affetto dall'elevata concentrazione dell'elemento), Cr (che risente dell'interferenza spettrale anche a livello di precisione) e Ir e Pt (la cui concentrazione è invece estremamente bassa).

3.2 COMPOSIZIONE DEL SEDIMENTO

I risultati ottenuti in questo lavoro nella fase di analisi del TIC, unitamente ai dati di letteratura disponibili sullo stesso e altri *record* sedimentari del lago Petén Itzá, hanno fornito una visione di massima della composizione della matrice. I dati a riguardo sono rappresentati in Figura 53.

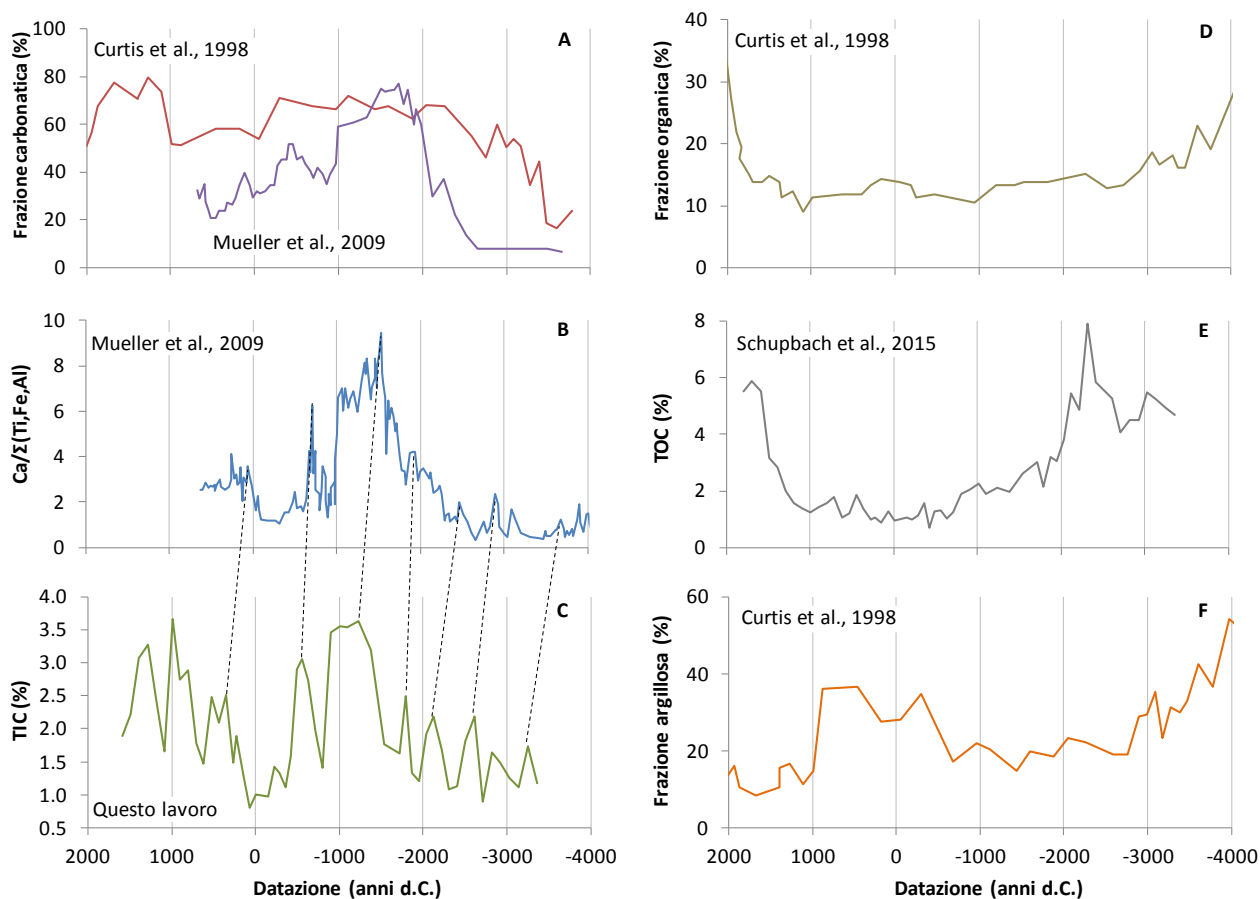


Figura 53_ Dati di letteratura e sperimentali sulla composizione dei record sedimentari del lago Petén Itzá. A) Frazione carbonatica del sedimento; B) rapporto tra la concentrazione di Ca e la sommatoria delle concentrazioni di Ti, Fe e Al; C) Carbonio inorganico totale (TIC), espresso come percentuale del carbonio totale (TC); D) Frazione organica del sedimento; E) Carbonio organico totale (TOC), espresso come percentuale del carbonio totale (TC); F) Frazione argillosa del sedimento, calcolata per differenza da A e D. I dati tratti da Curtis et al., (1998) e Mueller (2009) sono riferiti ad altri record dello stesso lago, e sono stati digitalizzati dalle pubblicazioni utilizzando WebPlotDigitizer.

Le curve mostrano una composizione media dei sedimenti in cui i carbonati e le argille hanno andamenti sostanzialmente simmetrici nel corso del tempo, mentre la materia organica è una componente minoritaria (anche se significativa) che presenta un andamento indipendente.

La frazione carbonatica, dominante nei sedimenti del lago Petén Itzá, è in genere rappresentativa di processi di formazione in situ (precipitazione dalla colonna d'acqua) di minerali (calcite, dolomite) che sono regolati dal bilancio tra evaporazione e precipitazioni (E/P), particolarmente determinanti in un bacino chiuso come quello oggetto dello studio. Va tuttavia sottolineato che data la geologia del territorio, ricca di rocce

carbonatiche mesozoiche (come si discuterà più avanti), non è da escludere anche l'origine clastica di questa componente.

La frazione argillosa rappresenta invece esclusivamente materiali clastici portati nel corpo d'acqua dai processi erosivi del bacino. La frazione organica è rappresentativa del tasso di produzione primaria sia nel corpo d'acqua che nel bacino, ovvero della tipologia di vegetazione circostante, a loro volta indirettamente legata sia a forzanti di tipo climatico (temperatura, piovosità), sia a potenziali alterazioni antropiche (uso del suolo).

Nel complesso, queste tre componenti principali del sedimento definiscono quattro fasi temporali distinte nei *record* sedimentari del lago Petén Itzá. La prima va dal 4000 al 2500 a.C. ed è caratterizzata dalla deposizione di materiale misto argilloso-carbonatico (in frazioni simili intorno al 40%) particolarmente ricco in materia organica (20%), il cui strato può essere definito "argilla organica". Dal 2500 al 1000 a.C. la mineralogia cambia completamente verso una netta dominanza dei carbonati (60%), mentre la materia organica inizia gradualmente a diminuire fino al 10%, pertanto questo strato può essere identificato come "carbonatico". Dal 1000 a.C. al 1000 d.C. si registra un brusco incremento delle argille, che raggiungono una frazione intorno al 35% e vi rimangono stabilmente per tutto il periodo, ma la materia organica non varia. Questo terzo periodo definisce uno strato sedimentario noto come "*Maya clay*", che tuttavia non ha confini stratigrafici netti nel *record* oggetto di studio (Mueller A. , 2009), e la cui natura sarà discussa più avanti. Infine, dal 1000 d.C. fino all'epoca recente si ristabilisce bruscamente una composizione simile alla seconda fase, con carbonati dominanti, ma caratterizzata dal graduale aumento anche della materia organica. Quest'ultimo strato è quindi costituito da "fanghi organici".

Va sottolineato che i dati di letteratura tratti da Curtis et al. (1998) e Mueller (2009), anche se sempre riferiti ai sedimenti del lago Petén Itzá, descrivono *record* che sono stati prelevati in punti differenti rispetto a quello considerato in questo studio, sono stati analizzati con tecniche a volte diverse per determinare le stesse variabili, e sono associati a datazioni proprie, come rappresentato in Figura 54.

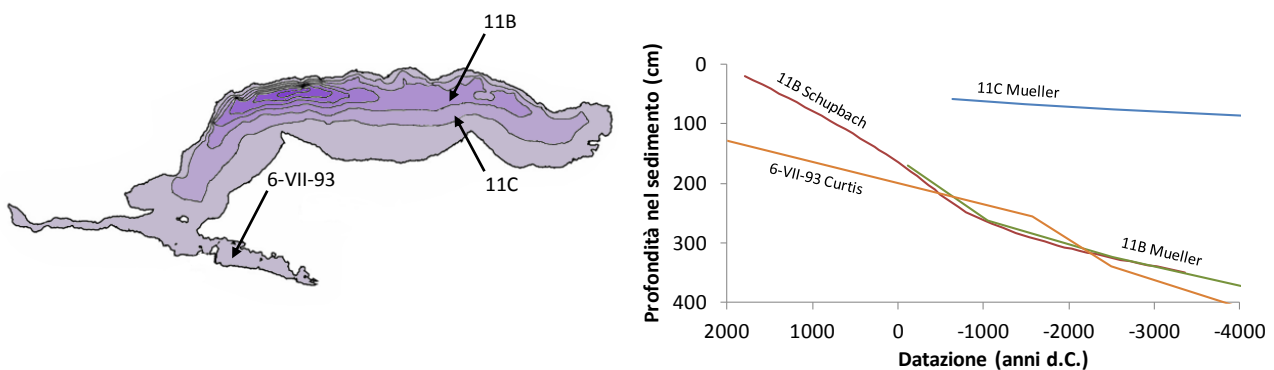


Figura 54_Siti di carotaggio approssimativi dei record sedimentari del lago Petén Itzá discussi in questo studio (a sx) e corrispondenti datazioni (a dx).

Tutte queste caratteristiche possono notevolmente alterarne la rappresentatività rispetto ai dati ottenuti in questo studio, come dimostra la scarsa consistenza delle curve di frazione carbonatica stimate in due diversi lavori di letteratura (Figura 53A). In questo quadro, il TIC misurato in questo studio fornisce un utile base di confronto con i dati di letteratura riguardo la frazione più importante della matrice sedimentaria. Come si osserva dal confronto tra le curve in Figura 53B e C, i dati sono significativamente correlati con i rapporti di concentrazione $Ca/\sum(Fe,Ti,Al)$ ottenuti da Mueller (2009) nello stesso *record* (11B) e ritenuti un efficace tracciante dei carbonati, nel dettaglio più di quanto questi ultimi correlino con la percentuale di carbonato di Ca determinata da Curtis et al. (1998) in un *record* differente (11C, Figura 53B). È tuttavia evidente un chiara sfasatura sistematica del *record* oggetto di studio rispetto ai dati di Mueller, di circa 300 anni in avanti, che potrebbe essere almeno in parte imputabile alla diversa calibrazione della datazione utilizzata, e di cui è opportuno tenere conto in fase interpretativa.

Essendo disponibile anche la misura del TOC nello stesso *record* oggetto di questo studio (Schupbach, et al., 2015), è stato possibile stimare l'andamento nel tempo delle tre frazioni principali del sedimento, confrontato con l'analogo determinato da Curtis et al. (1998) come rappresentato in Figura 55.

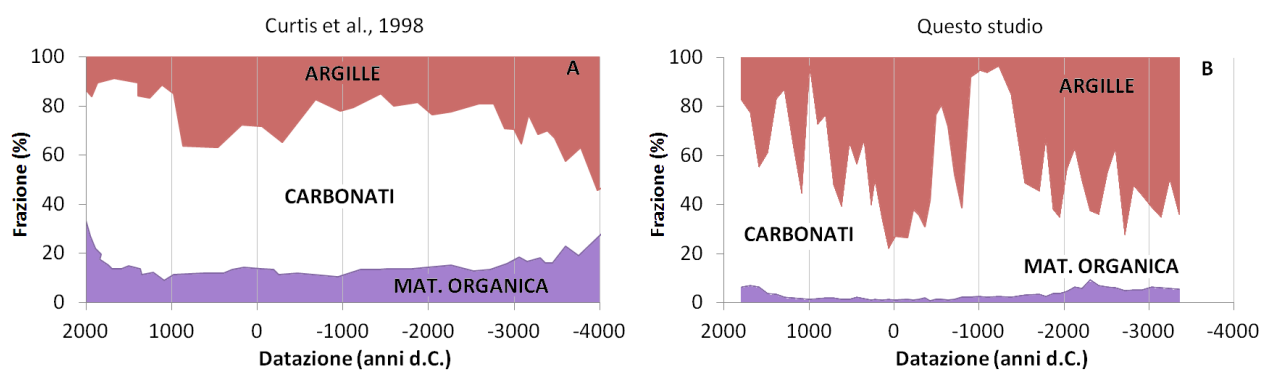


Figura 55_ Stime della composizione dei record sedimentari del lago Petén Itzá studiati da Curtis et al., (1998) (A) e in questo lavoro (B).

Le curve mostrano come la composizione stimata nei due *record*, distinti ma provenienti dallo stesso lago, differisca sensibilmente sia nella corrispondenza temporale (nella parte centrale, il *record* di Curtis sembra spostato in avanti nel tempo di circa 700-800 anni rispetto a quello oggetto di questo studio, dunque circa 1000 anni rispetto a Mueller), sia nel dettaglio e nell'intensità delle variazioni a breve termine. Si sottolinea pertanto l'importanza di ottenere dati complementari quali il TIC e il TOC esattamente nello stesso *record* che si intende studiare per poter interpretare correttamente i dati di concentrazione elementare.

3.3 ELEMENTI IN TRACCIA

3.3.1 Sintesi dei dati

Come sarà approfondito nel paragrafo 3.3.2, le concentrazioni degli elementi in traccia nei campioni del *record* sedimentario analizzato hanno mostrato andamenti temporali non stazionari, caratterizzati da periodi di relativa stabilità intervallati da repentine variazioni.

In Tabella 11 sono riportate le statistiche di base delle distribuzioni di concentrazione, che caratterizzano l'intero *record* nel suo insieme e consentono una prima valutazione sintetica dei dati. I valori in tabella fanno riferimento alla somma delle due frazioni di digestione (F+R) per tutti gli elementi ad eccezione dei PGE (Ir, Pt, Au), per i quali la sola frazione R è stata considerata. Data l'elevata similarità di comportamento geochimico delle terre rare, in questa fase preliminare è riportata unicamente la somma complessiva delle loro concentrazioni (Σ REE). Considerata la distribuzione non normale dei dati per buona parte delle variabili si è deciso di descriverli riportando i quartili, il minimo e il massimo. I valori di deviazione standard relativa fanno invece riferimento all'incertezza minima, media e massima ($RSD\%_{\min}$, $RSD\%_{\text{media}}$ e $RSD\%_{\max}$, rispettivamente) dei singoli dati, ovvero alla precisione delle misure effettuate.

Tabella 11_Minimo, massimo e quartili delle distribuzioni di concentrazione elementare nel record sedimentario analizzato, e precisione minima, media e massima delle singole misure sperimentali espresse come RSD%.

	Al mg/g	V µg/g	Cr µg/g	Mn µg/g	Fe mg/g	Co µg/g	Ni µg/g	Cu µg/g
Minimo	29.4	44.6	16.5	181	13.6	4.0	14.7	16.4
25° percentile	42.9	55.8	22.1	272	18.6	5.4	17.5	20.6
Mediana	48.5	63.2	26.1	355	22.0	6.0	19.4	23.3
75° percentile	52.8	72.2	28.6	474	24.3	6.9	22.5	28.7
Massimo	76.7	92.8	38.7	604	30.7	8.2	28.2	38.6
RSD%_{min}	0.1	0.3	0.6	0.3	0.1	0.3	0.2	0.3
RSD%_{media}	1.2	1.0	1.3	1.1	1.0	1.1	1.2	1.1
RSD%_{max}	4.7	4.3	5.7	4.8	4.4	4.0	4.8	4.0
	Zn µg/g	As µg/g	Sr µg/g	Mo ng/g	Ag ng/g	Cd ng/g	Sn ng/g	Sb ng/g
Minimo	39.8	4.5	209	609	207	391	381	528
25° percentile	50.2	5.9	238	778	281	449	549	720
Mediana	59.3	6.9	271	1023	391	498	824	899
75° percentile	65.3	7.7	309	1436	460	636	1006	1072
Massimo	104.8	15.6	383	2036	552	993	2604	1369
RSD%_{min}	0.1	0.4	0.2	1.0	0.8	1.1	1.0	1.3
RSD%_{media}	1.2	2.6	1.0	3.0	4.0	4.4	5.3	4.6
RSD%_{max}	3.4	5.3	4.0	5.6	9.7	7.7	12.1	16.1

	Ir ng/g	Pt ng/g	Au ng/g	Hg ng/g	Pb µg/g	Bi ng/g	U µg/g	ΣREE µg/g
Minimo	3.1	8.7	1.1	32	8	116	1.8	56
25° percentile	3.9	11.7	2.8	43	9	163	2.1	70
Mediana	4.7	13.5	3.5	50	11	194	2.4	92
75° percentile	5.8	16.9	4.9	57	12	223	2.7	103
Massimo	10.3	29.3	14.9	112	18	307	3.5	133
RSD%_{min}	0.5	0.7	0.1	2.3	0.2	0.5	0.2	0.2
RSD%_{media}	2.0	1.9	2.7	5.8	1.9	3.2	2.8	0.8
RSD%_{max}	5.4	5.5	5.7	12.5	8.4	9.3	13.4	4.2

Le concentrazioni degli elementi in traccia appaiono compatibili con quanto atteso per una matrice di sedimento lacustre e sono, in generale, minori rispetto a quelle determinate nel materiale certificato di sedimento estuarino. Solo Ir e Pt sono significativamente più concentrati, con valori minimi circa tre volte superiori a quelli osservati nel materiale certificato.

Alcuni elementi, come Co, Ni e Sr, sono caratterizzati da concentrazioni relativamente uniformi nel *record* analizzato, con valori di massimo minori o uguali al doppio dei valori di minimo, mentre altri come Sn e Au presentano forti oscillazioni, con minimi e massimi che differiscono anche di un ordine di grandezza o più (rispettivamente $\max_{\text{Sn}} \approx 7 \times \min_{\text{Sn}}$ e $\max_{\text{Au}} \approx 14 \times \min_{\text{Au}}$).

L'Al è l'elemento più abbondante all'interno del *record* tra quelli considerati, con concentrazioni medie di 48.5 mg/g che salgono fino ad un massimo di 76.7 mg/g, mentre l'Au è il meno abbondante, con concentrazioni medie di 3.5 ng/g che scendono anche fino a 1.1 ng/g, valore di poco superiore al LOD_{met} (0.8 ng/g).

Le precisioni di misura ottenute risultano nel complesso buone, con valori di RSD% mediamente al di sotto del 5% o poco superiori (solo per Sn e Hg) e con variazioni contenute fra i diversi campioni. L'U e gli elementi più volatili, in particolare Sn, Sb e Hg, sono gli unici che sembrano risentire di una riduzione occasionale (solo per alcuni campioni) della precisione delle misure, con valori di RSD%_{max} che variano tra 12% (Sn) e 16% (Sb).

3.3.2 Profili di concentrazione

Per approfondire l'interpretazione dei risultati e rendere confrontabili gli elementi nel loro andamento temporale, le concentrazioni sono state standardizzate, ottenendo in questo modo delle serie temporali a media zero e deviazione standard unitaria. I dati sono stati quindi trattati mediante analisi multivariata, in particolare utilizzando le tecniche di *Clustering* e Analisi Fattoriale, allo scopo di portare alla luce le correlazioni più significative tra eventuali gruppi di elementi. In Figura 56 sono rappresentati il dendrogramma e il *loading plot* per i primi due fattori ottenuti dai dati di concentrazione nella frazione R (per

Ir, Pt e Au) e nella somma delle frazioni F+R (per tutti gli altri elementi). I due fattori spiegano cumulativamente l'86% della varianza dei dati.

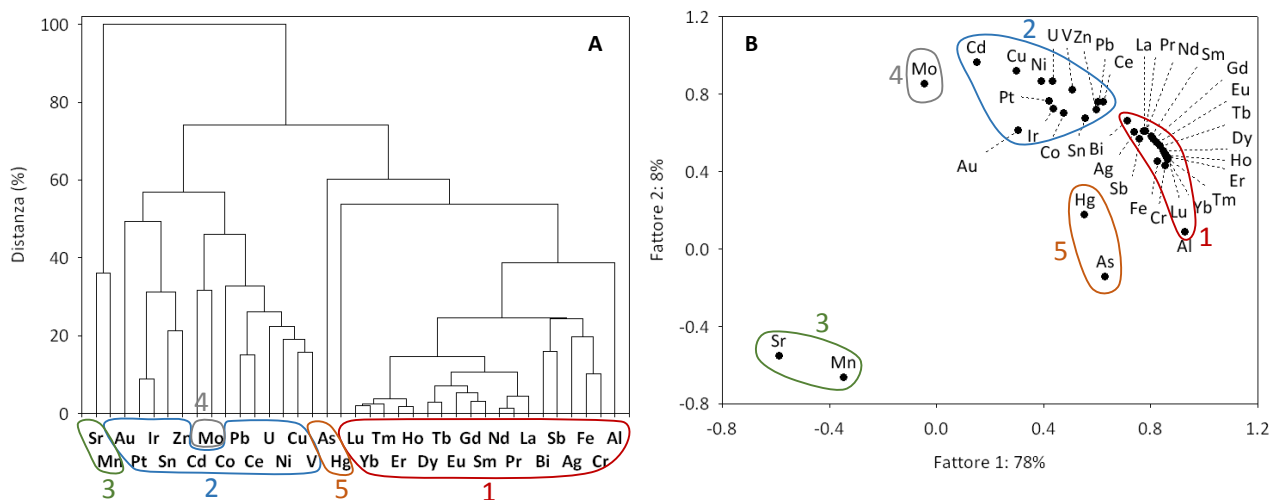


Figura 56_ Dendrogramma (A) e loading plot per i primi due fattori (B) delle concentrazioni elementari standardizzate nella frazione R (per Ir, Pt e Au) e nella somma delle frazioni F+R (per tutti gli altri elementi). Sono evidenziati i cinque gruppi principali individuati.

Le analisi di raggruppamento e fattoriale, in funzione delle possibilità interpretative, hanno messo in evidenza cinque gruppi principali di variabili:

- 1) gruppo dell'alluminio e delle terre rare: include Al, Cr, Fe, Sb, Ag, Bi e tutte le REE meno il Ce;
- 2) gruppo del rame: include Cu, Zn, V, Ni, Co, Cd, Sn, U, Pb, Ir, Pt, Au e Ce;
- 3) gruppo dello stronzio e del manganese: include esclusivamente questi due elementi;
- 4) gruppo del molibdeno: include esclusivamente questo elemento;
- 5) gruppo dell'arsenico e del mercurio: include esclusivamente questi due elementi.

I gruppi osservati hanno consentito di identificare quali elementi fosse più appropriato affiancare graficamente per una prima valutazione visiva degli andamenti temporali di concentrazione nel *record* analizzato, poi rappresentati in Figura 57, e sono discussi individualmente nei successivi paragrafi.

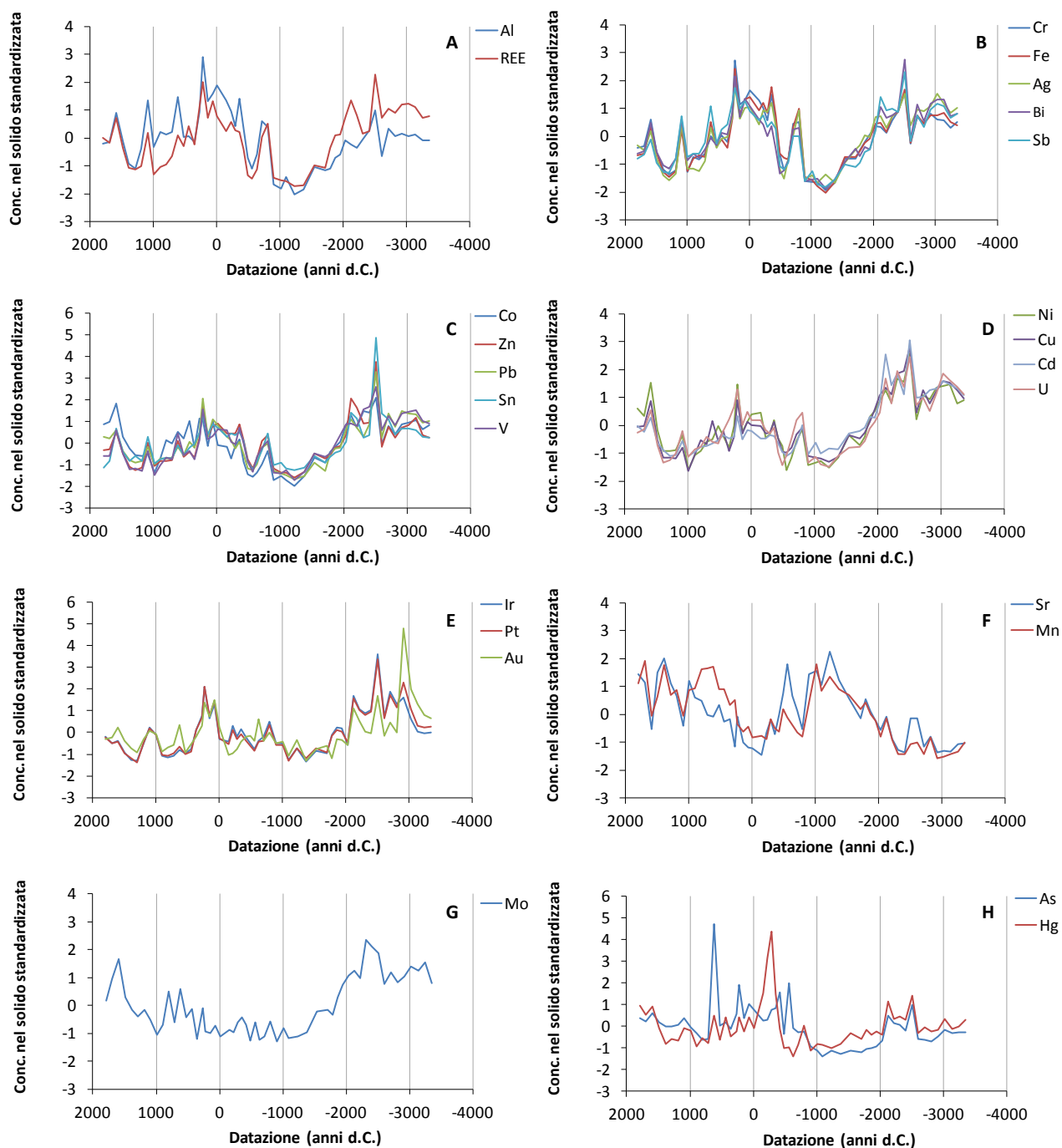


Figura 57_ Profili di concentrazione nel solido standardizzati per tutti gli elementi considerati in questa fase dell'analisi. Gli analiti sono stati suddivisi in gruppi per rendere più semplice la lettura e per mettere in evidenza eventuali similitudini tra le variabili in specifici intervalli temporali.

La prima considerazione che emerge dall'osservazione dei grafici in Figura 57 è la presenza di un *pattern* di variazione dei diversi elementi non casuale lungo il profilo temporale. Ciò apre la strada alla possibilità di sfruttare le curve di concentrazione per estrarre informazioni sui processi, naturali o antropici, che hanno portato ad un arricchimento o ad una deplezione degli analiti negli strati di sedimento nel corso del tempo. L'osservazione dettagliata delle curve conferma le informazioni emerse dall'analisi multivariata (che fornisce solamente un comportamento mediato sull'intero *record*) riguardo alla presenza di cinque gruppi principali

di variabili relativamente correlate tra loro, con il molibdeno che invece sembra comportarsi in maniera indipendente. Gli andamenti caratteristici dei singoli gruppi di elementi individuati sono discussi di seguito, facendo riferimento alla numerazione assegnata in Figura 56. Singoli grafici della Figura 57 sono inoltre ripresi e integrati nella discussione per comodità e chiarezza.

Gruppo dell'alluminio e delle terre rare (1)

Il profilo di concentrazione dell'Al nel *record* sedimentario analizzato presenta forti analogie con quelli delle REE e degli elementi Cr, Fe, Ag, Sb, Sn, Bi e Pb. In accordo con la classificazione Goldschmidt, l'Al è un elemento litofilo, comunemente utilizzato come tracciante della frazione litica del sedimento poiché non significativamente affetto da processi biogenici o antropogenici, né da processi neogenici quali trasformazioni in situ nella colonna d'acqua, o post-deposizionali nel sedimento (Reimann & De Caritat, 2000). Le stesse REE e gli altri elementi del gruppo condividono in parte questa origine dominante, è quindi verosimile che l'andamento temporale della concentrazione di questo gruppo di elementi sia dominato dalle variazioni di abbondanza relativa della componente silicatica (esogena) nel sedimento. Va sottolineato che statisticamente l'Al si discosta relativamente dagli altri elementi del suo gruppo, che sembrano invece meglio rappresentati dal sottogruppo delle REE (Figura 57A e B). Tuttavia, nelle analisi successive è stato comunque utilizzato come termine di normalizzazione rappresentativo della componente litofila per garantire consistenza e confrontabilità con la maggior parte dei lavori di letteratura. È da notare anche che il Ce, pur essendo una terra rara, si discosta dal proprio gruppo essendo invece più correlato con gli elementi del gruppo del Cu. Come sarà approfondito in seguito, nella sezione 3.4, questo comportamento è dovuto ad alcune specificità del suo comportamento geochimico.

In generale, i profili di concentrazione di tutti gli elementi del gruppo dell'Al sono accomunati dalla presenza di concentrazioni più elevate nella parte più antica del *record*, con un valore relativamente stabile e al di sopra della media tra 3300 a.C. e 2000 a.C.. Dopo il 2000 a.C. tutti presentano una brusca diminuzione della concentrazione, fino a raggiungere un minimo intorno al 1000-1200 a.C.. Facendo riferimento alla possibile relazione tra gli elementi considerati e la frazione clastica silicatica del sedimento, questa forte diminuzione potrebbe essere ricondotta ad una riduzione di quest'ultima rispetto alle altre frazioni (carbonatica ed organica). Questa ipotesi non sembra trovare conferma nella ricostruzione della composizione dei sedimenti del bacino sud del lago effettuata da Curtis et al. (1998) (Figura 55A), in cui si stima una frazione argillosa sostanzialmente costante tra il 3000 a.C. e il 1000 a.C. circa. L'andamento delle concentrazioni osservato in questo lavoro è invece perfettamente complementare con i risultati ottenuti da Mueller (2009) (Figura 53A e B) in un *record* sedimentario del bacino nord, molto vicino a quello studiato in questo lavoro. Queste differenze mostrano come non solo la datazione ed i metodi analitici utilizzati, ma anche la localizzazione su piccola scala del *record* sedimentario considerato possano influenzare pesantemente i risultati, in particolare

a causa della dipendenza dei processi di sedimentazione dall'ampiezza del lago (es. dalla distanza del punto di carotaggio dalle rive e da eventuali immissari) e dalla sua profondità (molto inferiore nel bacino sud).

Dal 1000 a.C. fino ai campioni più superficiali l'andamento delle concentrazioni di elementi litofili appare più irregolare e le curve più frastagliate rispetto alla sezione più antica del *record*, ad indicare marcati cambiamenti nell'equilibrio dei processi che regolano la sedimentazione in epoca più recente. Allo stesso periodo, intorno al 1000 a.C., viene fatto risalire il probabile primo insediamento delle popolazioni Maya nella regione del Petén (Binford & al., 1987), cosa che suggerisce la possibilità che tali cambiamenti nella geochemica del sedimento possano essere riconducibili ad un impatto di origine antropica.

In questa parte del *record* è comunque possibile osservare un *pattern* di variazione condiviso tra tutti gli elementi appartenenti a questo gruppo, con concentrazioni che crescono fino a toccare un massimo relativamente stabile intorno all'anno zero, e poi ridiscendono fino ad un minimo relativo tra 1200 e 1400 d.C. circa.

A livello di dettaglio temporale, in questo gruppo di variabili Fe, Cr, Ag e REE si presentano come le più consistenti con Al, con variazioni minime nelle altezze relative dei picchi e un andamento sostanzialmente sovrapponibile. Variazioni più importanti nel periodo compreso tra il 2000 e il 3000 a.C. e una minor intensità del massimo intorno all'anno zero possono essere invece osservate per Sb e Bi, anche se l'andamento generale appare fondamentalmente lo stesso.

Gruppo del rame (2)

A questo gruppo appartengono V, Co, Ni, Cu, Sn, Zn, Cd, Pb e U. Sebbene geochemicamente differenti (litofili, calcofili oppure siderofili), tutti questi elementi presentano profili di concentrazione consistenti tra loro, con differenze minime esclusivamente nelle altezze relative di alcuni picchi. La correlazione è in realtà significativa anche con il gruppo dell'Al, con cui questi elementi condividono in particolare l'andamento della parte più antica del *record*: dalla stabilità iniziale fino al minimo tra 1000 e 1100 a.C. e al picco nell'800 circa a.C.. Esaminando le curve in Figura 57C e D si nota che le differenze principali che hanno portato a considerare questi elementi separatamente rispetto all'Al riguardano soprattutto la sezione più recente della carota e, in particolare, l'altezza dei picchi intorno all'anno zero e al 1600 d.C.. Invece di un massimo intorno all'anno zero, infatti, gli elementi del gruppo del rame presentano un modesto incremento, comunque a livelli più bassi rispetto al plateau iniziale, e una successiva diminuzione fino all'anno 1000 d.C., seguita infine da un aumento fino ad un massimo relativo nel 1600 d.C. circa.

Questo andamento potrebbe indicare una divergenza nel comportamento di questi elementi rispetto al gruppo dell'Al proprio nel momento in cui, dopo il 1000 a.C., i processi che regolano la sedimentazione all'interno del lago sembrano cambiare.

I PGE (Ir, Pt e Au) fanno a loro volta parte del gruppo statisticamente definito del Cu, anche se va tenuto presente che sono stati determinati esclusivamente nella sola frazione R dei digeriti. Questi elementi, in

maniera più o meno marcata, presentano un andamento dei profili di concentrazione caratterizzato da forti analogie con quello dei gruppi precedenti, ma con alcune fondamentali differenze (Figura 57E). Per prima cosa, anche se presentano un plateau nella parte più antica della carota come il gruppo dell'Al e gli altri elementi del gruppo del Cu, questo si trova a valori relativi inferiori e molto più variabili, soprattutto per quanto riguarda l'Au. La seconda differenza fondamentale sta nella posizione del minimo immediatamente successivo al plateau, che si sposta dal 1000-1200 a.C. al 1300-1700 a.C., anche in questo caso con differenze più evidenti per l'Au. Nella sezione più recente della carota, i PGE presentano comunque un picco caratteristico intorno all'800 a.C. ed un massimo vicino all'anno zero, caratteristiche che li accomunano nuovamente agli elementi dei due gruppi discussi finora e indicano pertanto un comportamento geochimico simile. Le forme dei picchi cambiano però in maniera significativa, soprattutto intorno all'anno zero, suggerendo il subentro in questo periodo di processi più specifici, di cui si è tenuto conto nelle successive fasi di interpretazione. È tuttavia importante sottolineare che le concentrazioni rivelate di Pt e Au nei campioni, anche se analiticamente significative, sono estremamente basse. La vicinanza al LOD_{met} e quindi la potenzialmente elevata influenza del rumore strumentale e l'eventuale relativa disomogeneità del campione rendono l'interpretazione delle variazioni puntuali di concentrazione poco affidabile.

Stronzio e manganese (3)

Questi due elementi, come ben visibile sia dai risultati dell'analisi multivariata (Figura 56) che dai profili di concentrazione (Figura 57F), presentano un comportamento completamente differente rispetto ai due gruppi di elementi precedenti, e sostanzialmente speculare rispetto a quello dell'Al: valori bassi e relativamente stabili nel periodo compreso tra il 2000 ed il 3300 a.C., un rapido aumento fino a raggiungere un massimo intorno al 1000 a.C., una fase di minimo (speculare al picco duraturo e frastagliato presente per l'Al) intorno all'anno zero, infine un parziale aumento finale nei campioni più recenti.

Un andamento di questo tipo mette in evidenza come i processi che regolano l'arricchimento o la deplezione di Sr e Mn dai sedimenti del lago siano complementari rispetto alle dinamiche di tutti gli elementi considerati in precedenza. Infatti, mentre la concentrazione di Al o quella delle REE sono dei traccianti della frazione litogenica dei sedimenti, Sr e Mn possono essere considerati altamente rappresentativi della frazione carbonatica endogena. Lo Sr può infatti sostituire molto facilmente il Ca nella struttura cristallina dell'aragonite, mentre il Mn viene mobilizzato nella colonna d'acqua sotto forma di $MnO \cdot MnO_2$ idrato come ione colloidale negativo, specie che tende a stabilizzarsi adsorbendo ioni Ca^{2+} in eccesso in presenza di acque ricche di carbonati e bicarbonati (Pieruccini, 1951).

In questo quadro, gli andamenti delle concentrazioni elementari per i gruppi 1-3 si spiegano con il fatto che un accumulo di materiale carbonatico autogeno nel sedimento porta ad un aumento dei livelli di elementi associati ai carbonati, complementare ad una "diluizione" della frazione esogena e, di conseguenza, ad una riduzione della concentrazione in massa per l'Al e tutti gli elementi associati alla componente litogena. Al

contrario, un aumento dell'apporto di materiale esogeno nel lago, ad esempio dovuto ai processi erosivi nel bacino, porta ad una diluizione della frazione carbonatica e, di conseguenza, ad una riduzione della concentrazione di Sr e Mn. Va tenuto presente però che quest'ultimo effetto può anche essere influenzato da altri processi, ad esempio una diminuzione della temperatura, che vanno ad incidere sul bilancio tra apporto di acqua da precipitazioni ed evaporazione (E/P).

La validità di Sr e Mn come traccianti della frazione carbonatica è confermata dalla correlazione dei loro profili con i valori del TIC (qui ripresi in Figura 58), ma anche con le stime dei livelli di carbonati secondo Mueller (2009) in un *record* vicino (Figura 53A) ed i rapporti tra concentrazioni di Ca e \sum Ti, Fe e Al nello stesso *record* sempre secondo Mueller (2009) (Figura 53B), pur tenendo conto della sfasatura temporale di circa 300 anni.

Molibdeno (4)

Questo elemento è stato considerato singolarmente perché presenta un andamento della concentrazione sostanzialmente diverso da quello dei primi tre gruppi, sebbene esistano delle analogie in alcune fasi temporali (Figura 57G). Come l'Al infatti presenta una concentrazione al di sopra della media tra 3300 e 2000 a.C., che poi scende fino ad un minimo intorno al 1000 a.C.. Dopo questa data anche per il Mo il profilo diviene più irregolare e frastagliato, mantenendosi però attorno ad un valore medio stabile fino al 1000 d.C. e, di conseguenza, non presentando la caratteristica crescita attorno all'anno zero osservata per tutti gli elementi dei primi due gruppi. Negli strati più superficiali della carota, in maniera piuttosto simile ai metalli del gruppo del Cu, la concentrazione cresce fino ad un massimo intorno al 1600 d.C., per poi ridiscendere leggermente nei due campioni più recenti.

Questo profilo di concentrazione è particolarmente coerente con l'andamento del TOC% determinato da Schüpbach et al. (2015) nello stesso *record* sedimentario, qui ripreso in Figura 59.

Questa correlazione può essere associata alla tendenza del Mo ad essere fissato nella componente organica mediante complessamento, in particolare da parte degli acidi umici e fulvici, sia in suoli che in ambienti acquatici (Gupta, 1997). La curva di concentrazione del Mo osservata in questo studio suggerisce che tale associazione possa preservarsi nel sedimento anche per lungo tempo senza subire significative alterazioni.

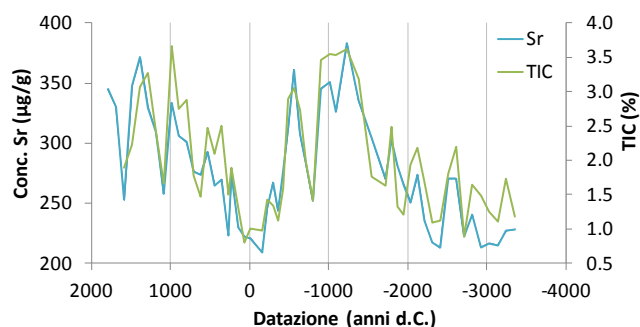


Figura 58_ Confronto tra la concentrazione di Sr e i valori del TIC (%) nel record sedimentario studiato.

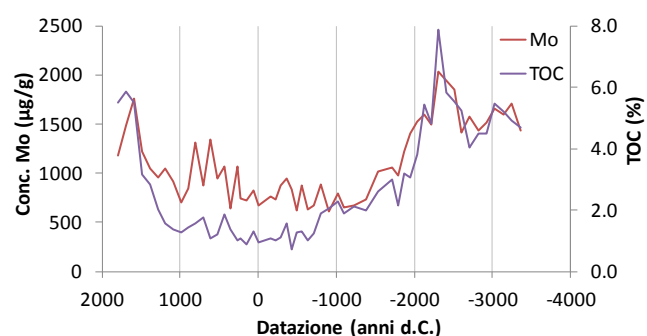


Figura 59_ Confronto tra la concentrazione di Mo e i valori del TOC (%) determinati da Schüpbach et al. (2015) nel record sedimentario studiato.

Arsenico e mercurio (5)

Dall'osservazione dei loro andamenti nel tempo (Figura 57H), questi due elementi sembrano in realtà accomunati solamente dalla tendenza a comportarsi in maniera sostanzialmente distinta rispetto a tutti gli altri. Entrambi mostrano un andamento dei profili di concentrazione più stabile intorno alla media nell'intero *record* (che genera la relativa correlazione tra i due), in particolare nella parte più antica del profilo. A partire dal 1000 a.C. circa l'andamento della concentrazione di As e Hg diviene più irregolare, ed entrambi presentano alcuni picchi molto elevati ma non corrispondenti né tra loro né con altri elementi. Per Hg in particolare è possibile osservare un arricchimento fortemente al di sopra della media intorno al 300 a.C., con un evento che si sviluppa in circa 400 anni. As invece presenta una leggera crescita dopo l'anno 1000 a.C., caratteristica che potrebbe accomunarlo agli elementi dei gruppi di Al e Cu, ma senza raggiungere un massimo intorno all'anno zero. Un forte arricchimento di As viene successivamente osservato intorno al 600 d.C..

La distribuzione delle anomalie di Hg e As riscontrate porta a pensare ad eventi isolati, di difficile identificazione, e non associati ai processi geochimici o sorgenti che coinvolgono gli altri elementi. Anche per loro si conferma tuttavia una netta suddivisione dei profili di concentrazione in due parti distinte, precedente e successiva al 1000 a.C.. L'interpretazione dei profili sarà approfondita nei paragrafi successivi, in questa fase è tuttavia importante sottolineare che sebbene i dati siano da considerarsi accurati e sufficientemente precisi dal punto di vista analitico per poter identificare degli eventi reali, essendo le anomalie di concentrazione imputabili solo a 1-2 singoli campioni, la loro discussione deve tenere conto dell'incertezza associata all'effettiva rappresentatività del campione di sedimento analizzato rispetto allo strato del *record* in cui si colloca.

3.3.3 Fattori di arricchimento

Definizione

I fattori di arricchimento (*Enrichment Factors*, EF) costituiscono uno degli strumenti più comunemente utilizzati nell'identificazione e quantificazione dell'interferenza di origine antropica sui cicli biogeochimici globali degli elementi. Gli EF sono particolarmente utilizzati nell'ambito delle scienze ambientali come indici approssimativi nella speculazione sull'origine di elementi contenuti principalmente nell'aria, nel particolato atmosferico e nelle precipitazioni, ma anche in campioni di ghiaccio o di sedimento.

Nella sua definizione più semplice, l'EF per un dato elemento E è calcolato come la sua concentrazione nel campione in esame divisa per quella nota in uno *standard* di riferimento, che nel più tipico dei casi è una media dell'intera crosta terrestre superiore (Reimann & De Caritat, 2000), secondo l'equazione:

$$EF_{[E]} = \frac{[E]_{\text{campione}}}{[E]_{\text{standard}}} \quad (3)$$

Le concentrazioni medie di gran parte degli elementi naturalmente presenti nella crosta terrestre, conosciute anche come Valori di Clarke (I), sono facilmente reperibili in letteratura (Rudnick & Gao, 2014).

In una forma più completa e recente della sua definizione, l'EF può essere anche calcolato normalizzando precedentemente le sue concentrazioni nel campione e nello *standard* per quelle corrispondenti di un elemento "conservativo". Vengono così considerati quegli elementi la cui concentrazione all'interno del campione è verosimilmente determinata da sole sorgenti crostali. A seconda del contesto, gli elementi più comunemente utilizzati per questo scopo sono Al, Fe, Li, Sc, Ti e Zr, per i quali il fattore di interferenza (IF), definito come:

$$IF = \text{emissioni totali} / (\text{flussi continentali} + \text{vulcanici}) \times 100 \quad (4)$$

è molto basso (Al, Fe, Ti), o per i quali si assume che le emissioni antropiche in atmosfera siano pressoché nulle (Li, Sc, Zr). La definizione di EF che risulta dalla normalizzazione per uno di questi elementi X è data dalla seguente equazione (Reimann & De Caritat, 2000):

$$\frac{EF_{[E]}}{EF_{[X]}} = \left(\frac{[E]_{\text{campione}} / [E]_{\text{standard}}}{[X]_{\text{campione}} / [X]_{\text{standard}}} \right) \quad (5)$$

L'utilizzo dell'Al è stato introdotto inizialmente con lo scopo di confrontare la composizione chimica del particolato atmosferico raccolto al Polo Sud con quella della crosta terrestre (Zoller, Gladney, & Duce, 1974), suggerendo che se il rapporto descritto dall'equazione 5 risulta vicino all'unità per un dato elemento, questo ha probabilmente un'origine crostale e pertanto naturale. Zoller et al. osservarono alti valori di EF per gli elementi Zn, Cu, Sb, Se, Pb e Br, ed attribuirono questo fenomeno alla loro condensazione dalla fase vapore o dispersione ad alte temperature (in attività vulcaniche o antropiche) a causa della loro elevata volatilità. Dalla loro prima introduzione, gli EF sono stati sempre più utilizzati per identificare e distinguere fonti geogeniche ed antropogeniche degli elementi, considerando valori al di sotto del 10 (una soglia cautelativa) come indicazione di un'origine naturale, e valori vicini o superiori a cento come indicazione di inquinamento antropico (Dongarra & et al., 1995; Bargagli, 1998; Biegalski & et al., 1998). Queste soglie vanno però considerate con cautela, ovvero solo per ottenere indicazioni di massima, perché i fattori che possono produrre EF anomali di un dato elemento rispetto ai suoi valori crostali sono nella realtà molteplici (Reimann & De Caritat, 2000). Sono comunque uno strumento utile per inquadrare i valori di concentrazione ottenuti rispetto a degli *standard* rappresentativi di matrici simili (o al contrario diverse ma associate a processi specifici di interesse), suggerendo la direzione da seguire nell'interpretazione dei dati.

Uno degli aspetti fondamentali da considerare nel calcolo degli EF per un determinato set di campioni è quindi il tipo di *standard* di riferimento, ovvero di matrice, da utilizzare nel calcolo dei rapporti. Purtroppo in

letteratura non è stato possibile reperire informazioni complete e standardizzate sulle concentrazioni elementari in matrici (non perturbate dall'uomo) realmente rappresentative della composizione geochimica dei sedimenti del lago Petén Itzá. L'unico riferimento completo (per tutti gli elementi) disponibile basato su materiale non esclusivamente igneo è costituito dalle concentrazioni elementari medie della crosta continentale superficiale su scala globale (Rudnick & Gao, 2014). Valori di riferimento esistono anche per alcune tipologie di argillite (denominate PAAS, NASC, ES o ECPAS), ma solamente per le REE o per alcuni elementi in traccia (Haskin & Haskin, 1966; Haskin & et al., 1966; Taylor & McLennan, 1985; Gao & et al., 1998). Queste ultime matrici possono essere considerate più specificamente rappresentative della frazione argillosa (principalmente montmorillonite) dei sedimenti analizzati in questo studio (Mueller A. D., 2009). Per consentire una valutazione il più possibile completa, in questo lavoro si è deciso quindi di calcolare gli EF utilizzando sia i valori di riferimento medi crostali riportati da Rudnick e Gao, sia le concentrazioni di un'argillite media, a loro volta ottenuti a partire da quelli riportati da Tribovillard et al. (2006) e da Taylor (2010) e integrati per gli elementi non disponibili con i valori determinati da Haskin et al. (1966) per la North American Shale Composite (NASC). Nonostante le integrazioni, valori di concentrazione media in argillite non sono disponibili per alcuni elementi, in particolare Ag, Hg e i PGE. La composizione di questi *standard* di riferimento è riportata in Appendice I. Per entrambi gli *standard*, gli EF sono stati inoltre calcolati sia come semplici rapporti di concentrazione degli elementi di interesse (equazione 3), sia normalizzando le concentrazioni per quelle dell'Al (equazione 5), al fine di valutare le differenze tra le due modalità di calcolo. Gli EF calcolati secondo le varie modalità ed espressi inizialmente per tutti gli elementi come valore medio nell'intera serie storica, sono rappresentati in Figura 60.

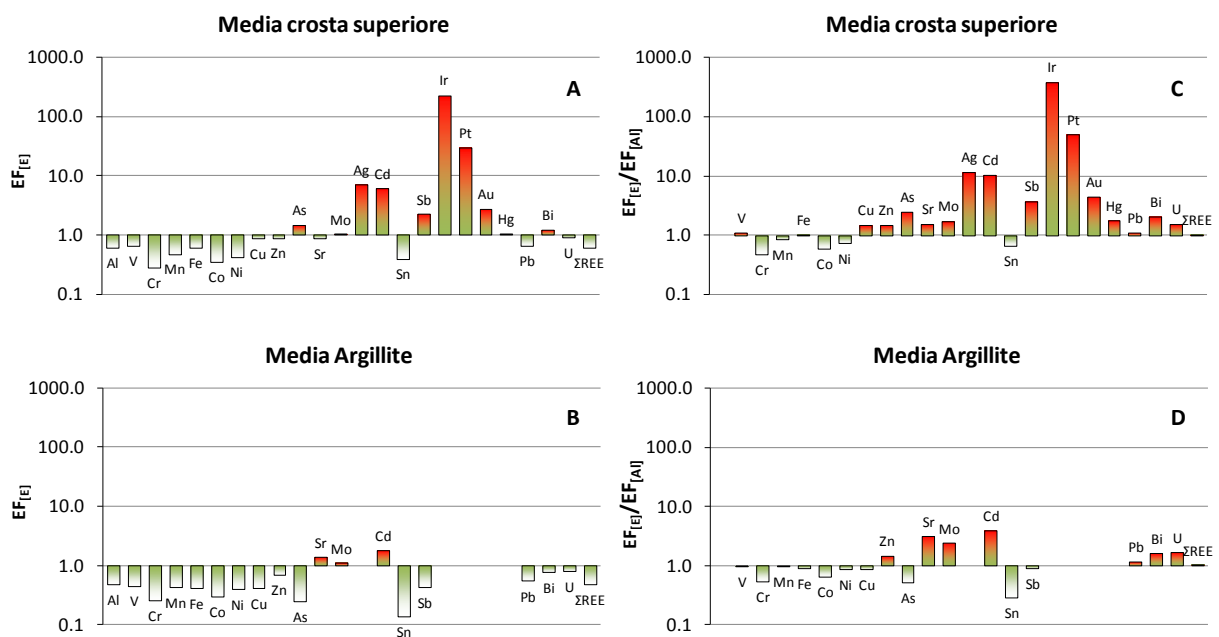


Figura 60_ Valori medi degli EF nell'intera serie storica calcolati rispetto alla media crostale (Rudnick & Gao, 2014) (A,B) e rispetto ad un'argillite media (Haskin & et al., 1966; Tribovillard & al., 2006; Taylor, 2010) (C,D); utilizzando i semplici rapporti di concentrazione (A,C) o la normalizzazione rispetto all'Al (B,D).

Normalizzando per l'Al quasi tutti gli EF si avvicinano all'unità e le differenze tra media crostale e argillite si riducono (Figura 60C, D), poiché questa modalità di calcolo consente di fatto di compensare per le variazioni di percentuale della frazione argillosa nel sedimento. È quindi possibile utilizzare lo *standard* crostale, per il quale si dispone di dati più completi, preoccupandosi in misura minore della sua effettiva rappresentatività della matrice dei campioni in esame. Inoltre, è da sottolineare che la normalizzazione per l'Al campione per campione produce degli EF che compensano anche le variazioni di composizione della matrice all'interno della serie storica stessa, e restituisce quindi dei valori medi complessivi più affidabili. Sulla base di queste valutazioni preliminari, solo gli EF calcolati in base all'equazione 5 utilizzando come *standard* la composizione media crostale sono stati presi in considerazione per le successive interpretazioni.

Con riferimento quindi alla Figura 60C, a parte i molti elementi caratterizzati da minime differenze rispetto ai valori crostali, alcuni si segnalano per arricchimenti consistenti e potenzialmente significativi. Tra questi in particolare Ir e Pt, e secondariamente Ag, Cd, Au e Sb. Purtroppo proprio per molti di questi elementi arricchiti non sono disponibili dei valori di riferimento in *standard* di argillite, e dunque non è possibile fare alcune valutazioni specifiche in base alla composizione del sedimento. Comunque, a parte fornire una visione d'insieme dell'ordine di grandezza degli EF nel *record* studiato, le loro medie globali sono poco interessanti ai fini dello studio condotto. È invece molto più utile evidenziare i possibili *trend* temporali specifici di singoli elementi o gruppi, rendendoli anche direttamente confrontabili tra loro. Per questo motivo gli EF normalizzati di ciascun elemento e campione sono stati anche divisi per la media degli stessi nei sei campioni più antichi del *record*, che si assumono rappresentativi di un segnale non interferito da processi antropici, ottenendo in questo modo dei valori "relativi". Matematicamente, questa formulazione equivale ad utilizzare come *standard* gli EF medi di un set interno di campioni al posto dei valori medi crostali. Nei paragrafi successivi sono rappresentati e discussi in dettaglio gli andamenti temporali degli EF sia normalizzati che relativi, suddividendo gli elementi in gruppi per chiarezza e sulla base di specifiche similarità.

Elementi associati alla frazione silicatica

Come anticipato, la maggior parte degli elementi associati alla fase silicatica del sedimento (i gruppi che nel paragrafo 3.3.2 sono stati identificati con l'Al e il Cu) presentano valori di EF normalizzati vicini a 1 e relativamente stabili nel tempo (Figura 61A), ad indicare un comportamento che non differisce eccessivamente da quello dell'Al nella media crostale.

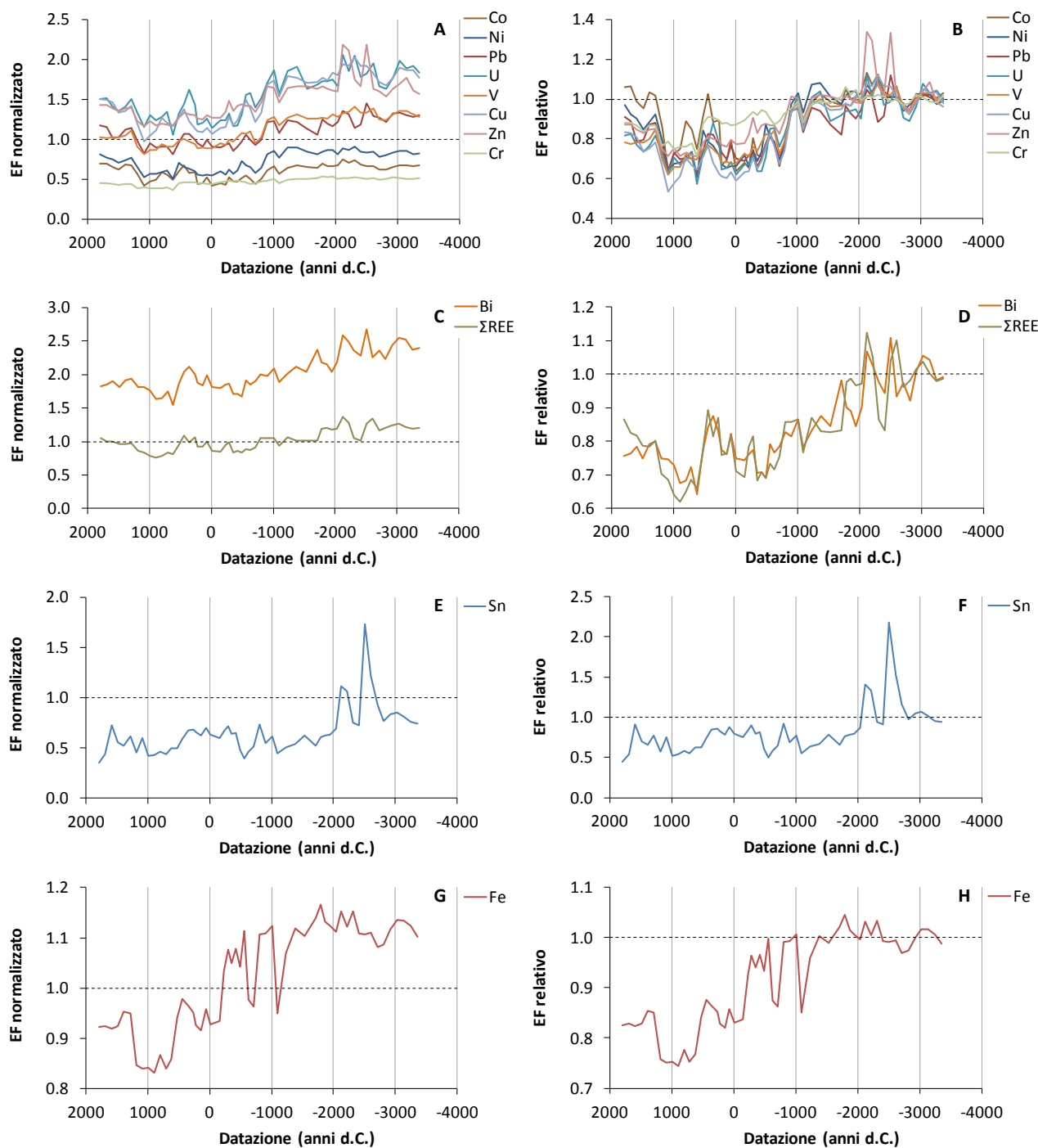


Figura 61_Andamento temporale degli EF normalizzati e relativi degli elementi prevalentemente associati alla frazione silicatica del sedimento.

Per tutti gli elementi appartenenti a questi gruppi è possibile comunque osservare una *trend* generale comune, con EF relativi molto vicini all'unità e costanti nella parte più antica del *record*, che vanno poi a diminuire nell'epoca più recente. A partire dall'anno 1000 a.C. circa Co, Ni, Cr, Pb, V, Cu, Zn e U diminuiscono in maniera significativa; Bi e REE diminuiscono invece leggermente tra il 2000 a.C. e il 1000 a.C. ma continuano a decrescere in maniera significativa tra il 1000 a.C. e il 1000 d.C.; lo Sn scende in maniera netta

nel 2000 a.C. e poi continua a fluttuare tra 0.4 e 0.8; infine il Fe diminuisce in maniera netta solo poco prima dell'anno zero.

Alcuni elementi si distinguono anche per variazioni specifiche del rapporto considerato nel periodo successivo al 1000 a.C.: Fe e Cr presentano valori sempre relativamente elevati, e quindi EF relativi prossimi a 1 (mai inferiori a 0.75 circa), gli altri elementi invece sono caratterizzati da una riduzione del rapporto fino a 0.5-0.6. Il Co si differenzia inoltre rispetto agli altri elementi di questo gruppo per una crescita del rapporto da 0.7 a 1 circa attorno al 400 d.C. con una ridiscesa successiva fino a raggiungere un minimo nel 1000 d.C., mentre per tutti gli altri elementi il rapporto non torna mai a 1 dopo il 1000 a.C.. Per quanto riguarda i campioni più recenti del *record*, è interessante notare come in generale l'EF relativo tenda a crescere dopo il 1000 a.C. per tutti gli elementi (a parte lo Sn), ma per alcuni (Ni, Pb e Cu) la crescita sia più significativa che per gli altri, con una variazione positiva rispetto al minimo raggiunto intorno all'anno 1000 d.C. anche superiore al 20% del rapporto iniziale.

Nel complesso, il comportamento osservato per gli elementi di questo gruppo potrebbe essere ricondotto ad un impoverimento progressivo della frazione silicatica esogena, potenzialmente dovuto alla maggiore lisciviazione delle tracce durante il trasporto del particolato attraverso il bacino idrografico o a differenti modalità di sedimentazione. Velocità di sedimentazione diverse, in particolare, potrebbero infatti aver favorito un incremento o una riduzione dei processi di adsorbimento dei metalli in tracce sul particolato in deposizione sul fondo del lago, con un conseguente aumento e riduzione delle concentrazioni rispettivamente prima e dopo il 1000 a.C.. Il fatto che ancora una volta l'interfaccia di tali cambiamenti sia rappresentata dalla data di presunto inizio dell'occupazione della regione da parte delle prime popolazioni Maya sembra supportare l'ipotesi di un impatto significativo dell'uomo sull'ambiente.

E' probabile che anche l'incremento delle concentrazioni nella parte più recente del *record* per alcuni metalli dipenda da eventuali processi antropici e, in particolare, da una loro cessazione.

Tra tutti gli analiti, quelli interessati dall'incremento più rappresentativo sono Ni, Cu e Pb ma, nonostante la crescita significativa, i valori di EF

relativo anche per questi metalli non superano mai l'unità. Osservando più nel dettaglio il *trend* di variazione degli EF relativi (Figura 62) è possibile notare come questi presentino una crescita sensibile tra 1100 d.C. e 1300 d.C. circa, con valori che scendono intorno al 1500 d.C. per poi salire nuovamente negli ultimi 2-3 campioni del *record*. Le date dell'aumento iniziale potrebbero sovrapporsi alle date accertate di inizio di lavorazione di manufatti metallici nei centri di rifusione nelle *Lowlands* (1150-1250 d.C. circa), ma la presenza di un *trend* di crescita per la maggior parte degli analiti e di valori di EF relativo sempre inferiori a 1 in questo

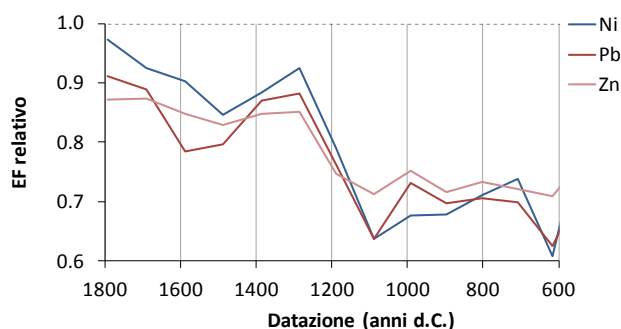


Figura 62_Zoom dell'andamento temporale degli EF relativi di Ni, Cu e Pb nella parte più recente del record.

periodo sembra escludere l'ipotesi che tali aumenti (Cu e Pb in particolare) possano essere ricondotti ad attività metallurgiche e a un'influenza antropica attiva. Il fatto che tale crescita segua il crollo demografico nella regione delle *Lowlands*, descritto da Binford (1987) tra 900 e 1000 d.C., sembra piuttosto indicare la fine di un'eventuale interferenza antropica, causa della riduzione dei valori di EF relativo dopo il 1000 a.C., e il parziale ritorno ad una condizione naturale.

Dalla bassa risoluzione temporale dei dati e tenendo conto dell'incertezza della datazione non è comunque possibile in questa fase dell'elaborazione sostenere ipotesi più accurate. In particolare, non si può escludere l'eventualità che le variazioni osservate siano almeno in parte dovute a cambiamenti nelle dinamiche di trasporto dei materiali erosi fino al lago, che a loro volta possono essere un effetto più o meno indiretto delle attività umane nella regione. In questo senso, una valutazione più attendibile dei dati deve tenere conto del tasso di sedimentazione e della densità/contenuto d'acqua del sedimento, come discusso nella sezione successiva (3.3.4).

Elementi associati alle frazioni carbonatica ed organica

Un comportamento particolare rispetto agli elementi discussi finora può essere osservato per quelli che, sulla base delle ipotesi formulate nella sezione 3.3.2, si possono considerare traccianti delle frazioni non silicatiche del sedimento, ovvero Mo, Sr e Mn. Per il Mo è possibile osservare un arricchimento medio, con EF normalizzati vicini o superiori a 2.5 prima del 2000 a.C. e successivamente al 1000 d.C., ovvero nei campioni più ricchi di argille o nei fanghi organici, e una deplezione nella parte del *record* corrispondente alla *Maya Clay* (Figura 63A), povera in materia organica. Un andamento ugualmente caratteristico può essere osservato per lo Sr (e il Mn), con picchi di EF normalizzato superiori a 2.5-3 tra 2000 a.C. e 1000 a.C. e intorno al 1000 d.C., cioè negli strati di sedimento più ricchi in carbonati, mentre i valori risultano vicini ad uno nelle sezioni del *record* dove la concentrazione di carbonati risulta minore in percentuale, ovvero nella parte più antica del *record* ed intorno all'anno zero (Figura 63C).

Tanto Mo quanto Sr e Mn, pertanto, sono caratterizzati da variazioni nel tempo degli EF che dipendono fortemente dalla rappresentatività del materiale *standard* utilizzato nel loro calcolo rispetto alla composizione effettiva del sedimento nei vari periodi del *record* studiato.

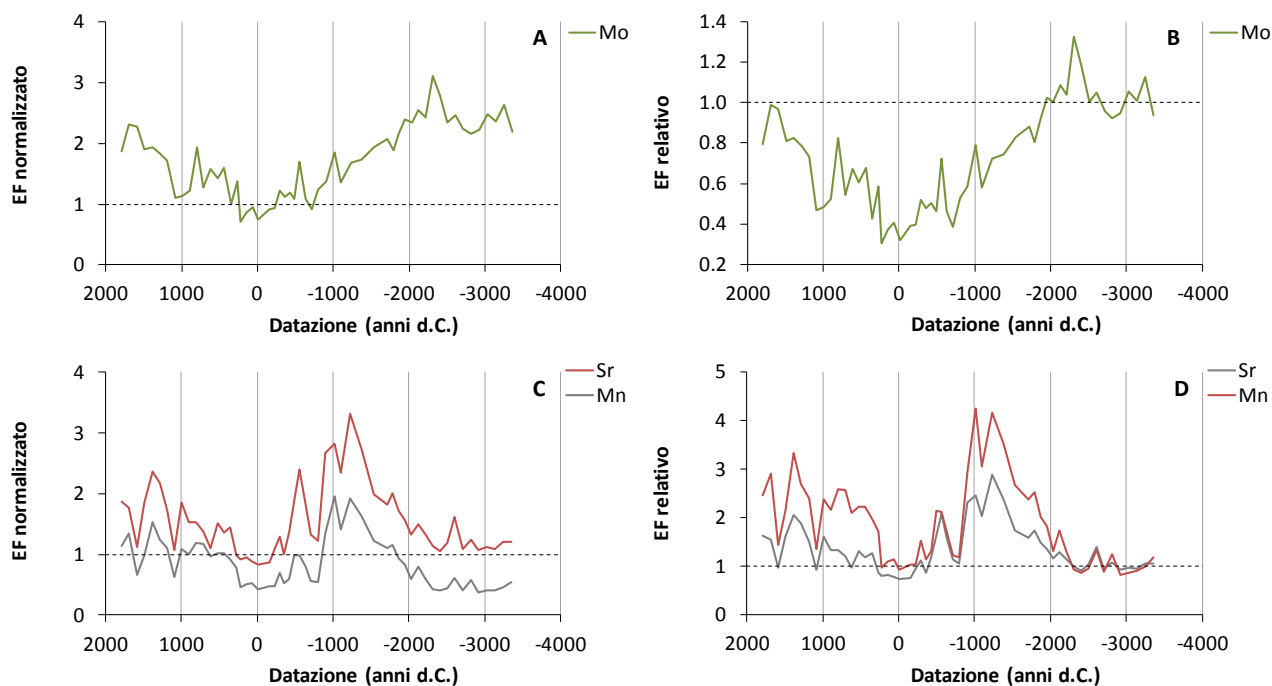


Figura 63_Andamento temporale degli EF normalizzati e relativi degli elementi prevalentemente associati alle frazioni organica e carbonatica del sedimento.

Anomalie di As e Hg: possibili tracce di eventi vulcanici

Come precedentemente osservato per le concentrazioni (paragrafo 3.3.2), As e Hg presentano un comportamento peculiare caratterizzato da un andamento sostanzialmente stabile nel *record* da cui si discostano alcune anomalie molto marcate. Nel dettaglio, per il Hg un picco di arricchimento si colloca all'incirca tra il 150 a.C. e il 350 a.C., mentre per l'As si individuano due picchi, il primo tra il 500 a.C. e il 600 a.C., e il secondo intorno al 600 d.C.. Sulla base degli EF normalizzati, questi due elementi presentano un leggero arricchimento medio nel *record* studiato (2.5 per l'As e 1.8 per l'Hg), rispetto al quale le anomalie sono significative: raggiungendo valori di circa 3.5 per Hg e 4.5 per As, corrispondono a repentini arricchimenti relativi intorno al 100% per entrambi (raddoppio di EF relativo, Figura 64B). Basandosi sugli EF, si conferma quindi l'ipotesi che i picchi di concentrazione osservati per questi elementi siano effettivamente rappresentativi di anomalie nei loro processi geochimici altrimenti stabili nel *record* sedimentario studiato.

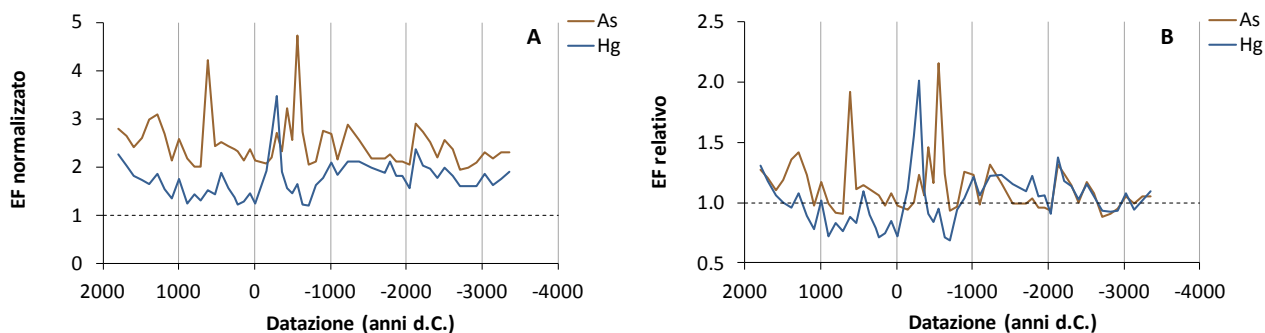


Figura 64_Andamento temporale degli EF normalizzati e relativi di As e Hg.

Una possibile origine naturale di tali fenomeni puntuali può essere trovata nella deposizione di ceneri vulcaniche. As e Hg sono infatti elementi volatili spesso significativamente arricchiti nelle emissioni vulcaniche, in particolare nella frazione più fine ($<3 \mu\text{m}$) e quindi soggetta a trasporto atmosferico a lungo raggio (Espindola & al., 2000). Su base geografica, le *Lowlands* del Guatemala sono una regione potenzialmente esposta a diverse sorgenti di questo tipo, appartenenti a tre gruppi principali (Figura 65):

- 1) l'arco vulcanico centroamericano nella sua zona centrale, che comprende numerosi complessi vulcanici al margine pacifico del Guatemala;
- 2) El Chichon, complesso vulcanico nel Messico meridionale;
- 3) un gruppo di sistemi vulcanici che si sviluppa dall'arco centroamericano verso l'interno del continente tra Honduras, El Salvador e Nicaragua.

Tra i vulcani guatemaltechi dell'arco centramericano, l'Acatenango ha prodotto $1/2$ eventi eruttivi datati 260 ± 275 e 370 ± 200 a.C., compatibili con il picco di Hg, mentre il Fuego ha prodotto un evento datato 570 ± 75 d.C., compatibile con il primo picco dell'As. Poiché entrambe queste sorgenti sono considerate potenzialmente consistenti con la mineralogia del tefra vulcanico rinvenuto in una riserva d'acqua artificiale nella città Maya di Tikal da Tankersley et al. (2011), è verosimile che le ceneri prodotte in questi eventi eruttivi possano aver raggiunto il lago Petén Itzá, e siano quindi causa dell'arricchimento localizzato di Hg e As nel *record* sedimentario.

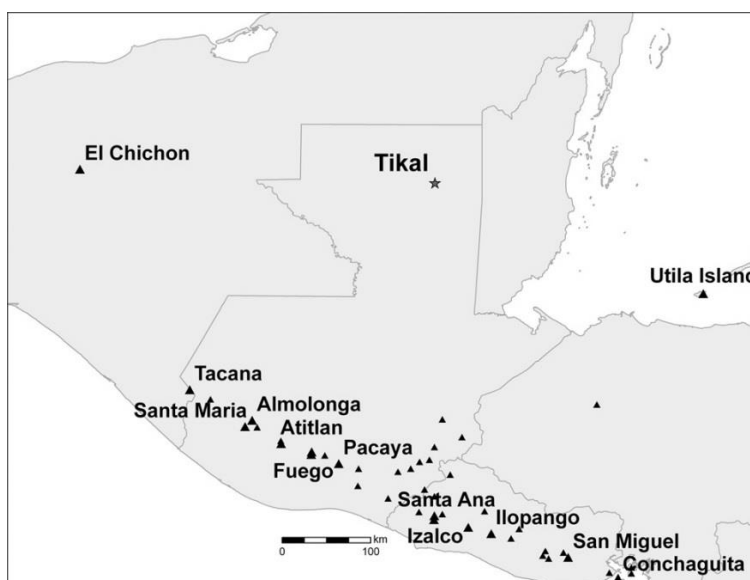


Figura 65_ Posizione dei principali complessi vulcanici della regione rispetto al centro Maya classico di Tikal, a pochi chilometri dalle sponde del lago Petén Itzá (Tankersley & al., 2011).

Il complesso di El Chichon a sua volta ha dato luogo ad almeno 11 eventi eruttivi intensi documentati negli ultimi 8000 anni, tra cui alcuni compatibili con tutti picchi di Hg e As osservati nel *record* studiato: 625-880 d.C. e 505-630 d.C. (compatibili con il primo picco dell'As); 540-145 a.C. (compatibili con il picco del Hg) e 700-420 a.C. (compatibile con il secondo picco dell'As). Nell'eruzione più recente di El Chichon (1982) è stata documentata una significativa deposizione di ceneri vulcaniche proprio nella regione di Tikal (Tankersley & al., 2011), ed analisi chimiche del particolato del pennacchio emesso hanno mostrato un significativo arricchimento di Hg e As (concentrazioni oltre 3 ordini di grandezza superiori a quelle di una cenere vulcanica *standard*) (Kotra & al., 1983). Le eruzioni documentate nel corso dell'olocene sono state eventi analoghi,

principalmente esplosivi (Espindola & al., 2000), e questo conferma El Chichon come un altro candidato molto probabile per l'origine dei picchi di As e Hg osservati. Il primo degli eventi considerati (625-880 d.C.), che è anche la più intensa eruzione pliniana (esplosiva) documentata nel complesso vulcanico di El Chichon, si sovrappone al periodo del collasso demografico e, insieme al secondo evento (540-145 a.C.), corrisponde anche al documentato utilizzo di ceneri vulcaniche nell'artigianato Maya (Espindola & al., 2000; Tankersley & al., 2011). Quest'ultima corrispondenza è particolarmente interessante se si considera che, tanto la provenienza delle ceneri vulcaniche utilizzate come additivi nella produzione di ceramiche nel periodo preclassico e classico nelle *Lowlands*, quanto le cause del collasso al termine del periodo classico, rimangono questioni ad oggi aperte. Per quanto riguarda il primo punto, le teorie oggi proposte sono fondamentalmente due: le ceneri, utilizzate per migliorare le proprietà meccaniche dei manufatti ceramici ma verosimilmente aventi anche implicazioni religiose, venivano importate nelle *Lowlands* dalle *Highlands*, seguendo le stesse rotte commerciali dell'ossidiana attraverso il Petén centrale. In alternativa, le ceneri potevano essere trasportate dal vento e depositate direttamente nelle *Lowlands*, dove venivano raccolte e utilizzate prima che il materiale vetroso si trasformasse in smectite per azione dei suoli alcalini della regione (Tankersley & al., 2011). Per quanto riguarda le cause della grave crisi che segnò la fine del periodo classico, tra le varie ipotesi non si esclude in genere quella di una catastrofe naturale, come per l'appunto una distruttiva eruzione vulcanica, che sommandosi ad eventuali condizioni pregresse di instabilità politica e/o ambientale potrebbe aver portato alla fine dell'età dell'oro della civiltà Maya (Espindola & al., 2000).

I complessi vulcanici del Nicaragua occidentale sono invece più lontani dalla regione del lago Petén Itzá. L'unica eruzione pliniana significativa è documentata intorno al 120±120 d.C. nel complesso del Chiltepe (vulcano Apoyeque) (Kutterolf & al., 2007), quindi non è cronologicamente compatibile con i picchi osservati di As e Hg. Tra le regioni dell'Honduras e di El Salvador, l'unica rilevante eruzione esplosiva documentata, del vulcano Ilopango (eruzione di Tierra Blanca Joven, TBJ) (Dull & al., 2001; Tankersley & al., 2011), risale ad un periodo compreso approssimativamente tra il 400 e il 540 d.C. ed è quindi potenzialmente compatibile con il primo picco di As. Sebbene l'eruzione abbia prodotto all'epoca significativi impatti sull'ecosistema e sulle attività umane in una vasta regione intorno al vulcano, non vi sono però prove che le polveri abbiano potuto raggiungere le *Lowlands* e la regione del lago Petén Itzá (Dull & al., 2001). Inoltre, le analisi condotte sul TBJ tefra dell'Ilopango e su alcuni suoli datati nella stessa epoca nella città di Tikal, hanno evidenziato una composizione mineralogica e un rapporto Zr/Y significativamente differenti (Tankersley & al., 2011). Complessivamente, quindi, sembra che quest'ultimo gruppo di sistemi vulcanici non possa essere considerato come possibile origine delle anomalie di As e Hg osservate.

Nell'insieme, numerosi dati di letteratura tendono quindi a supportare la possibilità che i picchi di As e Hg osservati siano dovuti ad una deposizione di polveri vulcaniche provenienti dall'arco centroamericano o dal

complesso di El Chichon. Assumendo una stabilità delle caratteristiche chimiche dei materiali emessi dai singoli vulcani, l'indipendenza delle anomalie di As e Hg lascia intendere che il loro segnale sia influenzato da almeno due sorgenti diverse, ipotesi verosimile considerando il numero elevato di complessi vulcanici insistenti sulla regione. Non è inoltre da escludere che altre fluttuazioni, meno significative, della concentrazione di questi elementi possano derivare da fenomeni vulcanici. Su questa linea, Ford e Rose (1995) hanno infatti avanzato l'ipotesi che il territorio delle *Lowlands* sia stato in passato frequentemente e regolarmente interessato da eventi vulcanici, al punto da attribuire la stessa presenza della montmorillonite nei suoli e sedimenti della regione a processi di degradazione di tefra vulcanici (Tankersley & al., 2011).

Sebbene l'origine vulcanica sembri la più verosimile per spiegare le anomalie di As e Hg, è importante sottolineare che le concentrazioni di questi due elementi potrebbero essere anche influenzate da attività antropiche. L'As in particolare è stato un elemento spesso utilizzato dalle popolazioni Maya nella produzione di leghe metalliche, principalmente di Cu, per la realizzazione di manufatti nelle regioni adiacenti al Petén centrale e probabilmente anche nelle immediate vicinanze del lago Petén Itzá stesso. L'inizio del periodo di produzione di manufatti metallici nelle *Lowlands* è fatto risalire al periodo 1150-1250 d.C., e corrisponde quindi alla porzione più recente del *record* sedimentario. Non essendo questa parte del sedimento interessata da anomalie nella concentrazione di As e Hg appare comunque improbabile che gli eventuali impatti ambientali di queste attività siano risultati particolarmente significativi.

Elementi significativamente arricchiti

Come osservato precedentemente, un gruppo di elementi si distingue per i valori di EF particolarmente elevati, per alcuni anche superiori a 10 (Figura 60).

Tra questi, l'Sb è un elemento per il quale, contrariamente alla maggior parte degli altri, l'utilizzo della media crostale piuttosto che dell'argillite come matrice *standard* per il calcolo degli EF produce rilevanti differenze, anche se questi ultimi sono calcolati nella versione normalizzata. Questo elemento risulta infatti arricchito rispetto alla media crostale (EF normalizzato medio 3.8) ma impoverito rispetto allo *standard* argillitico (EF normalizzato medio 0.9, si veda Figura 60C,D). L'andamento degli EF relativi evidenzia comunque anche per l'Sb un *trend* analogo a quello riscontrato per i gruppi di elementi legati alla frazione silicatica del sedimento (Figura 66), con una repentina diminuzione intorno al 2000 a.C. a cui segue un leggero *trend* di diminuzione fino al termine recente del *record*.

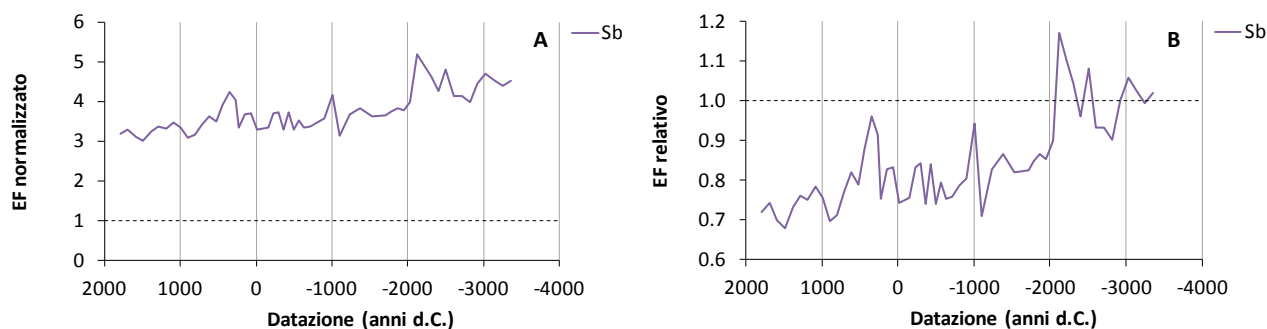


Figura 66_Andamento temporale degli EF normalizzati e relativi dell'Sb.

Al gruppo degli elementi arricchiti appartiene anche l'Au, che presenta un EF normalizzato medio pari a 4.5 (si veda Figura 60). Gli EF normalizzati e relativi per questo metallo mettono in evidenza un andamento piuttosto irregolare (Figura 67). Anche se molto basse, le concentrazioni determinate sono comunque analiticamente attendibili (superiori al LOD_{met} e con una precisione media del 2.7%, si veda la Tabella 11). La "rumorosità" del segnale non è quindi dovuta all'incertezza analitica, ma potrebbe invece riflettere una reale eterogeneità (limitata rappresentatività) dei campioni accentuata dalla sostanziale inerzia chimica del metallo: i pH basici che caratterizzano suoli e sedimenti della regione del Petén potrebbero infatti portare Au a distribuirsi non uniformemente nella matrice del sedimento, ma a concentrarsi potenzialmente in specifiche particelle. La difficoltà nel reperire in letteratura delle concentrazioni di Au in *standard* sedimentari di riferimento rende poco stimabile la reale portata degli EF ottenuti per questo metallo. Dati di letteratura raccolti dallo *U.S. Geological Survey* forniscono *range* di concentrazione dell'Au pari a 1.1 - 38 ng/g in calcari e 2.3 - 57 ng/g in argilliti, determinati in un numero molto limitato di campioni (20-30), che sono comunque compatibili con il *range* del *record* sedimentario studiato in questo lavoro (1.1 - 14.9 ng/g, si veda la Tabella 11) ed indicano pertanto una scarsa significatività dell'arricchimento medio riscontrato rispetto ai valori cristallini. L'unico picco osservato per l'Au (a cui corrisponde la concentrazione massima sopra riportata) è datato al 3000 a.C. e pertanto può essere fatto risalire solo ad un'anomalia naturale dei processi geochimici stabili che altrimenti caratterizzano questa parte più antica del *record*.

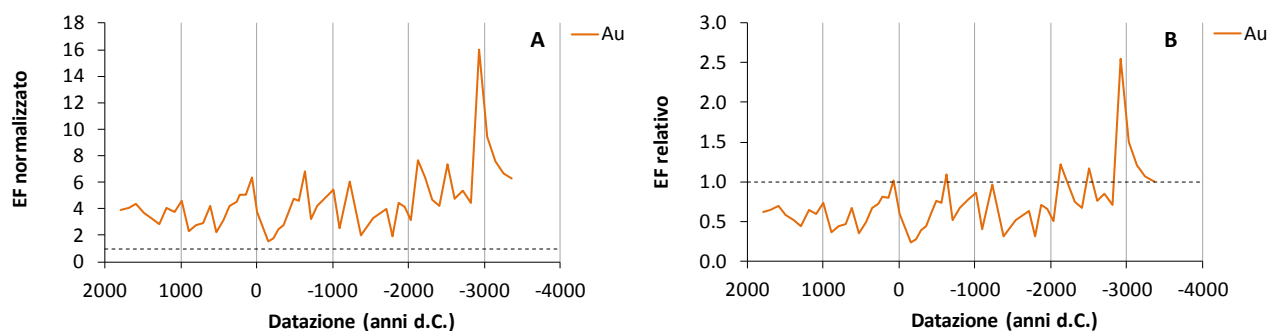


Figura 67_Andamento temporale degli EF normalizzati e relativi dell'Au.

È importante inoltre ricordare che l'Au è un elemento tipicamente associato al Hg, essendo quest'ultimo componente nei minerali del primo e generalmente utilizzato nei suoi processi di estrazione e lavorazione (formazione dell'amalgama) (Canuti & Crescenti, 2008). Il fatto che questi due elementi non presentino evidenti associazioni puntuali, in particolare in corrispondenza dell'anomalia di Hg, sembra confermare l'ipotesi che quest'ultimo sia poco influenzato da processi di origine antropica. Al contrario, al picco di Hg (EF relativo circa 2, Figura 64B) corrisponde esattamente il minimo della concentrazione di Au (EF relativo 0.2, Figura 67B), pertanto si conferma che se l'andamento dell'Au è dominato dai processi geologici locali, allora l'anomalia del Hg è dovuta ad un processo naturale puntuale e che lo riguarda in maniera specifica.

Ag e Cd, spesso considerati come indicatori di processi industriali o in generale di fonti di inquinamento antropico recente, presentano valori di EF normalizzati vicini a 10 nell'intero *record* studiato (Figura 68A). Anche in questo caso gli EF relativi (Figura 68B) confermano l'andamento già riscontrato per altri elementi, con una progressiva deplezione a partire dal 1000 a.C., un minimo di EF relativo intorno al 1000 d.C. (0.6 circa per entrambi) seguito da un parziale aumento delle concentrazioni nel periodo successivo, lasciando intendere che l'arricchimento sia naturale e costitutivo della matrice sedimentaria.

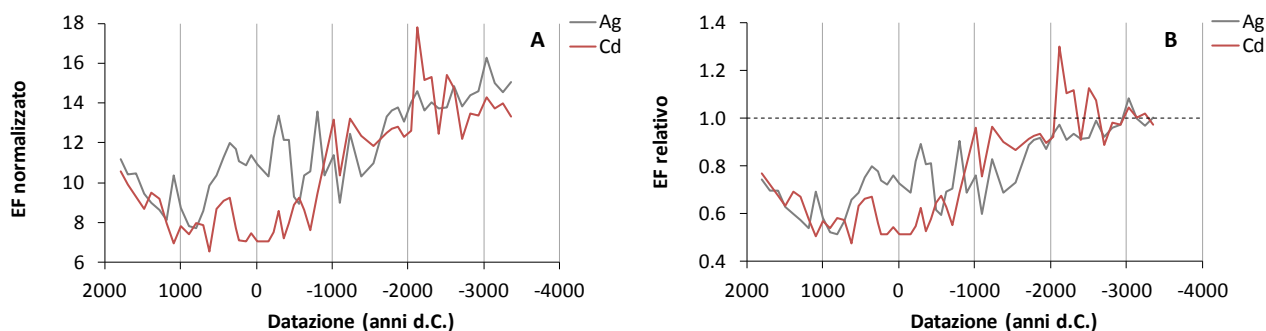


Figura 68_ Andamento temporale degli EF normalizzati e relativi di Ag e Cd.

Ir e Pt sono infine due elementi siderofili generalmente rarissimi nella crosta terrestre, ma arricchiti fino anche a 10000 volte in corpi celesti (Anders & Grevesse, 1989). Per questo motivo, in genere, arricchimenti di questi analiti non vengono tanto associati alle attività antropiche, ma piuttosto alla caduta di meteoriti o alla deposizione di polveri cosmogeniche. In questo studio, le concentrazioni rispettivamente quasi 400 e quasi 50 volte superiori a quelle medie crostali possono essere verosimilmente ricondotte alla vicinanza del cratere di Chicxulub ed alle caratteristiche geologiche della regione. Quello di Chicxulub è un antico cratere da impatto di circa 180 km di diametro localizzato lungo le coste settentrionali della penisola dello Yucatan (il margine dista circa 350 km dal lago Petén Itzá, Figura 69), risultato della collisione di un corpo celeste di almeno 12 km di diametro con la superficie terrestre. L'evento è ritenuto la principale causa della formazione di quello che viene definito limite K/T (cretaceo/terziario), un'unità stratigrafica osservabile in tutto il modo

formata da sedimenti ricchi in Ir, Pt e altri metalli rari, nonché dell'estinzione di massa che interessò la terra incirca 65.5 ± 0.3 milioni di anni fa (Schute & al., 2010). La vicinanza del lago in esame al sito dell'impatto e la geologia della parte centrale delle *Lowlands*, caratterizzata proprio da una transizione fra rocce carbonatiche mesozoiche (a sud-ovest) e terziarie (a nord-est), ovvero risalenti al limite K/T (Mueller A. , 2009), sembrano giustificare l'arricchimento di Ir e Pt osservato nei sedimenti analizzati, anche se non è stato possibile reperire in letteratura altri dati geochimici su sedimenti dello Yucatan a sostegno di questa ipotesi.



Figura 69_Mappa dello Yucatan, in evidenza posizione ed estensione del cratere di Chicxulub e del lago Petén Itzá.

Per quanto riguarda l'andamento temporale degli EF di Ir e Pt, la loro versione relativa (Figura 70B) evidenzia la stessa tendenza alla diminuzione già osservata nel periodo successivo al 1000 a.C., ma anche dei valori leggermente arricchiti nel periodo 3000 – 2000 a.C. rispetto ai più antichi campioni del *record* e la presenza di due periodi che riportano l'EF relativo vicino a 1 subito dopo l'anno zero e intorno al 1000 d.C..

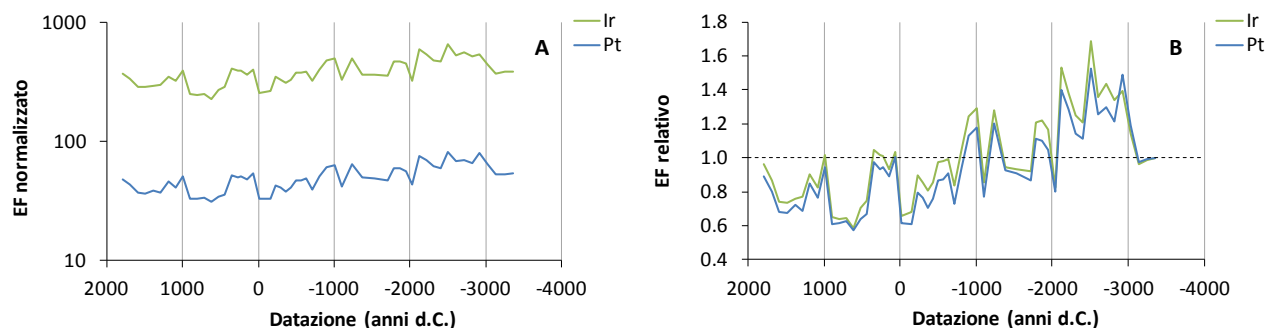


Figura 70_Andamento temporale degli EF normalizzati e relativi di Ir e Pt.

3.3.4 Flussi standardizzati

Definizione

Nello studio di un *record* sedimentario è importante considerare che le concentrazioni in massa degli analiti sono fortemente influenzate da altre due variabili: il tasso di sedimentazione (espresso come spessore di materiale sedimentato in cm/anno) e la densità del sedimento (che dipende dalla mineralogia e dal contenuto d'acqua).

Per tenere conto di queste due variabili è possibile trasformare le concentrazioni di un elemento in una grandezza denominata flusso (f), espresso in $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{anno})$ e calcolato secondo l'equazione:

$$f = c_{\text{secco}} \cdot ts \cdot d \quad (6)$$

dove c_{secco} è la concentrazione in massa dell'elemento nel sedimento secco (ad esempio in $\mu\text{g}/\text{g}$, determinata sperimentalmente); ts è il tasso di sedimentazione (in cm/anno); e d è la densità secca del sedimento (in g/cm^3), ovvero il rapporto tra la massa residua del sedimento dopo la liofilizzazione ed il volume di sedimento umido originario. Così calcolato, il flusso assume il significato di massa di un dato elemento apportata al corpo d'acqua per unità di superficie e di tempo.

Il tasso di sedimentazione ts è stato calcolato dal rapporto tra l'intervallo di profondità della carota a cui si colloca ciascun campione ed il corrispondente intervallo di datazione stimato utilizzando l'*age model* (si veda la sezione 2.1.1). Non essendo invece disponibile il volume iniziale del sedimento umido (non misurabile con precisione), la densità d è stata calcolata utilizzando la formula:

$$d = d_{\text{secco}} \cdot \frac{V_{\text{secco}}}{V_{\text{umido}}} \quad (7)$$

dove d_{secco} è la densità del sedimento secco (in g/cm^3), ovvero il rapporto tra la massa residua del sedimento dopo la liofilizzazione ed il volume della stessa V_{secco} (in cm^3), e V_{umido} è il volume corrispondente del sedimento umido prima della liofilizzazione. Per la densità del sedimento secco è stato assunto un valore costante pari a $2.5 \text{ g}/\text{cm}^3$, che è approssimativamente la densità media delle due principali componenti mineralogiche del sedimento: calcite ($2.71 \text{ g}/\text{cm}^3$) e montmorillonite ($2.35 \text{ g}/\text{cm}^3$) (Mueller A. D., 2009), ed equivale anche a quello stimato empiricamente da Rosenmeier et al. (2002) nel vicino lago Salpetén. Il rapporto tra i volumi è stato invece calcolato utilizzando l'equazione:

$$\frac{V_{\text{secco}}}{V_{\text{umido}}} = \left(\frac{w_{\text{secco}}}{d_{\text{secco}}} / \frac{w_{\text{umido}}}{d_{\text{umido}}} \right) \quad (8)$$

dove w_{secco} è il peso (in g) di sedimento secco ottenuto dalla liofilizzazione di un peso w_{umido} (in g) di sedimento umido, e d_{umido} è la densità in bulk del sedimento umido (in g/cm³). Mentre i pesi del sedimento secco erano disponibili in quanto misurati per tutti i campioni prima e dopo la liofilizzazione, d_{umido} è stata calcolata secondo la formula:

$$d_{umido} = d_{secco} \cdot \frac{w_{secco}}{w_{umido}} + d_{H_2O} \cdot \frac{w_{umido} - w_{secco}}{w_{umido}} \quad (9)$$

dove d_{H_2O} è la densità dell'acqua (1 g/cm³).

Questo modo di calcolare la densità d equivale di fatto all'equazione:

$$H_2O \% = 97.45 \cdot e^{-0.76 \cdot d} \quad (10)$$

dove $H_2O \%$ è la percentuale in peso di acqua nel sedimento umido. Tale formula è molto simile a quella riportata da Menounos (1997) nello studio di un *record* sedimentario di un lago montano in Colorado, e ancora oggi ampiamente utilizzata:

$$H_2O \% = 99.75 \cdot e^{-0.97 \cdot d} \quad (11)$$

Tuttavia, mentre quest'ultima è il risultato di una stima empirica, ottenuta dal confronto tra valori sperimentali e basata sulla caratterizzazione di sedimenti provenienti da un solo sito, la formula utilizzata nel presente studio costituisce un modello deterministico specificatamente adattabile a qualunque tipologia di sedimento, a patto di poterne stimare la composizione mineralogica.

Andamento temporale dei flussi standardizzati

Una volta determinati i valori di densità secca per tutti i campioni del *record* utilizzando l'equazione (7), l'andamento temporale dei flussi di ciascun elemento nel *record* sedimentario oggetto di questo studio è stato ricavato utilizzando l'equazione (6). I flussi sono stati quindi standardizzati sottraendovi la media e dividendo per la deviazione standard dell'intera serie storica, in modo da ottenere curve graficamente confrontabili per tutti gli elementi. In Figura 71 sono rappresentati gli andamenti dei flussi standardizzati così ottenuti.

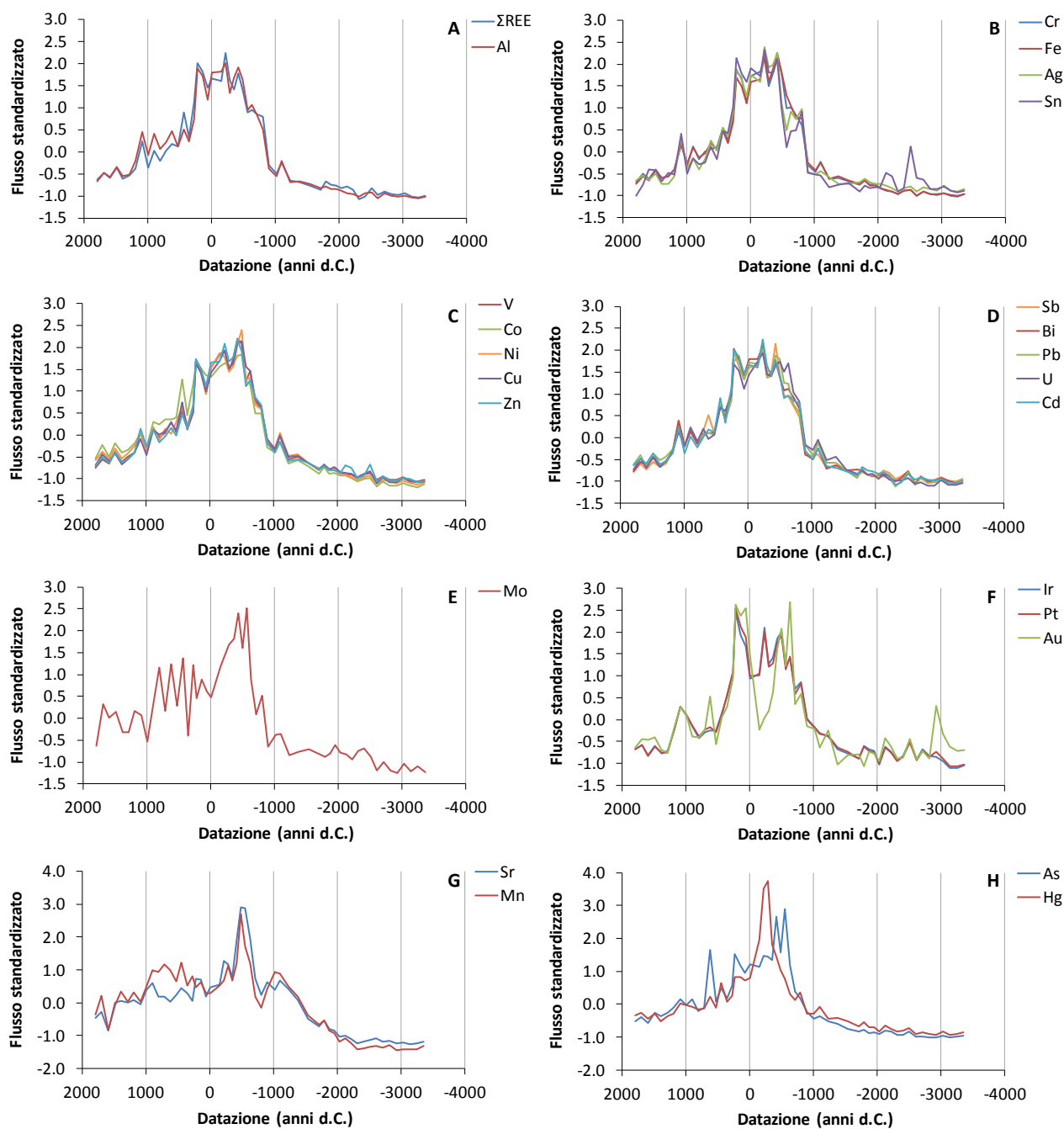


Figura 71_Andamento temporale dei flussi standardizzati di tutti gli elementi considerati.

I profili temporali dei flussi possono essere suddivisi in cinque periodi ben distinti, di seguito discussi individualmente.

Periodo I: 3300-2200 a.C. circa

La parte più antica del *record* è caratterizzata da valori di flusso molto bassi e stabili per quasi tutti gli elementi, conseguenza di un tasso di sedimentazione molto contenuto (Figura 71). Questo comportamento sottolinea come le concentrazioni elevate osservate in questo intervallo temporale del *record* siano da

ricondurre più a velocità di deposizione molto basse, e quindi di tempi più lunghi a disposizione dei metalli in tracce nella colonna d'acqua per venire adsorbiti sulla superficie del materiale in deposizione, piuttosto che ad un elevato apporto di solidi sospesi nel corpo d'acqua.

Costituiscono un'eccezione solo delle anomalie puntuali positive di Au e Sn, già riscontrate in precedenza (sezione 3.3.2) e verosimilmente riconducibili a processi specifici, non identificabili ma certamente naturali, associati a questi due elementi.

La stabilità generale dei flussi in questo periodo sembra in ogni caso mettere in evidenza un sistema ambientale in equilibrio, compatibile con l'assenza di evidenze della presenza antropica nel territorio (Mueller A. D., 2009).

Periodo II: 2200-900 a.C. circa

Tra 2200 e 900 a.C. i flussi di tutti gli elementi mostrano un graduale incremento, rimanendo comunque al di sotto della media globale per quasi tutti, mentre per Sr e Mn crescono più rapidamente fino a raggiungere valori sensibilmente superiori alla media nel 1000 a.C. (Figura 71).

Questa prima crescita generale della quantità di materiale sedimentato coincide con una marcata variazione delle tipologie di polline osservate da Mueller (2009) in un *record* sedimentario vicino, ugualmente proveniente dal bacino nord del lago (Figura 72).

I cambiamenti della vegetazione che derivano dalle osservazioni di Mueller implicano una netta riduzione dell'abbondanza relativa di specie tropicali in favore di specie temperate e erbacee, avvenuta tra il 2000 e il 1500 a.C. circa. Tale cambiamento si sovrappone parzialmente ad un picco di residui di carbone (*marker* di paleoincendi), osservato da Schüpbach et al. (2015) nel 1700 a.C. circa nello stesso *record* esaminato in questo studio. Questo massimo si presenta in un periodo precedente a qualsiasi evidenza di attività agricole nei dintorni del lago, ma apparentemente

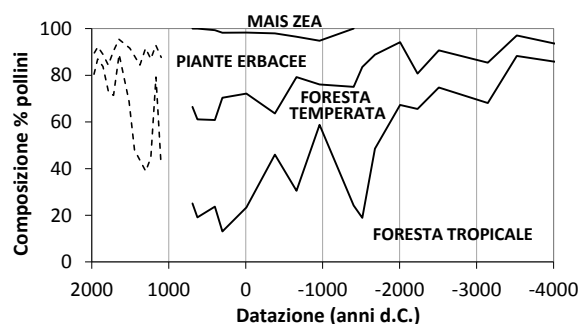


Figura 72_ Abbondanza percentuale di diversi tipi di pollini, riconducibili a specifiche tipologie di habitat, all'interno di un *record* sedimentario proveniente dal bacino nord del lago Petén Itzà (Mueller A. D., 2009). I dati mancanti per la sezione più recente, rappresentati come linee tratteggiate, sono stati tratti da uno studio condotto su di un altro *record* sedimentario proveniente dallo stesso lago sempre da Mueller (2009). I dati sono stati digitalizzati utilizzando l'applicazione online WebPlotDigitizer.

caratterizzato da un clima progressivamente più secco rispetto al millennio precedente (Mueller A. D., 2009). Una riduzione delle precipitazioni a partire dal 2000 a.C. circa potrebbe spiegare il passaggio da una vegetazione tipicamente tropicale a tipologie di foresta più rade, con conseguente minore stabilità fisica dei suoli, incremento dei fenomeni erosivi e pertanto dei flussi di elementi nel lago.

L'aumento più significativo dei flussi di Sr e Mn rispetto a tutti gli altri elementi (Figura 71G) è verosimilmente riconducibile al rapido aumento relativo della componente carbonatica del sedimento proprio tra 2000 e 900

a.C. (Figura 55B). L'aumento delle temperature e la riduzione delle precipitazioni ipotizzati da Mueller potrebbero quindi giustificare il particolare incremento dei flussi di questi due elementi come conseguenza di un cambiamento nel bilancio idrico del bacino, dell'abbassamento del livello del lago e quindi dell'incremento dei processi di autigenesi di minerali carbonatici, piuttosto che di un apporto di clasti carbonatici esogeni.

Un'eventualità di questo tipo non sembra confermata dall'andamento del rapporto isotopico dell'ossigeno ($\delta^{18}\text{O}$, misura del rapporto isotopico tra ^{18}O e ^{16}O) determinato da Curtis et al. (1998) e da Mueller (2009) in carbonato di calcio di origine biogenica nei sedimenti del lago (Figura 73), noto tracciante diretto di paleotemperature. In un bacino

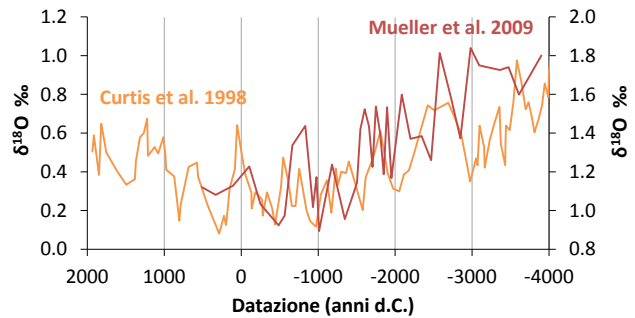


Figura 73_ Andamento temporale del $\delta^{18}\text{O}$ in un record sedimentario proveniente dal bacino sud (Curtis & et al., 1998) e di uno proveniente dal bacino nord del lago Petén Itzá (Mueller A. D., 2009). I dati sono stati digitalizzati utilizzando l'applicazione online WebPlotDigitizer.

fondamentalmente chiuso come quello del Petén Itzá tale indice dovrebbe rappresentare in maniera piuttosto fedele il rapporto E/P per lo specchio d'acqua, sottolineando eventuali cambiamenti climatici a livello più o meno locale (Curtis & et al., 1998). In questo caso specifico, però, non è possibile osservare variazioni particolarmente significative del contenuto di ^{18}O tra 2200 e 900 a.C., con il rapporto $\delta^{18}\text{O}$ che sale leggermente secondo entrambe le pubblicazioni dopo il 2500 a.C. per poi scendere nuovamente intorno al 1500 a.C. circa, rimanendo comunque sempre a livelli significativamente più bassi (quindi E/P minori) rispetto a quelli osservati nei campioni più antichi del record. Questo comportamento, in contrasto con le evidenze di un *trend* pan-Caraibico di incremento delle temperature e riduzione delle precipitazioni rispetto ai millenni precedenti a partire dal 2500 a.C. circa (Curtis, Brenner, & Hodell, 1999; Haug & al., 2001), sembra mettere in discussione l'affidabilità del *proxy* climatico nel caso specifico di un lago esteso e profondo quale il Petén Itzá, piuttosto che supportare l'effettiva persistenza di valori bassi del rapporto E/P nell'area del lago (Curtis & et al., 1998; Mueller A. D., 2009).

Le grandi dimensioni del bacino in esame rendono quindi problematico interpretare l'origine di questo primo aumento del flusso di elementi tra 2200 e 900 a.C., sia perché limitano l'affidabilità del $\delta^{18}\text{O}$, sia perché potrebbero nascondere eventuali tracce di polline di mais *Zea*, *marker* di attività agricole ma verosimilmente poco abbondante e disperso agli inizi della coltivazione (Wahl & al., 2006).

L'aumento dei processi di erosione nel bacino del lago in questo periodo è invece perfettamente compatibile con i risultati di uno studio condotto da Anselmetti et al. (2007) sui tassi di erosione dei suoli in prossimità del lago Salpetén, adiacente al Petén Itzá (Figura 74). Anche in questo studio è stato stimato un primo leggero aumento dei processi di erosione proprio tra il 2200 e il 900 a.C. circa. Il cambiamento avviene in questo caso

in corrispondenza della comparsa documentata di polline di mais *Zea* nel sedimento ma, nonostante questo, non può essere attribuito con certezza ad un disboscamento conseguenza di pratiche agricole, dato che i primi agricoltori potrebbero aver sfruttato gli spazi creati da incendi naturali prodotti dall'aumento delle temperature (Wahl & al., 2006).

Per quanto riguarda la vegetazione, è comunque da

notare una significativa ripresa della foresta tropicale riscontrata da Mueller (2009) tra il 1500 e il 1000 a.C. (Figura 72), non supportata da andamenti analoghi nei flussi elementari, né da altri dati di letteratura, e dunque di difficile interpretazione.

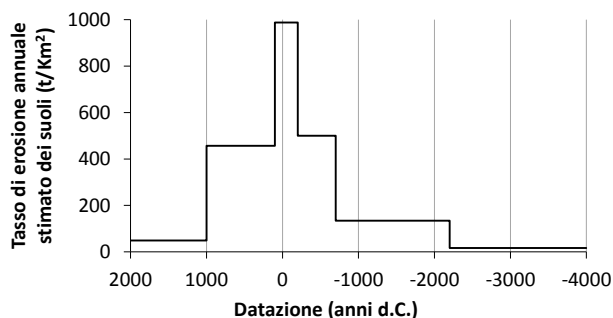


Figura 74_ Andamento del tasso di erosione annuale dei suoli nel bacino del lago Salpetén, stimato da Anselmetti et al. (2007).

Periodo III: 900 a.C.-200 d.C. circa

Questo è il periodo interessato dalla più grande variazione relativa nell'apporto di materiale sedimentario nel lago osservata nell'intero *record*. Tutti gli elementi associati alla componente silicatica esogena del sedimento presentano, a partire dal 900 a.C. circa, una crescita molto rapida del flusso annuale, con un incremento compreso fra 2 e 5 volte in poco più di 500 anni (Figura 71). Una volta raggiunto un massimo intorno al 400 a.C., i valori di flusso si mantengono sostanzialmente costanti fino al 200 d.C. circa. Tra gli elementi di questo gruppo, V, Ni, Cu, Zn, Fe e U tendono a presentare una leggera diminuzione tra 300 a.C. e 200 d.C., ma nel complesso mantengono comunque valori ben al di sopra della media globale (Figura 71C,D). Un andamento leggermente diverso può essere osservato per i PGE, ed in maniera particolare per l'Au, il cui flusso dopo aver raggiunto un massimo tra 600 e 500 a.C. scende fino a valori vicini alla media nel 200 a.C. circa, quindi risale nei 400 anni successivi (Figura 71F). Questo comportamento è comunque riconducibile all'estrema variabilità già osservata per le concentrazioni di questo elemento nel sedimento e discussa nelle sezioni 3.3.2 e 3.3.3.

Gli elementi non direttamente associabili alla frazione silicatica del sedimento, dopo aver raggiunto un massimo di flusso in corrispondenza del massimo di tasso di sedimentazione nel 300-400 a.C., diminuiscono rapidamente fino a tornare a valori simili a quelli osservati nel 900 a.C. circa (Sr e Mn) o leggermente maggiori (Mo, As e Hg), come si vede dalla Figura 71E,G,H.

Il notevole aumento in questo periodo del flusso di Al, e di tutti gli altri elementi associati alla componente silicatica esogena del sedimento, è nuovamente compatibile con la variazione dei processi erosivi dei suoli stimata da Anselmetti et al. (2007) (Figura 74). In questo caso però corrisponde anche ad un elevato incremento demografico documentato delle popolazioni Maya nella regione (Binford & al., 1987) (Figura 75), alla marcata presenza di polline di mais *Zea* nel sedimento, al nuovo ritiro della foresta tropicale in favore

della foresta temperata e soprattutto della vegetazione erbacea (Figura 72); e ad un nuovo picco di incendi (nel 700 a.C. circa) (Schüpbach & al., 2015). La concordanza di tutte queste tracce supporta fortemente un ruolo centrale delle attività antropiche come origine dei cambiamenti nella geochimica del *record* sedimentario. I cambiamenti riscontrati, infatti, a differenza del periodo precedente sono avvenuti in una condizione climatica caratterizzata da precipitazioni intense, in

controtendenza quindi con la variazione osservata nelle tipologie di polline nel sedimento. L'incremento delle precipitazioni viene messo in evidenza solo in minima parte dai valori del $\delta^{18}\text{O}$ secondo Curtis et al. e Mueller (Figura 73), i quali seppure con forti oscillazioni presentano dei valori di minimo intorno al 400 a.C.. Molto più chiaro è invece un altro studio condotto sul vicino lago Salpetén, che per le sue dimensioni ridotte è molto più sensibile del Petén Itzá ai cambiamenti climatici regionali (Rosenmeier & al., 2002). In quest'ultimo, la variazione del $\delta^{18}\text{O}$ ha messo in evidenza un netto *trend* decrescente tra 900 e 200 a.C. circa (Figura 76), ad indicare un incremento delle precipitazioni esattamente in corrispondenza dell'aumento dei processi di erosione osservati in questo lavoro di tesi.

In questo periodo, un ulteriore cambiamento delle condizioni climatiche potrebbe quindi aver verosimilmente estremizzato i processi di erosione dei suoli precedentemente innescati dal disboscamento antropico, incrementando quindi anche i flussi di materiale sedimentario nei laghi della regione.

Il ruolo delle popolazioni Maya appare in ogni caso preponderante se si tiene conto del fatto che, prima del 2500 a.C., anche se le condizioni climatiche erano caratterizzate da valori di E/P altrettanto bassi (Mueller A. D., 2009), i flussi degli elementi sono rimasti comunque estremamente ridotti, ad indicare una scarsa erosione dei suoli protetti dalla fitta foresta tropicale.

Per quanto riguarda gli elementi non strettamente associati alla percentuale di frazione silicatica esogena nel sedimento, la posizione dei valori massimi dei flussi in questa porzione del *record* appare piuttosto variabile, anche se l'andamento delle curve si presenta comunque fortemente influenzato dalla crescita del tasso di

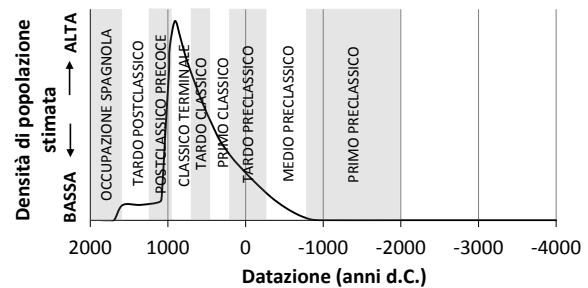


Figura 75_ Andamento della densità demografica nel Petén centrale nei vari periodi della civiltà Maya, stimata sulla base di evidenze archeologiche ed ambientali (Binford & et al., 1987). Curva digitalizzata tramite l'applicazione online WebPlotDigitizer.

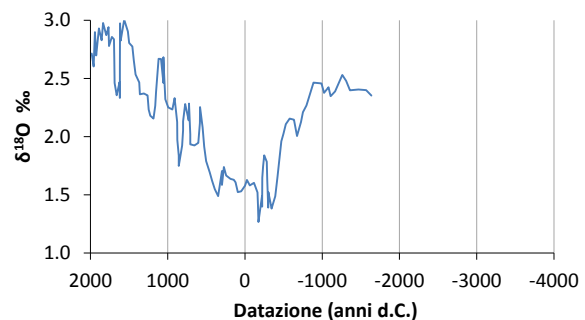


Figura 76_ Valori misurati di $\delta^{18}\text{O}$ in funzione dell'età del sedimento all'interno di un record sedimentario proveniente dal lago Salpetén (Rosenmeier & al., 2002). I dati sono stati digitalizzati utilizzando l'applicazione online WebPlotDigitizer.

sedimentazione, ad indicare come grandi quantità di tutte le frazioni mineralogiche principali del sedimento vengano depositate in questo periodo di forte erosione, inclusi quindi anche carbonati non autigenici.

Nel dettaglio, l'andamento del flusso di Mo sembra, tra questi elementi, quello più influenzato dalla variazione del tasso di sedimentazione, con un picco piuttosto ampio in un periodo del *record* (600-300 a.C. circa) non caratterizzato da un particolare incremento della concentrazione di questo elemento. In questo caso è ragionevole pensare che, almeno in una fase iniziale, l'aumento del tasso di erosione dei suoli abbia portato ad una maggiore disponibilità di nutrienti disciolti nel corpo d'acqua, con conseguente aumento di produttività primaria, e quindi della biomassa depositata sul fondale.

I massimi di flusso di As e Hg, che si presentano in momenti differenti (rispettivamente 600-500 a.C. e 300-200 a.C.), corrispondono ai picchi di arricchimento discussi nella sezione 3.3.3 e si confermano quindi non associati ai processi erosivi.

Per quanto riguarda Sr e Mn, invece, il massimo dei flussi intorno al 500 a.C. corrisponde ad un picco del TIC (Figura 53C), che considerate le condizioni climatiche teoricamente umide in questo periodo potrebbe dipendere da meccanismi di erosione e trasporto di clasti carbonatici più che da processi di autigenesi.

Periodo IV: 200-1100 d.C. circa

Questo periodo presenta importanti differenze nella variazione dei flussi tra gli analiti legati alla componente litica del sedimento e tutti gli altri elementi (Figura 71). Infatti, a fronte di forti variazioni dei valori di flusso standardizzati per il primo gruppo di analiti, per i secondi si osservano andamenti differenti, che vanno da variazioni relative più contenute secondo *trend* crescenti o decrescenti ad oscillazioni attorno ad un valore medio relativamente costante.

Nel dettaglio, tutti gli elementi associati principalmente alla frazione silicatica del sedimento presentano una netta riduzione del valore del flusso, che in circa 150 anni ritorna prossimo alla media dell'intero *record*. Dopo il 350 d.C. circa il comportamento dei flussi dei diversi elementi si differenzia, con l'Al e gli elementi del gruppo del Pt che oscillano in maniera irregolare attorno ad una media fino al 1100 d.C., mentre tutti gli altri manifestano un generale *trend* di diminuzione fino al 1000 d.C. circa, per poi risalire leggermente nel 1100 d.C..

Tra gli elementi non direttamente correlati con la componente silicatica, il flusso del Mo (Figura 71E) appare caratterizzato da una forte instabilità tra il 200 e 900 d.C., seguita da una diminuzione fino al 1000 d.C. ed un successivo aumento nel 1100 d.C. circa. Diversamente da tutti gli altri periodi, in questo Sr e Mn presentano un comportamento distinto (Figura 71G). Il flusso dello Sr nel sedimento tende infatti a mantenersi fondamentalmente costante, pur con alcune oscillazioni puntuali, mentre quello del Mn inizialmente cresce fino ad un massimo nel 700 d.C., per poi ridiscendere ai livelli dello Sr nel 1100 d.C.. Questa differenza di comportamento potrebbe essere ricondotta a variazioni nelle condizioni redox del corpo d'acqua, in cui un

ambiente particolarmente ossico potrebbe aver favorito la precipitazione preferenziale del Mn rispetto allo Sr (si veda la sezione 3.4).

As e Hg presentano entrambi una riduzione piuttosto regolare dei flussi fino a valori molto vicini alla media globale, con un unico puntuale incremento per As nel 600 d.C. circa, in corrispondenza dell'arricchimento precedentemente discusso in relazione ai possibili eventi vulcanici (sezione 3.3.3).

Anche in questo periodo si conferma la stretta associazione tra il livello di erosione dei suoli stimato da Anselmetti et al. (Figura 74) e i flussi dell'Al e di tutti gli altri elementi associati alla componente litica esogena del sedimento. È tuttavia interessante notare che in questo periodo la ricostruzione dei processi geochimici nella regione sembra in controtendenza con il *trend* demografico di crescita ulteriore e continua fino al 900-950 d.C., sostenuto dalla ricostruzione di Binford et al. (Figura 75) e dalle testimonianze archeologiche. Tra queste ultime vi sono in particolare la presenza di steli datate fino almeno all'800 d.C. a Tikal (Martin & Grube, 2000) e una continuità nella produzione di ceramiche almeno fino al 900 d.C. a Tikal e al 1700 d.C. a Tayasal (Chase & Chase, 1983).

Un'ulteriore prova indiretta dell'effettiva persistenza di attività umane nel territorio viene fornita ancora una volta dall'analisi pollinica condotta da Mueller nei sedimenti del lago (Figura 72). Quest'ultima, infatti, mette in evidenza la scarsità di specie tropicali ed un ulteriore aumento delle piante erbacee tra il 200 e 800 d.C. circa, ad indicare la persistenza in questo periodo di disturbi antropici in assenza di cambiamenti climatici significativi (stando a Rosenmeier et al. (2002) le precipitazioni diminuiscono solo leggermente, almeno fino al 500-600 d.C., Figura 76).

Il fatto che nonostante la popolazione aumenti nella regione, avvicinandosi di fatto o addirittura superando, secondo alcuni, la capacità portante dell'ecosistema (Lentz & al., 2014), i processi di erosione e quindi i flussi di elementi nel sedimento del lago siano diminuiti in questo periodo, può essere spiegato da tre possibili cause:

- una gestione più consapevole e un'ingegnerizzazione dell'ambiente per rispondere alle esigenze di una popolazione sempre più numerosa, che possono aver comportato una riduzione relativa degli impatti ambientali;
- il completamento della rimozione dei suoli nelle zone più esposte all'erosione a seguito del disboscamento osservato a partire dal 900 a.C. circa, che potrebbe aver esposto orizzonti meno erodibili o il basamento roccioso, risultando in una riduzione dell'apporto di particolato esogeno nel lago;
- un ulteriore cambiamento climatico con riduzione delle precipitazioni, ipotizzabile dall'andamento del $\delta^{18}\text{O}$ nel lago Salpetén (Figura 76), che avrebbe comportato quindi una riduzione dei fenomeni di degradazione meteorica, erosione dei suoli e trasporto di materiale clastico nel lago.

Tenendo conto della presenza di suoli molto sottili e facilmente erodibili nelle pianure carsiche del Petén centrale (Anselmetti & al., 2007) e del fatto che, nonostante tecniche agroforestali e di ingegnerizzazione del

territorio all'avanguardia per il tempo, le popolazioni Maya nei dintorni di Tikal vivessero in una condizione di scarsa sostenibilità complessiva (Lentz & al., 2014), la prima ipotesi sembra molto meno probabile delle seconde due, sebbene non si possa escludere completamente un suo contributo (Beach & al., 2015).

Per quanto riguarda gli elementi non associati alla frazione litica esogena è particolarmente interessante notare come, nonostante sia le concentrazioni di Sr e Mn che il contenuto di carbonio inorganico crescano nella parte finale di questo periodo (800-1000 d.C.) (Figura 58), i flussi di questi elementi non aumentino in maniera particolarmente evidente (Figura 71G), verosimilmente a causa del diminuito apporto di clasti carbonatici esogeni. I flussi di Sr e Mn sembrano quindi ridotti se confrontati con i picchi di materiale sedimentato tra il 900 a.C. e il 200 d.C., ma sono in realtà effettivamente vicini a quelli osservati nel periodo di precipitazione di carbonati tra il 2000 e il 1000 a.C.. L'ipotesi di un'intensificazione dei processi di autigenesi di minerali carbonatici in questo periodo sembra essere supportata da un effettivo aumento del valore di $\delta^{18}\text{O}$, e quindi del rapporto E/P, nel *record* del lago Salpetén (Figura 76). Come già discusso in precedenza, la mancanza di conferme nel rapporto $\delta^{18}\text{O}$ determinato da Curtis et al. e da Mueller per il lago Petén Itzá (Figura 73), anche in questo caso non andrebbe considerata come una smentita.

La prova di un aumento delle temperature tra l'800 e il 1000 d.C. risulta particolarmente importante ai fini archeologici. Un periodo di siccità intensa e prolungata è infatti una delle principali teorie proposte per spiegare la grave crisi che interessò le popolazioni Maya delle pianure del Petén intorno all'anno 1000 d.C., in quanto potrebbe aver estremizzato l'insostenibilità ambientale degli insediamenti antropici già innescata dal disboscamento e dalle pratiche agricole. L'ipotesi di una coincidenza tra un cambiamento climatico ed il collasso demografico osservato attorno all'anno 1000 d.C., fine del periodo classico terminale, ha incontrato un consenso sempre crescente negli ultimi anni (Medina-Elizalde & Rohling, 2012; Kennet & al., 2012), in quanto giustificherebbe non solo la riduzione della popolazione su scala regionale, ma anche i flussi migratori in direzione delle coste del lago Petén Itzá osservati nel primo periodo post-classico (si veda la sezione 1.2.2). I risultati del presente lavoro sembrano confermare questo legame, e costituiscono quindi un'ulteriore prova di coerenza della teoria.

Periodo V: 1100-1800 d.C. circa

Nella porzione più recente del *record* sedimentario in esame i flussi dei diversi elementi associati principalmente alla componente litica esogena del sedimento continuano a presentare caratteristiche differenti rispetto a quelli degli elementi associati ad altre frazioni (Figura 71).

Tutti gli analiti appartenenti al primo gruppo presentano flussi caratterizzati da un *trend* complessivo decrescente dopo la leggera crescita osservata nel 1100 d.C., con una pendenza molto maggiore tra 1100 e 1400 d.C. circa e due leggere risalite rispettivamente nel 1500 e 1700 d.C. circa.

Sr e Mn presentano flussi standardizzati molto consistenti tra loro in questo periodo, con valori che rimangono relativamente costanti fino al 1500 d.C., scendono fino ad un minimo relativo nel 1600 d.C. circa,

in corrispondenza di un minimo del TIC (Figura 53C), risalgono un secolo dopo, e infine scendono nuovamente nel 1800 d.C. (Figura 71G).

As e Hg condividono un *trend* molto simile a quello degli elementi associati alla componente litica del sedimento, con una riduzione generale dei flussi alla quale si sovrappongono due picchi nel 1500 e 1700 d.C. circa.

L'andamento dei flussi di Mo è caratterizzato da una certa instabilità anche in questo periodo, con una minima crescita iniziale tra 1100 e 1200 d.C. seguita da una riduzione nel 1300 e 1400 d.C. e da due picchi piuttosto intensi ancora una volta nel 1500 e 1700 d.C. circa (Figura 71E).

L'andamento dei flussi di Al e degli altri elementi associati alla componente silicatica esogena appare, anche in quest'ultimo periodo, molto consistente con i risultati delle stime dei tassi di erosione effettuate da Anselmetti et al. (2007), con valori significativamente più bassi rispetto ai due periodi precedenti ma comunque maggiori rispetto ai livelli pre-Maya (Figura 74). Quest'ultima osservazione sembra smentire la possibilità di un completo recupero ambientale anche secoli dopo il termine dell'occupazione Maya della regione, indicando come l'impatto prodotto da questa civiltà sull'ecosistema non fosse ancora completamente riassorbito nel 1800 d.C..

È particolarmente interessante notare come, nonostante la popolazione nella regione del Petén centrale abbia iniziato a ridursi drasticamente tra il 900 e il 1000 d.C. (Binford & al., 1987), i flussi di Al diminuiscano definitivamente solo tra 1100 e 1200 d.C.. Questo ritardo lascia intendere una certa inerzia ambientale, sebbene non si possa escludere che i flussi migratori in direzione del lago dopo la caduta di Tikal (Chan Nieto & al., 2012) abbiano permesso di mantenere livelli demografici relativamente elevati nei dintorni del lago più a lungo di quanto osservato in media a livello regionale.

L'analisi pollinica dei sedimenti del lago Petén Itzá condotta da Mueller (2009) sembra supportare maggiormente l'eventualità di un'inerzia nel recupero dei suoli piuttosto che la persistenza demografica, sottolineando come i pollini associati a taxa tropicali, fortemente ridotti dall'agricoltura intensiva praticata dalle popolazioni Maya, tornino a livelli vicini a quelli pre-Maya già tra il 1100 e il 1200 d.C. (Figura 72), e indicando quindi l'assenza di perturbazioni antropiche significative già in questo periodo. L'abbondanza di pollini associati alla foresta tropicale diminuisce in realtà nuovamente, in maniera importante, nel 1300 d.C. circa. La coincidenza con un aumento percentuale dei pollini di foreste temperate ma non di quelli di piante erbacee, però, sembra escludere nuove attività di disboscamento per finalità agricole, e suggerisce invece fattori climatici quali parziali riduzione delle precipitazioni e aumento delle temperature.

Un confronto incrociato con i risultati dell'analisi del TIC effettuata in questo lavoro di tesi e i valori di $\delta^{18}\text{O}$ osservati da Rosenmeier et al. nei sedimenti del lago Salpetén (2002) ha permesso di mettere in evidenza la presenza di un picco di materiale carbonatico nel sedimento (Figura 53C), compatibile con un abbassamento del livello del lago in un periodo particolarmente caldo e secco, che tuttavia non è accompagnato da una

crescita del $\delta^{18}\text{O}$ (Figura 76). Come ipotizzato da Rosenmeier et al., quest'ultimo effetto potrebbe però essere dovuto alla rigenerazione della foresta tropicale, che alterando il *budget* idrologico del lago avrebbe potuto causare una riduzione dell'apporto di acqua attraverso i deflussi sia superficiali che sotterranei, mascherando l'incremento di $\delta^{18}\text{O}$ direttamente causato dalla riduzione delle precipitazioni. In definitiva, appare ragionevole che il cambiamento della vegetazione, corrispondente ad un picco di componente carbonatica, possa essere ricondotto ad un aumento delle temperature e a un clima più secco, piuttosto che a un impatto antropico.

Nel complesso, ciò che si osserva in questo periodo successivo al crollo demografico Maya, è pertanto un recupero ambientale piuttosto rapido e completo dal punto di vista della vegetazione, ma ritardato e solamente parziale quando si considerano i flussi di elementi e, di conseguenza, l'erosione e i processi geochimici in generale nel bacino.

3.4 TERRE RARE

3.4.1 Sintesi dei dati e profili di concentrazione

In Tabella 12 sono riportate le statistiche di base delle distribuzioni di concentrazione che caratterizzano individualmente gli elementi appartenenti al gruppo delle terre rare; per ciascun campione la somma delle loro concentrazioni corrisponde alla variabile precedentemente definita come ΣREE , i cui valori sono riportati in Tabella 11 e parzialmente discussi nel capitolo 3.3, e che vengono qui richiamati in Tabella 12 per facilitare la discussione. Tutti i valori in tabella fanno riferimento alla somma delle due frazioni di digestione (F+R).

Tabella 12_ Minimo, massimo e quartili delle distribuzioni di concentrazione delle terre rare nel record sedimentario analizzato, e precisione minima media e massima delle singole misure sperimentali espresse come RSD%.

	La $\mu\text{g/g}$	Ce $\mu\text{g/g}$	Pr $\mu\text{g/g}$	Nd $\mu\text{g/g}$	Sm $\mu\text{g/g}$	Eu $\mu\text{g/g}$	Gd $\mu\text{g/g}$	Tb $\mu\text{g/g}$
Minimo	11.5	22.9	2.65	10.2	1.98	0.48	1.98	0.28
25° percentile	14.5	27.8	3.41	13.2	2.59	0.59	2.55	0.38
Mediana	18.3	35.8	4.36	16.7	3.37	0.76	3.30	0.49
75° percentile	20.8	41.7	4.91	18.9	3.78	0.85	3.73	0.56
Massimo	27.0	53.9	6.40	24.5	4.79	1.10	4.76	0.72
RSD%_{min}	0.2	0.2	0.1	0.3	0.3	0.4	0.4	0.5
RSD%_{media}	1.6	1.7	1.6	1.7	1.9	2.1	2.0	2.2
RSD%_{max}	8.3	8.5	8.4	8.4	8.0	7.9	6.9	7.8

	Dy $\mu\text{g/g}$	Ho $\mu\text{g/g}$	Er $\mu\text{g/g}$	Tm $\mu\text{g/g}$	Yb $\mu\text{g/g}$	Lu $\mu\text{g/g}$	ΣREE $\mu\text{g/g}$
Minimo	1.62	0.32	0.96	0.14	0.92	0.14	56
25° percentile	2.16	0.43	1.31	0.19	1.28	0.19	70
Mediana	2.82	0.57	1.73	0.25	1.72	0.26	92
75° percentile	3.25	0.66	1.98	0.29	2.00	0.30	103
Massimo	4.24	0.86	2.60	0.38	2.69	0.41	133
RSD%_{min}	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.8	0.2
RSD%_{media}	2.1	2.2	2.1	2.5	2.5	2.7	0.8
RSD%_{max}	8.3	8.2	7.7	8.0	8.1	8.3	4.2

Il *range* di concentrazione della somma delle REE nel *record* considerato in questo studio, da 56 a 133 $\mu\text{g/g}$ con media di 89 $\mu\text{g/g}$, è consistente con quelli osservati in diversi altri laghi del mondo: lago Rhino (Cina), da 24 a 103 $\mu\text{g/g}$ con media di 56 $\mu\text{g/g}$ (Wen & al., 2014); lago Baikal (Russia), da 65 a 240 $\mu\text{g/g}$ con media di 144 $\mu\text{g/g}$ (Och & al., 2014); lago Acigöl (Turchia), da 9 a 99 $\mu\text{g/g}$ con media di 78 $\mu\text{g/g}$ (Budakoglu & al., 2015). Come accennato nella sezione 3.3.3 e qui evidenziato in Figura 77, la concentrazione media di ΣREE per il *record* in esame è inferiore a quella dei principali *standard* di riferimento litici (intorno al 50%, ed in particolare è il 57% del valore nel NASC). Per questo motivo il fattore di arricchimento non normalizzato della ΣREE indica una leggera deplezione di questa variabile sia rispetto all'*argillite standard* sia rispetto alla media crostale (si veda la A,C). La concentrazione media della ΣREE osservata è comunque compatibile con l'origine principalmente silicatica i questi elementi, abbinata all'effetto di diluizione delle componenti carbonatica e

organica nei sedimenti del lago Petén Itzá, come già ampiamente discusso. La maggior vicinanza dei valori sperimentali a quelli osservati da Wen e Budakoglu rispetto a quelli di Och conferma questa interpretazione in quanto i laghi Petén Itzá, Rhino e Acigöl condividono la stessa importanza dei processi di autigenesi dei carbonati (Wen & al., 2014). La buona correlazione (indice di Pearson: 0.71) tra la concentrazione della Σ REE e quella dell'Al nel *record* esaminato, porta gli EF normalizzati per quest'ultimo elemento ad avvicinarsi notevolmente agli *standard* di riferimento, ottenendo un valore medio non più depleto bensì unitario, come precedentemente evidenziato in Figura 60C,D (EF normalizzato medio nell'intero *record*) e Figura 61C (profilo temporale dell'EF normalizzato).

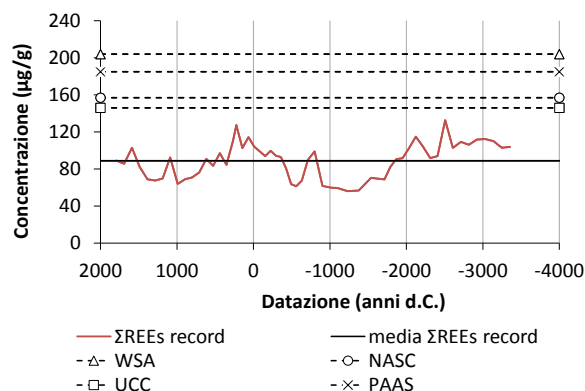


Figura 77_ Confronto tra il profilo di concentrazione nel solido della somma delle terre rare nel record considerato, e i corrispondenti valori nei più comuni materiali litici di riferimento: WSA, World Shale Average (Haskin & et al., 1966); NASC, North American Shale Composite (Gromet & al., 1984); UCC, Upper Continental Crust (Rudnick & Gao, 2014); PAAS, Paleo Archean Australian Shale (McLennan, 2001).

Come riportato nella sezione 3.3.2, e nella prima parte di questa, tutti gli elementi appartenenti al gruppo delle REE presentano un comportamento geochimico sostanzialmente simile, che giustifica l'utilizzo della loro semplice somma ai fini di un'interpretazione generale del loro andamento di concentrazione. Tuttavia, alcune sottili differenze tra le REE possono essere osservate in alcuni casi specifici, ed eventualmente isolate per ricavarne ulteriori informazioni utili a fini interpretativi. Nel caso del *record* esaminato in questo studio, la correlazione (Pearson) tra singole coppie di REE in generale è elevata, ma può comunque variare da un minimo di 0.9036 tra Ce e Lu, ed un massimo di 0.9997 tra Pr e Nd. Si evidenziano quindi potenziali difformità di comportamento, che gli andamenti delle concentrazioni standardizzate per queste due coppie di elementi ben evidenziano in Figura 78.

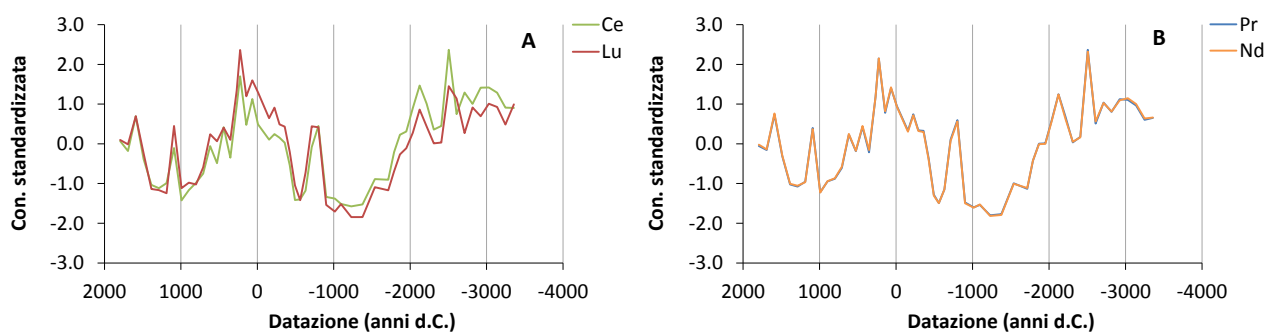


Figura 78_ Profili di concentrazione nel solido standardizzata per le coppie di REE meno correlate, Ce e Lu (A); e più correlate, Pr e Nd (B).

Dalle curve in Figura 78A appare chiaro come la relativamente ridotta correlazione (media) tra Ce e Lu sia principalmente imputabile ad un andamento diverso delle loro concentrazioni in due periodi ben specifici del *record*, tra il 3300 e il 2000 a.C. e tra il 500 a.C. e il 700 d.C. circa, cosa che lascia intendere la presenza di altrettanto specifici processi all'origine di tale differenza.

Diffomità di questo tipo nell'andamento di singoli elementi appartenenti al gruppo delle REE possono essere evidenziate calcolando in modo appropriato degli indici basati sui loro rapporti di concentrazione.

Di base, tutti gli elementi appartenenti a questo gruppo aderiscono alla cosiddetta Regola di Oddo-Harkins, secondo la quale gli elementi caratterizzati da un numero atomico pari risultano più stabili e, di conseguenza, più abbondanti in natura (Piper & Bau, 2013). Ne consegue che se le REE vengono ordinate secondo numero atomico crescente, la distribuzione della loro concentrazione assume la forma caratteristica di una curva a spina di pesce, come rappresentato in Figura 79A sovrapponendo le curve di tutti i campioni analizzati in questo studio. Rappresentando nello stesso modo gli EF normalizzati (relativi al NASC) è possibile appianare le differenze di concentrazione assoluta tra elementi (anche fino a un ordine di grandezza), ottenendo in questo modo una versione più leggibile delle curve nei singoli campioni, come rappresentato in Figura 79B.

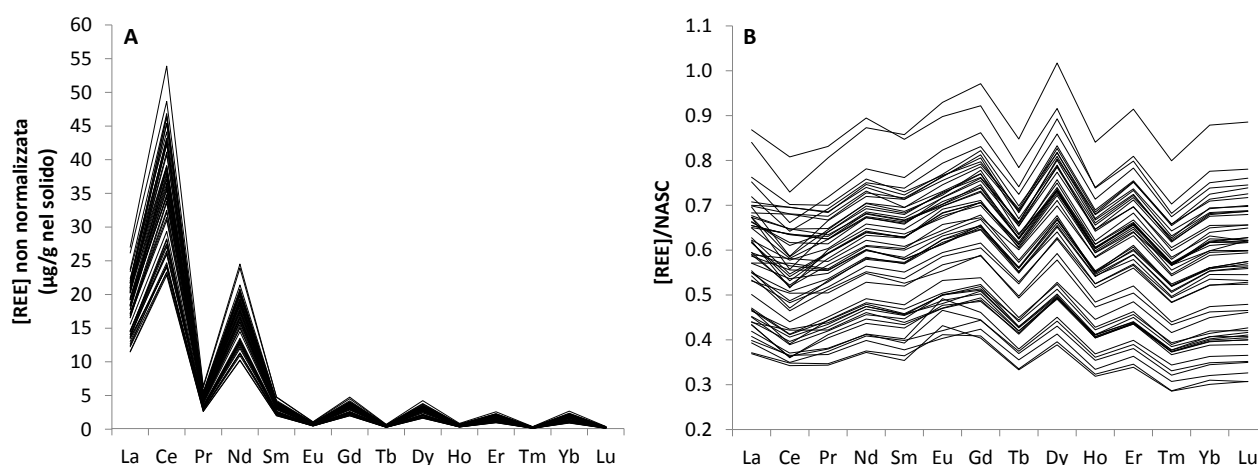


Figura 79_ Concentrazioni individuali delle REE in tutti i campioni analizzati in questo studio (A) e EF normalizzati rispetto al NASC (B); ogni curva rappresenta un campione.

L'andamento delle curve in Figura 79B consente di valutare i rapporti tra REE interni al singolo campione, e in particolare: 1) l'eventuale presenza di anomalie, ovvero di singoli elementi il cui valore normalizzato si discosta significativamente da quello degli elementi adiacenti; 2) l'eventuale presenza di un *trend* generale positivo o negativo in funzione del numero atomico.

Nel caso specifico del *record* sedimentario considerato in questo studio, osservando la Figura 79B è possibile confermare la presenza di un'anomalia di concentrazione negativa per Ce (responsabile della ridotta correlazione osservata in Figura 78A), e la leggera variabilità a seconda dei campioni delle abbondanze relative di terre rare leggere (LREE, elementi di sinistra) e terre rare pesanti (HREE, elementi di destra). Le

variazioni dell'anomalia del Ce e del rapporto LREE/HREE all'interno del *record* ed il loro contenuto informativo sono discusse in dettaglio nelle sezioni successive.

3.4.2 Anomalia del cerio

Le anomalie negative del Ce sono fenomeni spesso riscontrabili in matrici ambientali, in particolare nelle masse d'acqua e nei sedimenti, e sono dovute al fatto che questo elemento può presentare due stati di ossidazione (+3 e +4), mentre tutte le altre REE (ad eccezione dell'Eu⁶) ne presentano solo uno (+3). La solubilità dei minerali delle REE in acque naturali è principalmente controllata dalla stabilità dei loro complessi carbonatici, ed è generalmente molto bassa per tutti gli elementi di questo gruppo, tuttavia i complessi della forma ossidata del Ce sono sensibilmente meno solubili sia della sua forma ridotta che delle altre REE. Questa caratteristica può comportare effetti anomali sulla geochimica del Ce in ambiente, che dipendono dall'equilibrio tra condizioni redox e processi erosivi, nonché dall'eventuale differenza di stato redox tra un lago ed il suo bacino. Infatti, se nel bacino idrografico prevalgono condizioni ossidanti, la lisciviazione ridotta del Ce ne produce una deplezione della concentrazione nelle masse d'acqua che è tanto più marcata quanto minori sono i fenomeni erosivi (grandi dimensioni del bacino, media piovosità, e/o suoli stabili aumentano il tempo di deflusso superficiale), perché la componente disciolta del suo trasporto aumenta di rilevanza rispetto a quella clastica. Da queste condizioni può quindi derivare una diminuzione preferenziale del flusso di Ce in arrivo al lago rispetto alle altre REE, e di riflesso della sua concentrazione nel sedimento lacustre. Tuttavia, se lo stesso lago si trova in condizioni fortemente ossidanti, la precipitazione preferenziale del Ce in situ, favorita da rapporti E/P elevati, può portare ad un suo successivo arricchimento nel materiale sedimentario (ed ulteriore deplezione nella massa d'acqua). Il bilancio tra questi processi dipende da molti fattori, inclusa la dimensione del corpo d'acqua e il suo profilo redox in funzione della profondità, tuttavia nella maggior parte dei casi ciò che si osserva è una complessiva deplezione del Ce in ambienti ossidanti sia in fase acquosa (ad esempio interstiziale) che nel sedimento. L'anomalia negativa del Ce è pertanto considerata un *proxy* relativamente valido di condizioni redox ossidanti in ambiente sedimentario.

L'anomalia può essere espressa come Ce/Ce^* e quantificata calcolando il rapporto EF_{Ce}/EF_{Ce^*} , che utilizza i fattori di arricchimento rispetto al NASC non normalizzati (equazione 12), dove EF_{Ce} è calcolato utilizzando la concentrazione effettiva del Ce, mentre EF_{Ce^*} è il valore atteso del fattore di arricchimento stimato come media pesata di quelli delle REE adiacenti (in ordine di numero atomico). Poiché la formula specifica utilizzata

⁶ L'Eu presenta stati di ossidazione +2 e +3 e può dare anomalie positive secondo effetti opposti a quelli del Ce. Tuttavia, data la concentrazione molto inferiore a quella del Ce, quest'ultimo è preferibile per ottenere elaborazioni più accurate. L'Eu non è stato quindi considerato in questo lavoro.

per pesare gli EF delle REE adiacenti non è standardizzata (Holser, 1997), in questo lavoro si è deciso di adottare la più diffusa in letteratura, nonché la più semplice, ovvero la seguente equazione:

$$Ce/Ce^* = EF_{Ce} / EF_{Ce^*} = \frac{2EF_{Ce}}{EF_{La} + EF_{Nd}} \quad (12)$$

Nel *record* sedimentario considerato, il rapporto del Ce presenta una media caratteristica di 0.93, ad indicare una generale leggera deplezione dell'elemento rispetto alle altre REE. Il profilo temporale di questa variabile, rappresentato in Figura 80A, mostra valori unitari e costanti nella parte più antica del *record*, fino al 2000 a.C. circa. Successivamente, il rapporto inizia a diminuire progressivamente fino a raggiungere un valore di 0.87 circa nel 550 a.C., rimanendo poi piuttosto stabile fino al 1200 d.C. circa. Questo periodo di anomalia negativa corrisponde alla diminuzione relativa della concentrazione di Ce rispetto al Lu osservata in Figura 78A, ma l'elaborazione adottata in questa fase consente di cogliere una maggiore estensione temporale del fenomeno. Nella parte più recente del *record*, il rapporto Ce/Ce* risale e tende ad avvicinarsi nuovamente all'unità, raggiungendo un massimo relativo di 0.95 nel 1800 d.C. circa. Intervalli di variazione con un'estensione simile sono stati osservati nel Lago Baikal (Och & al., 2014) e nei laghi della Riserva Naturale dello Jiuzhaigou (Wen & al., 2014).

Nel caso di questo lavoro, sembra improbabile che tale anomalia negativa del Ce derivi da una corrispondente impronta caratteristica nella roccia madre, che altrimenti la renderebbe costante nel tempo (a meno di sensibili cambiamenti nella struttura idrografica del bacino, comunque non documentati). È invece più verosimile che sia stata originata principalmente da uno spostamento dello stato redox delle acque verso condizioni più ossidanti, forse influenzato nella fase centrale dalle variazioni climatiche che hanno portato alla riduzione del rapporto E/P riscontrata da Rosenmeier et al. (2002) nel vicino lago Salpetén, ma

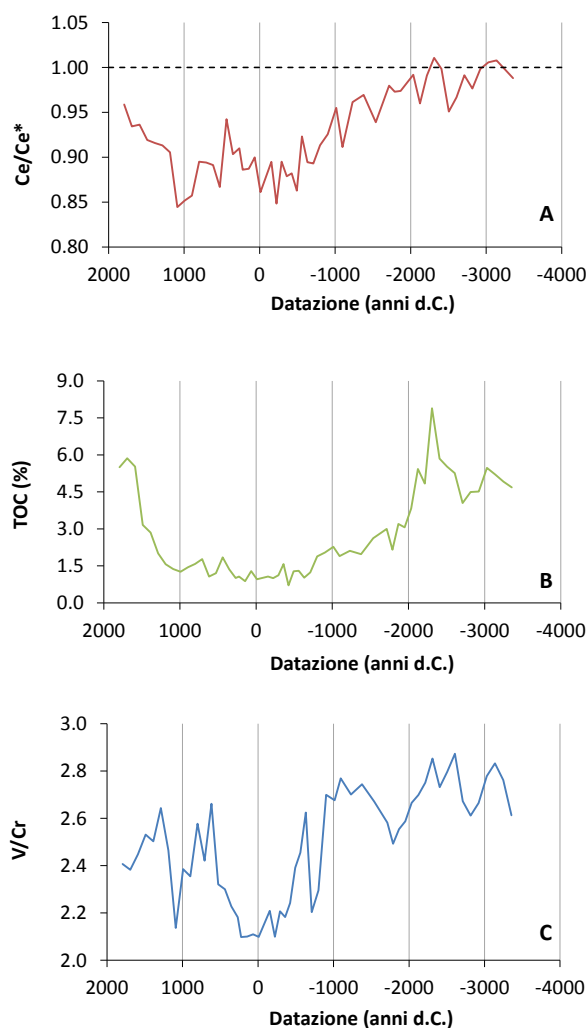


Figura 80_ Confronto tra i profili temporali dell'anomalia del Ce (A), del TOC (B) e del rapporto V/Cr (C).

principalmente determinato dalla diminuzione di produzione primaria testimoniata dal profilo del TOC (Figura 80B).

L'effettiva natura ossica del bacino del lago Petén Itzá dopo il 2000 a.C., ed in particolare tra il 1000 a.C. e il 1500 d.C. circa, può trovare un ulteriore riscontro nell'andamento del rapporto V/Cr all'interno del *record*. Il rapporto tra le concentrazioni di questi due elementi viene spesso adottato come indice alternativo dello stato redox dei corpi d'acqua, definendo che valori <2 indicano condizioni ossiche, tra 2 e 4 condizioni subossiche e >4 condizioni anossiche (Jones & Manning, 1994). Sulla base dei valori assunti da questo indice il lago Petén Itzá risulterebbe leggermente subossico nell'intero *record*, con condizioni più ossidanti nel periodo dal 1000 a.C. al 1200 d.C. circa (Figura 80C), andamento appunto compatibile sia con l'anomalia negativa del Ce (correlazione di Pearson tra V/Cr e Ce/Ce* 0.75) che con la produzione primaria (correlazione tra V/Cr e TOC 0.65).

3.4.3 Rapporto LREE/HREE

La solubilità naturale dei complessi delle REE, oltre a produrre anomalie del Ce in condizioni particolari, è anche leggermente diversa per ciascun elemento del gruppo a parità di stato di ossidazione. Ne risultano fenomeni di frazionamento delle specie che possono avere come effetto quello di incrementare, in maniera più o meno significativa, la concentrazione relativa delle LREE rispetto alle HREE nel corpo d'acqua e di conseguenza nella matrice sedimentaria. Le HREE formano infatti con i carbonati (ma anche con la materia organica) complessi più stabili in forma disciolta, e pertanto subiscono lisciviazione preferenziale durante la degradazione meteorica. Nelle acque lacustri invece, particolarmente se ossiche e dominate da precipitazione di carbonati, si mantengono più facilmente in forma disciolta e possono pertanto risultare deplete nella componente autigenica del sedimento.

Come per l'anomalia del Ce, anche in questo caso la valutazione di questo effetto di frazionamento non dispone di una procedura standardizzata. In linea generale vengono considerate LREE gli elementi dal La (numero atomico 57) al Sm (numero atomico 62); e HREE gli elementi dall'Er (numero atomico 68) al Lu (numero atomico 71). Sono quindi considerate terre rare medie (MREE) i restanti elementi dall'Eu (numero atomico 63) all'Ho (numero atomico 67). In alcune pubblicazioni il rapporto LREE/HREE viene semplicemente calcolato dividendo il fattore di arricchimento non normalizzato (rispetto al NASC) del La per quello del Lu, ma la maggior parte degli autori prende in considerazione un numero maggiore di elementi, per dare maggior robustezza al calcolo (Holser, 1997). In questo caso specifico si è deciso di calcolare il rapporto utilizzando il metodo più diffuso, ovvero basandosi sull'equazione:

$$LREE/HREE = \frac{4(EF_{La} + EF_{Pr} + EF_{Nd})}{3(EF_{Er} + EF_{Tm} + EF_{Yb} + EF_{Lu})} \quad (13)$$

è da notare che il Ce non viene utilizzato in quanto potrebbe alterare il rapporto per effetto della sua specifica anomalia.

Un ulteriore rapporto può essere calcolato per monitorare anche il comportamento delle MREE, utilizzando la seguente equazione:

$$MREE/MREE^* = \frac{7(EF_{Gd} + EF_{Tb} + EF_{Dy})}{3(EF_{La} + EF_{Pr} + EF_{Nd} + EF_{Er} + EF_{Tm} + EF_{Yb} + EF_{Lu})} \quad (14)$$

in cui sono esclusi il Ce e l'Eu per le stesse motivazioni di cui sopra.

In Figura 81 sono rappresentati i profili dei rapporti LREE/HREE e MREE/MREE* calcolati per il *record* sedimentario considerato in questo lavoro.

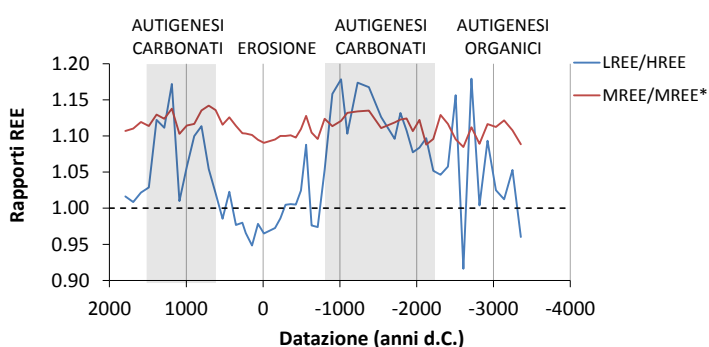


Figura 81_ Profilo dei rapporti LREE/HREE e MREE/MREE* nel record sedimentario studiato. I termini in alto fanno riferimento ai probabili processi di origine delle variazioni osservate.

L'andamento del rapporto LREE/HREE evidenzia un arricchimento modesto nelle terre rare leggere in periodi ben definiti: tra il 2200 e il 600 a.C. e tra il 600 e il 1500 d.C. circa. Le oscillazioni sono in controfase con quelle osservate per i fattori di arricchimento e per le concentrazioni delle REE (Figura 61C e Figura 57A). In particolare, arricchimenti relativi delle LREE si osservano in corrispondenza dei periodi di deplezione

della concentrazione delle REE in generale, a loro volta corrispondenti ai massimi del TIC (Figura 53C).

L'andamento del rapporto MREE/MREE* evidenzia un leggero arricchimento caratteristico delle terre rare medie (media 1.11), un comportamento molto simile a quello osservato in altri sedimenti lacustri (Lago Baikal, Och et al., 2014), con deboli oscillazioni in fase con quelle del rapporto LREE/HREE.

Poiché la deplezione delle HREE rispetto alla roccia madre può essere legata ad una lisciviazione preferenziale delle stesse durante processi di degradazione meteorica e/o alla loro maggiore solubilità nella formazione di complessi (sia carbonatici che organici), la presenza di periodi di massimo nel rapporto LREE/HREE può essere adottata come indice della presenza di processi endogeni più marcati. Ne consegue quindi una conferma dell'aumento di processi di erosione e degradazione meteorica a scapito dei processi endogeni nell'intervallo di tempo tra il 1000 a.C. e il 1000 d.C., già messa in evidenza dall'analisi dei flussi degli elementi in traccia (sezione 3.3.4). I valori leggermente elevati nel periodo dal 4000 al 2000 a.C. circa, caratterizzato da flussi più contenuti di materiale, potrebbero invece essere maggiormente associati all'effetto di complessazione e stabilizzazione in soluzione di HREE da parte dei leganti organici. Questa differenza caratteristica tra i

sedimenti corrispondenti a questi due intervalli di tempo, entrambi costituiti principalmente dalla frazione silicatica esogena (Curtis & et al., 1998), conferma la presenza di meccanismi ed origini diverse per i minerali argillosi: ricchi in materia organica e prodotto di un naturale e verosimilmente lento processo di deposizione tra il 4000 e il 2000 a.C.; poveri in materia organica e in LREE e prodotto di meccanismi di erosione antropogenici tra il 1000 a.C. e il 1000 d.C. (la cosiddetta *Maya Clay*).

3.4 ISOTOPI DEL PIOMBO

3.4.1 Sintesi dei dati

Come introdotto precedentemente (sezione 1.4.3), il Pb ha 4 isotopi stabili sostanzialmente liberi da interferenze spettrali e dunque determinabili accuratamente in ICP-MS, da cui possono essere calcolati 6 rapporti diversamente utili ai fini dell'analisi svolta in questo lavoro. Sulla base della letteratura, sia in campo ambientale e geochimico che più strettamente archeometrico, si è deciso di considerare i seguenti:

- $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: scelti perché i rapporti normalizzati rispetto a ^{204}Pb , unico isotopo stabile non radiogenico, sono quelli che presentano la maggiore variabilità potenziale tra le sorgenti (Komarek & al., 2008);
- $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$: scelto perché comunemente utilizzato in letteratura in virtù dell'abbondanza significativa di questi due isotopi, fatto che ne rende la determinazione analiticamente più semplice e precisa rispetto all'utilizzo del ^{204}Pb ; può comunque variare significativamente in funzione della sorgente (Farmer & al., 2000).

In Tabella 13, sono riportate le statistiche di base delle distribuzioni dei rapporti isotopici del Pb che caratterizzano l'intero *record* nel suo insieme, i risultati fanno riferimento ai valori osservati per la sola frazione R (digerito in acqua regia). Come per gli elementi in traccia e le REE, anche in questo caso la distribuzione non normale dei dati (si veda ad esempio la distribuzione del rapporto $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ in

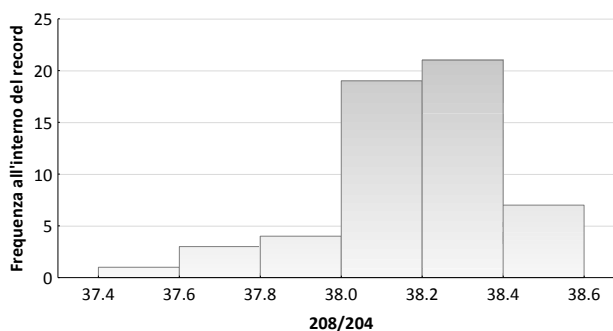


Figura 82_ Distribuzione non normale dei dati relativi al rapporto isotopico $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ all'interno del record sedimentario in esame.

Figura 82), ha portato alla scelta di sintetizzare i dati riportandone i quartili.

Tabella 13_ Minimo, massimo e quartili delle distribuzioni dei rapporti isotopici del Pb nel record sedimentario analizzato, e precisione minima media e massima delle singole misure sperimentali espresse come RSD%.

	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
Minimo	37.52	15.16	18.91	1.221
25° percentile	38.07	15.37	19.10	1.233
Mediana	38.20	15.44	19.16	1.238
75° percentile	38.32	15.51	19.24	1.241
Massimo	38.54	15.62	19.37	1.251
RSD%_{omin}	0.2	0.1	0.1	0.2
RSD%_{omedia}	2.1	1.4	2.2	2.0
RSD%_{omax}	5.0	4.9	6.1	6.3

3.4.2 Andamento temporale dei rapporti

L'andamento temporale dei rapporti isotopici del Pb nel *record* sedimentario esaminato è rappresentato in Figura 83.

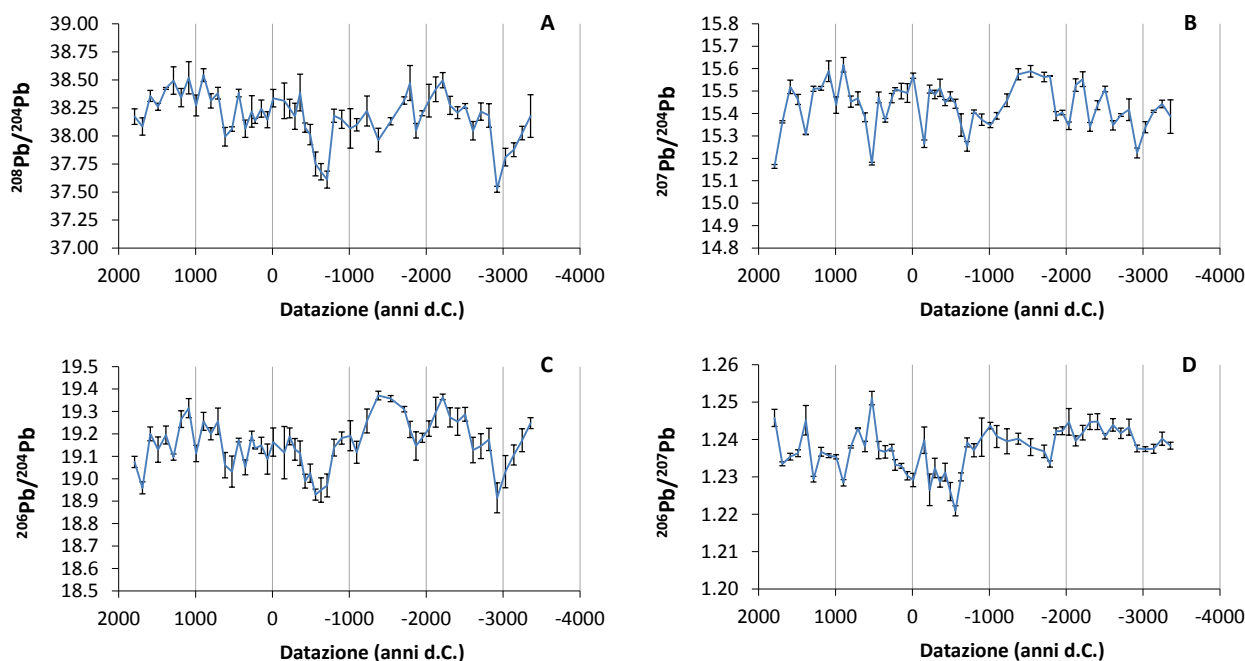


Figura 83_ Andamento temporale dei rapporti isotopici del Pb nel record sedimentario esaminato.

I rapporti $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ presentano andamenti molto consistenti tra loro (Figura 83A,C), con una forte riduzione tra il 3300 e il 2900 a.C. circa, fino a valori di minimo di 37.52 e 18.91 rispettivamente, per poi risalire rapidamente fino a 38.50 e 19.37 rispettivamente nel 2200 a.C. circa. Tra il 2000 e il 1000 a.C. gli andamenti di questi due rapporti si differenziano leggermente, con una diminuzione fino al 1800 a.C. circa ed una successiva risalita per entrambi, ma con valori che si mantengono elevati fino quasi al 1200 a.C. per $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e che invece scendono prima del 1500 a.C. per $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Dopo il 1100 a.C. i due rapporti tornano a variare in maniera molto simile, con una brusca diminuzione fino ad un minimo relativo rispettivamente di 37.61 e 18.93 tra il 700 e il 600 a.C. circa, una crescita molto rapida tra il 600 e il 300 a.C. circa seguita da valori piuttosto stabili fino ad una nuova contenuta diminuzione intorno al 500 d.C.. Attorno al 700 d.C. entrambi i rapporti tendono a ricrescere, con valori che rimangono piuttosto stabili vicino a 38.4 e 19.2 fino al 1200 d.C., quando tornano a diminuire gradualmente fino a 38.09 e 18.96 nel 1700 d.C. circa.

Il rapporto $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ si comporta nel complesso in maniera molto simile ai due rapporti precedenti, anche se con una maggiore variabilità puntuale tra i campioni (Figura 83B).

Il rapporto $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ presenta valori molto più stabili rispetto ai precedenti nella porzione più antica del *record* (Figura 83D), mantenendosi sempre molto vicino a 1.240 fino al 700 a.C. circa. Inizia quindi a variare con un *trend* di crescita piuttosto regolare fino al 700 d.C.. Tra il 700 e il 1000 d.C. il valore del rapporto

scende nuovamente fino a 1.230 circa, salvo poi risalire in maniera irregolare fino ad un massimo relativo di circa 1.245 negli 800 anni più recenti del *record*. In ogni caso, la presenza di una forte correlazione tra picchi puntuali nel rapporto $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e valori di minimo relativo nel rapporto $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ sembra mettere in evidenza una forte variabilità del contenuto di ^{207}Pb all'interno dei singoli campioni a partire dal 700 a.C. circa.

Complessivamente, l'andamento temporale dei rapporti isotopici del Pb non consente di estrarre informazioni particolarmente esplicite. I valori di massimo relativo tra il 2000 e il 1000 a.C. e intorno al 1000 d.C. per $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ corrispondono ai processi di autigenesi di carbonati (messi in evidenza dalle analisi di TIC e profilo di concentrazione di Sr, Figura 58, e dalla variazione del rapporto LREE/HREE all'interno del *record*, Figura 81); mentre i valori di minimo relativo osservati tra il 500 e il 700 a.C. corrispondono ad un periodo di forte incremento del tasso di erosione e quindi dell'apporto di componente litica esogena nel bacino (messo in evidenza dall'analisi dei flussi, sezione 3.3.4). Inoltre, il rapporto $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ presenta un netto cambiamento della dinamica tra la parte più antica del *record*, molto stabile fino al 700 a.C., e quella successiva, caratterizzata da variazioni più ampie, come riscontrato sostanzialmente in tutte le variabili esaminate in questo studio. L'andamento dei rapporti all'interno del *record* mostra quindi una certa associazione con la composizione generale del sedimento (Figura 55B).

Da un punto di vista teorico, i rapporti isotopici del piombo non dovrebbero essere significativamente alterati da processi chimico-fisici ambientali, bensì riflettere la specifica impronta dei minerali silicatici delle rocce ignee di origine (a sua volta derivante dalla composizione del mantello e legata ai processi tettonici). Tenendo conto anche della ridotta incertezza strumentale associata ai dati ottenuti rispetto all'ampiezza delle loro variazioni temporali all'interno del *record*, è quindi verosimile che le variazioni osservate siano effettivamente rappresentative di processi non di frazionamento ambientale, bensì di cambiamenti della proporzione di componenti mineralogiche del sedimento, che a loro volta derivano da materiali con impronte isotopiche già differenti in origine. Non sarebbe quindi l'autigenesi dei carbonati a produrre fenomeni di frazionamento, bensì la variazione dei tassi di erosione a comportare una modifica della tipologia/provenienza del materiale clastico trasportato verso il lago, ad esempio alterando le caratteristiche fisiche del bacino idrografico o portando alla degradazione di suoli e rocce precedentemente non esposti. Inoltre, è importante sottolineare che avendo determinato (per necessità strumentali) i rapporti isotopici del Pb nella sola frazione R e non nella somma F+R, la mineralizzazione parziale dei campioni potrebbe aver accentuato questi effetti risultando diversamente efficace per le diverse componenti mineralogiche. È invece improbabile che la mineralizzazione possa aver prodotto essa stessa un frazionamento isotopico a posteriori.

Rispetto a questa interpretazione di base, non particolarmente informativa rispetto a quanto già discusso relativamente agli elementi in traccia e alle terre rare, gli isotopi del Pb potrebbero tracciare altri due fenomeni in modo particolarmente utile ai fini di questo studio: gli eventi vulcanici e le attività metallurgiche. Per quanto riguarda gli eventi vulcanici, la deposizione di ceneri caratterizzate da rapporti isotopici differenti, in particolare da un minor contenuto di ^{207}Pb , potrebbe essere rivelabile come uno spike caratteristico nell'andamento temporale dei rapporti. Tuttavia, l'assenza di variazioni significative correlate con gli arricchimenti puntuali osservati di Hg e As (Figura 64) non consente di confermare ulteriormente l'ipotizzata origine vulcanica di questi ultimi.

Le attività metallurgiche sono un altro processo, questa volta di origine antropica, che potrebbe alterare i rapporti isotopici del Pb tramite immissione in atmosfera di polveri derivate da minerali esogeni, che presentano impronte isotopiche differenti rispetto a quelli locali. Per quanto riguarda la porzione più recente del *record*, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ varia effettivamente in maniera significativa ma cresce, rispetto ad un rapporto già di per sé elevato, mentre in genere la contaminazione antropica legata ad attività metallurgiche, sia recente che antica, viene associata ad una riduzione di questo rapporto (Bollhofer & Rosman, 2000; 2001; Cooke, Abbott, & Wolfe, 2008; Martín Cortizas & al., 2016). I rapporti con ^{204}Pb , come visto in precedenza, tendono invece a scendere a partire dal 1100 d.C. circa, ma in maniera non distinguibile dalle fluttuazioni osservate nella parte del *record* precedente alla presenza dell'uomo. Anche rispetto alla contaminazione antropica, quindi, dall'analisi dei rapporti isotopici del Pb non è stato possibile ricavare testimonianze specifiche che supportino l'ipotesi avanzata in precedenza (sezione 3.3.3) sulla possibile origine antropica degli aumenti di concentrazione di Pb, e quindi verosimilmente anche degli altri metalli pesanti, dopo il 1100 d.C. circa.

A titolo di confronto con tutti i dati di letteratura che è stato possibile raccogliere, sono stati rappresentati i grafici a dispersione in Figura 84. In particolare, i grafici mettono in evidenza le aree di rapporti caratteristici di campioni di rocce della regione: il basamento metamorfico, un esteso cratone metamorfico pre-mesozoico che insiste sul Guatemala e la parte nord del Centroamerica (Feigenson & al., 2004); alcuni depositi di Pb e Zn in rocce carbonatiche del Cretaceo-Paleozoico che fanno parte del *Maya Block*, nella parte nord del Centroamerica (Cumming, Kesler, & Krstic, 1981) e rocce provenienti dalla porzione guatemalteca dell'arco vulcanico centroamericano (Feigenson & al., 2004; Heydolph & al., 2012). È inoltre rappresentata la *Northern Hemisphere Reference Line* (NHRL), una linea teorica di riferimento che rappresenta la composizione isotopica media dei magmi dell'emisfero nord, e congiunge le riserve isotopiche magmatiche ai due estremi: il mantello depleto (DM) e il mantello caratterizzato da alti valori di $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ (HIMU) (Rollison, 1993).

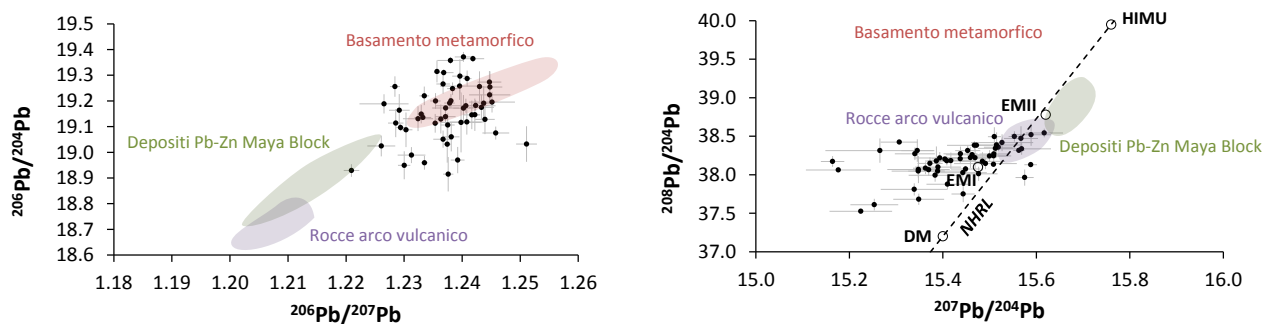


Figura 84_ Grafici di dispersione dei rapporti isotopici considerati in questo studio a confronto con i dati di letteratura.

I campioni appaiono molto dispersi all'interno dei grafici, con una parziale sovrapposizione con le rocce del basamento metamorfico nello spazio delle variabili $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, sebbene nel grafico $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ contro $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, generalmente utilizzato in studi di provenienza, i campioni risultino invece distanti da questo riferimento, per essere invece più simili alle rocce vulcaniche provenienti dalle *Highlands* guatemalteche. Queste differenze mettono ulteriormente in luce la difficoltà di interpretare dati di rapporti isotopici in materiale sedimentario, dal momento che la quasi totalità dei riferimenti riconosciuti in letteratura si basa sull'analisi di rocce ignee o metamorfiche. Queste sono il prodotto diretto dei frazionamenti del Pb che avvengono a livello del mantello, e sono ragionevolmente molto diverse da rocce o materiale incoerente di natura sedimentaria. L'impatto dei fenomeni di erosione/lisciviazione selettiva dei minerali sulla composizione isotopica finale di un materiale sedimentario rispetto alle sorgenti è molto difficile da stimare quantitativamente, e poco supportato da studi ad hoc in letteratura. Nel caso dei valori osservati in questo studio, non è stato possibile quindi ricondurre il Pb ad una specifica riserva isotopica e, di conseguenza, neanche evidenziare eventuali apporti da parte di riserve differenti nel corso del tempo.

4. CONCLUSIONI

Questo lavoro di tesi ha voluto porre l'attenzione su come un approccio multidisciplinare possa fornire risposte e spunti di riflessione su problemi complessi, che analisi strettamente archeologiche ed archeometriche da sole non permetterebbero di risolvere.

Complessivamente, i risultati hanno consentito di ricostruire circa 5000 anni di storia del lago Petén Itzá osservando le caratteristiche geochimiche del suo sedimento. Attraverso un continuo confronto con i dati disponibili in letteratura è stato possibile raccogliere informazioni sugli impatti ambientali delle intense attività agricole e di disboscamento messe in atto dalle popolazioni Maya che abitarono la regione tra il 1000 a.C. ed il 1600 d.C. circa, e sui ruoli giocati dall'ambiente e dall'uomo nella crisi della civiltà Maya del periodo classico.

In generale, l'analisi multielementare condotta mediante ICP-MS ha permesso di suddividere il *record* sedimentario in tre macro-porzioni, corrispondenti a tre periodi storici distinti e strettamente connessi alle dinamiche di popolazione che interessarono i Maya nel territorio:

- 1) Periodo precedente all'occupazione Maya (3300-1000 a.C. circa): il sedimento è costituito principalmente da argille ricche in materia organica, ad indicare un ambiente riducente ed un'elevata produzione primaria in questo periodo, ma con picchi di materiale carbonatico endogeno in corrispondenza di un periodo di clima più secco tra il 2000 a.C. ed il 1000 a.C.. Il tasso di sedimentazione e i flussi di elementi in questo periodo sono risultati bassi e stabili, sottolineando tassi di erosione contenuti per i suoli circostanti il lago e un ambiente in equilibrio. Le concentrazioni osservate di tutti gli elementi sono in genere strettamente legate all'abbondanza relativa delle frazioni del sedimento alle quali questi sono principalmente associati (Sr e Mn alla componente carbonatica autigena, Mo alla componente organica e tutti gli altri alla componente litica esogena), a sua volta dipendente principalmente da cambiamenti climatici naturali in questo periodo (la riduzione delle precipitazioni riscontrata tra il 2000 e il 1000 a.C. ha comportato un abbassamento del livello del lago ed un aumento dei fenomeni di autigenesi di minerali carbonatici).
- 2) Periodo di occupazione Maya fino alla caduta dei grandi centri classici (1000 a.C.-1000 d.C. circa): il sedimento è costituito principalmente da *Maya Clay*, materiale argilloso povero in materia organica, con picchi di materiale carbonatico nel 500 a.C. e nel 1000 d.C. circa. L'aumento dell'apporto di materiale argilloso è associabile ad un incremento dei processi di erosione dei suoli all'interno del bacino, messo in evidenza da un aumento dei flussi di tutti gli elementi legati alla componente litica, con ogni probabilità da ricondurre ad una commistione di cause antropiche e climatiche. Il disboscamento per finalità agricole e per l'utilizzo del legname come combustibile, perpetrato dalle popolazioni Maya a partire dal 1000 a.C., e il conseguente passaggio della vegetazione da foresta tropicale a specie erbacee, hanno infatti portato ad una minor capacità di ritenzione dei suoli, che sommata ad un aumento della piovosità tra il 1000 a.C. e l'anno zero ha causato l'incremento dei processi erosivi. L'uomo ha influito inoltre sulle velocità di

sedimentazione e probabilmente sui meccanismi di lisciviazione dei clasti silicatici, causando un progressivo impoverimento di elementi in tracce della componente litica depositata, *trend* che si è invertito solo dopo il 1000 d.C. circa.

Nonostante l'influenza dell'uomo nei processi di erosione sia risultata evidente, il loro aumento segue le dinamiche di popolazione in realtà solo nella prima parte di questo periodo, raggiungendo un massimo tra il 400 a.C. e il 200 d.C. circa e diminuendo invece nel periodo classico, quando le densità di popolazione nel Petén raggiunsero i valori più elevati. Questo andamento è dipeso verosimilmente da una compresenza di diversi fattori, primi fra tutti una completa rimozione dei suoli facilmente erodibili (molto sottili in questa regione carsica) e una riduzione delle precipitazioni (potenzialmente influenzata dalla riduzione dell'evapotraspirazione indotta dal disboscamento), eventualmente combinate con una gestione più consapevole e un'ingegnerizzazione dell'ambiente da parte dei Maya classici per rispondere alle esigenze di una popolazione sempre più numerosa (tecniche agroforestali avanzate e costruzione di terrazzamenti per ridurre l'erosione).

Questo periodo si è concluso con un picco di componente carbonatica tra il 900 e il 1000 d.C. circa, probabile indice di un periodo di siccità in corrispondenza del crollo della civiltà Maya classica e, quindi, compatibile con l'ipotesi di un ruolo preponderante del clima nella crisi del classico terminale, pur in una generale condizione di instabilità ambientale generata dall'uomo (disboscamento, erosione dei suoli, alterazione delle caratteristiche idrologiche della regione).

- 3) Periodo postclassico e post-occupazione Maya (1000-1800 d.C. circa): il sedimento è costituito principalmente da fanghi silicatici ricchi in materia organica, ad indicare un ambiente riducente ed un'elevata produzione primaria in questo periodo e quindi condizioni molto simili a quelle precedenti all'insediamento delle popolazioni Maya. Anche se da un punto di vista archeologico appare evidente come i dintorni del lago siano rimasti abitati fino alla fine del 1600 d.C., con diversi flussi migratori in direzione delle sue sponde nel corso del periodo postclassico, l'analisi del sedimento ha messo in evidenza un impatto ambientale minimo dopo la caduta di Tikal e dei grandi centri classici. I processi di erosione sono diminuiti in realtà definitivamente solo tra 1100 e 1200 d.C., ma questo sembra essere dipeso da una certa inerzia ambientale per quanto riguarda il recupero dei suoli più che dall'impatto delle popolazioni rimaste, tanto più che il recupero della foresta tropicale dopo il disboscamento è apparso completo già intorno al 1100 d.C.. Il fatto che i valori dei flussi di elementi non abbiano comunque mai raggiunto livelli equivalenti a quelli pre-Maya sembra però smentire la possibilità di un completo recupero ambientale dal punto di vista geochimico (e quindi forse geomorfologico) anche secoli dopo il termine dell'occupazione della regione, ad indicare come la pesante influenza esercitata da questa civiltà sul proprio ecosistema non fosse ancora terminata nel 1800 d.C..

Informazioni aggiuntive ma comunque rilevanti riguardo alla tematica della relazione tra Maya e ambiente sono state ricavate dall'andamento delle concentrazioni di As e Hg all'interno del *record*. Questi elementi

presentano infatti una serie di arricchimenti puntuali molto significativi che appaiono sovrapponibili con eventi vulcanici documentati, originati dai complessi dell'arco centroamericano o di El Chichon, nel sud del Messico, e sembrando quindi ragionevolmente riconducibili a meccanismi di deposizione di polveri vulcaniche nella regione. L'ipotesi che il territorio delle *Lowlands* fosse frequentemente interessato da eventi vulcanici, supportata ad oggi da diversi studi ma non univocamente accettata, appare particolarmente interessante perché potrebbe giustificare una disponibilità di tefra vulcanico in situ per gli abitanti di queste zone. Un'eventualità di questo tipo fornirebbe una risposta ai quesiti, tuttora irrisolti, sull'origine delle ceneri vulcaniche osservate negli impasti di diverse ceramiche prodotte nel Petén nel periodo di dominazione Maya, ma costituirebbe anche un elemento ecologico chiave per garantire la fertilità dei suoli e, quindi, per giustificare la nascita e lo sviluppo di una civiltà negli ambienti carsici dello Yucatan.

Per quanto riguarda il secondo grande interrogativo nella storia della civiltà Maya dopo le cause della crisi del classico terminale, cioè l'effettiva presenza di attività metallurgiche nei territori delle *Lowlands*, non è stato possibile ricavare indicazioni chiare dall'analisi degli elementi in tracce in questo *record* sedimentario. L'assenza di arricchimenti, non spiegabili con processi naturali, per tutti i principali metalli in tracce potenziali *marker* di attività metallurgiche e di variazioni significative nei rapporti isotopici del piombo nel periodo di probabile lavorazione (a partire dal 1100-1200 d.C. circa), non ha permesso infatti di identificare impatti significativi legati a tali attività nella regione. Per contro, questo non esclude che queste siano state condotte, ma potrebbe invece supportare l'ipotesi che fossero limitate alla produzione di oggetti di dimensioni ridotte ed in quantità molto limitate, come effettivamente osservato nei principali centri di rifusione di materiali metallici nelle *Lowlands* (Mayapan e Lamanai). Tali attività metallurgiche sarebbero state quindi non sufficienti da influenzare in maniera significativa la geochimica di uno specchio d'acqua esteso come il lago Petén Itzá. Da questo punto di vista, sarebbero quindi utili futuri approfondimenti dell'analisi con applicazione a *record* sedimentari provenienti da laghi più piccoli e vicini a centri sicuri di attività metallurgiche nelle *Lowlands*, oppure direttamente suoli, in maniera tale da verificare se effettivamente attività di rifusione non particolarmente intensive possano comunque aver lasciato delle tracce ambientali rivelabili.

In aggiunta a queste informazioni specifiche, il comportamento di alcuni particolari elementi ha permesso di effettuare delle ulteriori osservazioni, meno rilevanti per gli scopi di questo studio ma comunque degne di nota. In particolare, è stato riscontrato un arricchimento significativo di Ir e Pt in tutto il *record* sedimentario, ad indicare concentrazioni estremamente elevate nel bacino del lago, ma di origine naturale. Tale caratteristica è stata ricondotta alla vicinanza del lago al cratere da impatto meteoritico di Chicxulub, formatosi lungo le coste nord dello Yucatan nel passaggio fra cretaceo e terziario (limite K/T, circa 65 milioni di anni fa). La geologia della parte centrale delle *Lowlands*, caratterizzata da una transizione fra rocce

carbonatiche mesozoiche (a sud-ovest) e terziarie (a nord-est), ovvero risalenti proprio al limite K/T, supporta questa ipotesi. Sebbene significativi arricchimenti di Ir e Pt siano ampiamente documentati in questa stessa unità stratigrafica su scala globale, non sono stati individuati in letteratura dati geochimici su sedimenti dello Yucatan, pertanto i risultati di questo lavoro ne forniscono una prima probabile testimonianza.

In conclusione quindi, pur non consentendo di individuare specifiche tracce di attività metallurgiche, questo studio ha permesso di evidenziare le potenzialità conoscitive fornite da un approccio multidisciplinare, raccogliendo prove a favore di diverse teorie sulle forme di interazione tra le popolazioni Maya del Petén centrale e l'ambiente circostante e fornendo uno strumento per giustificare evidenze archeologiche di difficile interpretazione. La compenetrazione di analisi archeologiche, archeometriche, geochimiche e ambientali in genere, e la cooperazione tra specialisti in campi differenti costituisce quindi uno strumento molto potente, che si auspica possa essere sempre più riconosciuto e sfruttato nel campo delle Scienze Chimiche per la Conservazione e il Restauro ma non solo.

APPENDICI

Appendice I

Riferimenti utilizzati nel calcolo degli EF normalizzati (capitolo 3.3.3)

Tabella 14_Concentrazioni in $\mu\text{g/g}$ (o diversamente indicato) utilizzate nel calcolo dei fattori di arricchimento.

¹Valore ricavato da Average Shale; ²Valore ricavato da NASC (North American Shale Composite).

^a (Rudnick & Gao, 2014); ^b (Tribovillard & al., 2006); ^c(Taylor, 2010); ^d (Haskin & et al., 1966)

Elemento	Crosta continentale superiore ^[a]	Argillite di riferimento
Al (mg/g)	82	103 ^{[1], [c]}
V	97	140 ^{[1], [c]}
Cr	92	100 ^{[1], [c]}
Mn	774	850 ^{[1], [c]}
Fe (mg/g)	35	51 ^{[1], [c]}
Co	17	20 ^{[1], [c]}
Ni	47	50 ^{[1], [c]}
Cu	28	60 ^{[1], [c]}
Zn	67	85 ^{[1], [c]}
As	5	28 ^{[2], [d]}
Sr	320	200 ^{[1], [c]}
Mo	1100	1000 ^{[1], [c]}
Ag	53	-
Cd	90	300 ^{[1], [b]}
Sb	2100	6000 ^{[2], [d]}
Ir (ng/g)	0	-
Pt (ng/g)	1	-
Au (ng/g)	2	-
Hg (ng/g)	50	-
Pb	17	20 ^{[1], [c]}
Bi	160	250 ^{[1], [c]}
U	3	3 ^{[1], [c]}
ΣREE	146	185 ^{[1], [c]}

Appendice II

Riferimento utilizzato nella normalizzazione delle concentrazioni delle REE (capitolo 3.4).

Tabella 15_ Concentrazioni in $\mu\text{g/g}$ delle REE nel materiale di riferimento NASC (North American Shale Composite), utilizzate per normalizzare le concentrazioni determinate del record sedimentario in esame. I valori sono stati tratti da Gromet et al. (1984).

Elemento	NASC
La	31.1
Ce	66.7
Pr	7.7
Nd	27.4
Sm	5.59
Eu	1.18
Gd	4.9
Tb	0.85
Dy	4.17
Ho	1.02
Er	2.84
Tm	0.48
Yb	3.06
Lu	0.46
ΣREE	157

BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

- Adriano, D. (2001). *Trace elements in the terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals*. New York: Springer.
- Anders, E., & Grevesse, N. (1989). Abundances of the elements: meteoric and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 197-214.
- Anselmetti, F. S., & al., e. (2007). Quantification of soil erosion rates related to ancient Maya deforestation. *Geology*, 915-918.
- Arroyo, B. (2011, luglio-agosto). El Posclásico Tardío en los Altos de Guatemala. *Arqueología Mexicana*, IX, 38-43.
- Atkins, P. W., & Jones, L. (2014). *Fondamenti di Chimica Generale*. Zanichelli.
- Authentic Maya. (2005). *Tayasal*. Tratto da Authentic Maya: <http://www.authenticmaya.com/tayasal.htm>
- Bacon, J. (2002). Isotopic characterisation of lead deposited 1989-2001 at two upland Scottish locations. *J. Environ. Monit.*, 291-299.
- Bargagli, R. (1998). *Trace Elements in Terrestrial Plants*. Berlin: Springer-Verlag.
- Beach, T., & al., e. (2008). Human and natural impacts on fluvial and karst depressions of the Maya Lowlands. *Geomorphology*, 308-331.
- Beach, T., & al., e. (2015). Ancient Maya impacts on the Earth's surface: An Early Anthropocene analog? *Quaternary Science Reviews*, 1-30.
- Biegalski, S. R., & et al. (1998). *Air Water Management Association*, 48, 227-237.
- Binford, M. W., & et al. (1987). Ecosystems, paleoecology and human disturbance in subtropical and tropical America. *Quaternary Science Reviews*, 115-128.
- Bolaños Reyes, J. M. (2013). *Mesoamerica*. Tratto da Wikipedia: https://en.wikipedia.org/wiki/Mesoamerica#/media/File:Mesoam%C3%A9rica_y_Centroamerica_p_rehispanica_siglo_XVI.svg
- Bollhofer, A., & Rosman, K. (2000). Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Southern Hemisphere. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 3251-3262.
- Bollhofer, A., & Rosman, K. (2001). Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Northern Hemisphere. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1727-1740.
- Brännvall, M. L., & et al. (1997). Stable isotope and concentration records of atmospheric lead pollution in peat and lake sediments in Sweden. *Water, Air & Soil Pollution* 1997, 243-252.
- Bray, W. (1977). Maya Metalwork and Its External Connections. In N. Hammond, *Social Process in Maya Prehistory: Studies in Honour of Sir Eric Thompson* (p. 365-404). New York: Academic Press.
- Budakoglu, M., & al., e. (2015). The rare earth element geochemistry on surface sediments, shallow cores and lithological units of Lake Acigol basin, Denizli, Turkey. *Journal of Asian Earth Sciences*, 632-662.
- Canuti, P., & Crescenti, U. (2008). *Geologia applicata all'ambiente*. Milano: Casa Editrice Ambrosiana.
- Carmack, R. M. (1981). *The Quiché Mayas of Utatlán*. Norman: University of Oklahoma Press.

- Carmack, R. M. (2001). *Kik'ulmatajem le K'iche'aab': Evolución del Reino K'iche'*. Guatemala City: Cholsamaj.
- Casati, P. (1996). *Scienze della Terra, I – Elementi di geologia generale*. Milano: CittàStudi edizioni.
- Casati, P., & Pace, F. (1996). *Scienze della Terra, II – L'atmosfera, l'acqua, i climi, i suoli*. Milano: CittàStudi edizioni.
- Cecil, L. G. (2007). Postclassic Maya Ceramic Advances. In D. Rosslere, *Developments in Ceramic Materials Research* (p. 15-31). New York: Nova Science Publisher, Inc.
- Cerchiari, E., & De Vecchi, P. (1999). *I tempi dell'arte, volume 2*. Milano: Bompiani.
- Chan Nieto, E. M., & al., e. (2012). El Preclásico Tardío en la zona de los lagos Petén, Guatemala. *Simposio de Investigaciones Arqueológicas en Guatemala*, (p. 283-293). Guatemala City, Guatemala.
- Chase, A. F., & Chase, D. Z. (1983). *La ceramica de la zona Tayasal-Paxcaman, lago Petén Itzà, Guatemala*.
- Chase, A., & al., e. (2014). The use of LiDAR in understanding the ancient Maya landscape: Caracol and Western Belize. *Adv. Archaeol. Pract.* 2, 147-160.
- Cloy, J. M., & et al. (2008). Historical records of atmospheric Pb deposition in four Scottis ombrotrophic peat bogs: An isotopic comparison with other records from western Europe and Greenland. *Global Biogeochemical Cycles, Vol. 22*.
- Coe, M. D. (1999). *The Maya*. New York: Thames & Hudson.
- Coggins, C. C., & Shane, O. C. (2014). *Cenote of Sacrifice: Maya Treasures from the Sacred Well at Chichen Itza*. University of Texas Press.
- Cook, B., & al., e. (2012). Pre-Columbian deforestation as an amplifier of drought. *Geophys. Res. Lett.*
- Cook, D., & al., e. (2006). Deciphering the inorganic chemical record of ancient human activity using ICP-MS: a reconnaissance study of late Classic soil floors at Cancuén, Guatemala. *Journal of Archaeological Science*, 628-640.
- Cook, J. (2012). *Jim and Carol's Mexico Adventure*. Tratto da http://cookjmex.blogspot.it/2012_12_01_archive.html
- Cooke, C. A., Abbott, M. B., & Wolfe, A. P. (2008). Late-Holocene atmospheric lead deposition in the Peruvian and Bolivian Andes. *The Holocene*, 18, 353-359.
- Culbert, P. T. (1993). *The Ceramics of Tikal: Vessels from the Burials, Caches and Problematical Deposits*. Philadelphia: The University Museum. University of Pennsylvania.
- Cumming, G. L., Kesler, S. E., & Krstic, D. (1981). Source of lead in Central American and Caribbean mineralization, II. Lead isotope provinces. *Earth and Planetary Science Letters* 56, 199-209.
- Curtis, J. H., Brenner, M., & Hodell, D. A. (1999). Climate change in Lake Valencia Basin, Venezuela. *The Holocene*, 9, 609-619.
- Curtis, J. H., Brenner, M., Hodell, D. A., Ballser, R. A., Islebe, G. A., & Hooghiemstra, H. (1998). A multi-proxy study of Holocene environmental change in the Maya Lowlands of Peten, Guatemala. *Journal of Paleolimnology, Vol.19*, 139-159.
- Darwinek. (2006). *File: Lake Peten Itza NASA.jpg*. Tratto da Wikimedia commons: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Lake_Peten_Itza_NASA.jpg
- Davies, N. (1982). *The Ancient Kingdoms of Mexico*. Harmondsworth: Pelican Books.

- Deevey, E., & al., e. (1979). Mayan Urbanism: impact on a tropical karst environment. *Science*, 206, 298-306.
- Demarest, A. (2004). *Ancient Maya: The Rise and Fall of a Forest Civilization*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Dewan, L., & Hosler, D. (2008). Ancient Maritime Trade on Balsa Rafts: an Engineering Analysis. *Journal of Anthropological Research*, 64, 19-40.
- Diehl, R. (2004). *The Olmecs: America's First Civilization*. London: Thames & Hudson.
- Dongarra, G., & et al. (1995). *Environmental Geology*, 26, 139-146.
- Douglas, D. J., & French, J. B. (1988). Gas dynamic of the ICP-MS interface. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 3, 743-747.
- Drew, D. (1999). *The Lost Chronicles of the Maya Kings*. Londra: Phoenix Press.
- Dull, R. A., & al., e. (2001). Volcanism, ecology and culture: a reassessment of the volcan Ilopango TBJ eruption in the southern Maya realm. *Latin American Antiquity*, 25-44.
- Duverger, C. (2004). *Cortés*. Roma: Salerno Editrice.
- Erel, Y., & al., e. (2001). Lead concentrations and isotopic ratios in the sediments of the sea of Galilee. *Environ. Sci. Technol.*, 292-299.
- Espindola, J. M., & al., e. (2000). Volcanic history of El Chichón Volcano (Chiapas, Mexico) during the Holocene, and its impact on human activity. *Bulletin of Volcanology* 62, 90-104.
- Estrada-Belli, F. (2011). *The First Maya Civilization: Ritual and Power Before the Classic Period*. Abingdon, UK; New York, USA: Routledge.
- Evans, S. T. (2008). *Ancient Mexico and Central America: Archaeology and Culture History*. New York: Thames and Hudson.
- Farmer, J., & al., e. (2000). The changing nature of the 206Pb/207Pb isotopic ratio of lead in rainwater, atmospheric particulate, pine needles and leaded gasoline in Scotland, 1982-1998. *J. Environ. Monit.*, 49-57.
- Feigenson, M. D., & al., e. (2004). Lead isotope composition of Central American volcanoes: Influence of the Galapagos plume. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 1-14.
- Fernandez, P., & Segura, J. (2004). Metalurgia del sureste de Costa Rica: Identificación de Producciones Locales basadas en evidencia Tecnológica y Estilística. *Primer Simposium Internacional sobre Tecnología del Oro Antiguo SITOIA* (p. 49-61). Madrid: CSIC.
- Fine Arts Gallery*. (2008). Tratto da Manhattan College:
http://home.manhattan.edu/arts/gallery/picture.php?cat=30&show_metadata=1&image_id=4675
- Foias, A. E. (2014). *Ancient Maya Political Dynamics*. Gainesville, Florida: University Press of Florida.
- Ford, A., & Rose, W. I. (1995). Volcanic ash in ancient Maya ceramics of the limestone Lowlands: implications for prehistoric volcanic activity in the Guatemala Highlands. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 149-162.
- Foster, L. (2002). *Handbook to Life in the Ancient Maya World*. New York: Oxford University Press.
- Gallice, G. (2010). *Geoff Gallice*. Tratto da flickr: <https://www.flickr.com/people/11014423@N07>

- Gao, S., & et al. (1998). Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in east China. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 1959–1975.
- García-Alix, A., & et al. (2013). Anthropogenic impact and lead pollution throughout the Holocene in Southern Iberia. *Science of the Total Environment* 449, 451–460.
- Gray, A. L. (1989). The Origins, Realisation and Performance of ICP-MS Systems. In A. R. Date, & A. L. Gray, *Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (p. 1-42). Glasgow: Blackie Glasgow.
- Gromet, L., & al., e. (1984). The "North American Shale Composite": its compilation, major and trace element characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 2469-2482.
- Gupta, U. C. (1997). *Molybdenum in agriculture*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Haskin, L., & et al. (1966). Rare earths in sediments. *J. Geophys. Res. B: Solid Earth* 71(24), 6091–6105.
- Haskin, M. A., & Haskin, L. A. (1966). Rare earths in European shales: a redetermination. *Science* 154, 507–509.
- Haug, G. H., & al., e. (2001). Southward migration of the intertropical convergence zone through the Holocene. *Science*, 293, 1304–1308.
- Heydolph, K., & al., e. (2012). Along and across arc geochemical variations in NW Central America: Evidence for involvement of lithospheric pyroxenite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84, 459-491.
- Hillesheim, M. B., & et al. (2005). Climate change in lowland Central America during the late deglacial and early Holocene. *Journal of Quaternary Science*, 20, 363-376.
- Hirth, K. (2009). Craft Production, Household Diversification, and Domestic Economy in Prehispanic Mesoamerica. In K. Hirth, *Housework: Craft Production and Domestic Economy in Ancient Mesoamerica* (p. 13-32). Hoboken, NJ: Wiley.
- Hoffmann, E., & Stroobant, V. (2003). *Mass Spectrometry: Principles and Applications (Second ed.)*. Toronto: John Wiley & Sons.
- Holmer, R. (2005). *The Aztec book of Destiny*. North Charleston, SC: BookSurge, LLC.
- Holser, W. T. (1997). Evaluation of the application of rare-earth elements to paleoceanography. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 132, 309-323.
- Hosler, D. (1988). The Metallurgy of Ancient West Mexico. In R. Maddin, *The Beginning of the Use of Metals and Alloys* (p. 328-343). Cambridge: MIT Press.
- Hosler, D. (1994). *The Sounds and Colors of Power: The Sacred Metallurgical Technology of Ancient West Mexico*. Boston: MIT Press.
- Hosler, D. (2003). Metal Production. In M. E. Smith, & F. F. Brennan, *The Postclassic Mesoamerican World* (p. 159-171). Salt Lake City: University of Utah Press.
- Hosler, D. (2009). West Mexican Metallurgy: Revisited and Revised. *Journal of World Prehistory*, 3, 185-212.
- Hosler, D. (2013). Mesoamerican Metallurgy Today. In S. E. Simmons, & A. N. Shugar, *Archaeometallurgy in Mesoamerica: Current Approaches and New Perspectives* (p. 227-241). Boulder, Colorado: Colorado University Press.
- Iselbe, G., & al., e. (1996). A Holocene vegetation History from Lowland Guatemala. *The Holocene* 6, 265-271.

- Jarvis, K. E., Gray, A. L., & Houk, R. S. (1992). *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Blackie.
- Jones, B., & Manning, D. A. (1994). Comparison of geochemical indices used for the interpretation of paleo-redox conditions in ancient mudstones. *Chemical Geology*, 111-129.
- Jones, G. D. (1998). *The Conquest of the Last Maya Kingdom*. Stanford University Press.
- Kempter, H., & Frenzel, B. (2000). The impact of early mining and smelting on the local tropospheric aerosol detected in ombrotrophic peat bogs in the Harz, Germany. *Water, air & soil pollution*, 93-108.
- Kennet, D., & al., e. (2012). Development and disintegration of Maya political systems in response to climate change. *Science*, 338, 788-791.
- Kerr, J. (s.d.). *Kinich Ahaw*. Tratto da Wikipedia: https://en.wikipedia.org/wiki/Kinich_Ahau
- Komarek, M., & al., e. (2008). Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environmental International*, 34, 562-577.
- Kotra, J. P., & al., e. (1983). El Chichon: Composition of Plume Gases and Particles. *SCIENCE, VOL 222*, 1018-1021.
- Kutterolf, S., & al., e. (2007). Late Pleistocene to Holocene temporal succession and magnitudes of highly-explosive volcanic eruptions in west-central Nicaragua. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 163, 55-82.
- Lentz, D. L., & al., e. (2014). Forests, fields, and the edge of sustainability at the ancient Maya city of Tikal. *PNAS*, 18513-18518.
- Linares Garcia, A. (2011). *Metallurgy in pre-columbian Mesoamerica*. Tratto da Wikipedia: https://en.wikipedia.org/wiki/Metallurgy_in_pre-Columbian_Mesoamerica
- López Medellín, X. (2012). *Pedro De Alvarado*. Tratto da Hernan Cortes: Pagina de Relacion: <http://www.motecuhzoma.de/alvarado.html>
- Lustrino, L., & Dallai, M. (2003). On the origin of EM-I end-member. *N.Jb.Miner.Abh.*, 179, 85-100.
- Marcus, J., & Flannery, K. V. (2000). Cultural Evolution in Oaxaca: The Origins of the Zapotec and Mixtec Civilizations In (eds.) , Vol. II: Mesoamer. In R. E. Adams, & M. J. Macleod, *The Cambridge History of the Native Peoples of the Americas, Vol.II: Mesoamerica, Part.1* (p. 358–406). Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- Martin, S., & Grube, N. (2000). *Chronicle of the Maya Kings and Queens: Deciphering the Dynasties of the Ancient Maya*. Londra e New York: Thames & Hudson.
- Martínez Cortizas, A., & al., e. (2016). Early atmospheric metal pollution provides evidence for Chalcolithic/Bronze Age mining and metallurgy in Southwestern Europe. *Science of the Total Environment*, 398-406.
- Martínez-Cortizas, A., & et al. (1997). Four thousand years of atmospheric Pb, Cd and Zn deposition recorded by the ombrotrophic peat bog of Penido Vello (North-Western Spain). *Water, air & soil pollution*, 387 –403.
- Martínez-Cortizas, A., García-Rodeja, E., Pontevedra-Pombal, X., Novoa-Munoz, J. C., Weiss, D., & Cherbulin, A. (2002). Atmospheric Pb deposition in Spain during the last 4600 years recorded by two ombrotrophic peat bogs and implications for the use of peat as archive. *Sci Total Environ*, 33 – 44.

- Masson, M. A. (2012, Novembre 6). Maya collapse cycles. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Vol. 109, No. 45, p. 18237-18238.
- Mayan Pottery 101*. (2013). Tratto da Hacienda Petac:
<http://www.haciendapetac.com/blog/culture/mayan-pottery-101>
- Meanwell, J. L., Paris, E. H., Cruz Alvarado, W., & Peraza Lope, C. (2013). Metallurgical Ceramics from Mayapan, Yucatan, Mexico. *Journal of Archaeological Science*, 40, 4306-4318.
- Medina-Elizalde, M., & Rohling, E. J. (2012). Collapse of Classic Maya Civilization Related to Modest Reduction in Precipitation. *Science*, 335, 956-959.
- Menounos, B. (1997). The water content of lake sediments and its relationship to other physical parameters: an alpine case study. *The Holocene*, 207-212.
- Milbrath, S., & Peraza Lope, C. (2003). Revisiting Mayapan: Mexico's Last Maya Capital. *Ancient Mesoamerica*, 1-46.
- Miller, H.-L. (2007). *Archaeological Approaches to Technology*. New York: Academic Press.
- Miller, M. E., & Taube, K. A. (1993). *The Gods and Symbols of Ancient Mexico and the Maya: An Illustrated Dictionary of Mesoamerican Religion*. New York: Thames and Hudson.
- Monna, F., Gallop, D., L., C., Tual, M., Beyrie, A., Marembert, F., . . . Grousset, F. (2004). Environmental impact of early Basque mining and smelting. *Science of the Total Environment* 327, 197–214.
- Montejo, V. (1999). *Voices from Exile: Violence and survival in modern Maya history*. University of Oklahoma Press.
- Moriarty, M. D. (2004, Maggio 5). *Foundation for the Advancement of Mesoamerican Studies*. Tratto da Sito web della fondazione FAMS: <http://www.famsi.org/reports/02061/index.html>
- mrgrayhistory. (2011). *Early Americas*. Tratto da Mr Gray History:
<https://mrgrayhistory.wikispaces.com/UNIT+8+--EARLY+AMERICAS>
- Mueller, A. D. (2009). *Late Quaternary Environmental Change in the Lowland Neotropics: The Petén Itzá Scientific Drilling Project, Guatemala*. Zurich: Swiss Federal Institute of Technology Zurich.
- Mueller, A. D., Islebe, G. A., Hillesheim, M. B., Grzesik, D. A., Anselmetti, F. S., Ariztegui, D., . . . A., V. K. (2009). Climate drying and associated forest decline in the lowlands of northern Guatemala during the late Holocene. *Quaternary Research*, 133-141.
- Nriagu, J. O. (1983). Lead and lead poisoning in antiquity. . *New York: Wiley-Interscience*.
- Och, L., & al., e. (2014). Rare earth elements in the sediments of Lake Baikal. *Chemical Geology*, 61-75.
- Oglesby, R., & al., e. (2010). Collapse of the Maya: could deforestation have contributed? *J. Geophys. Res. Atmos.*, 115.
- Olmedo Vera, B. (1997). *The Mayas of the Classic Period*. Città del Messico: Consejo Nacional para la Cultura y las Artes.
- Paris, E. H. (2008). Metallurgy, Mayapan and the Postclassic Mesoamerican System. *Ancient Mesoamerica*, 19, 43-66.
- Pendergast, D. M. (1962). Metal Artifacts in Prehispanic Mesoamerica. *American Antiquity*, 520-545.
- Pendergast, D. M. (1990). *Excavations at Altun Ha, Belize 1964-1970, Volume 3*. Royal Ontario Museum.

- Phillips, P. (1987). Time Series Regression with a Unit Root. *Econometrica* 55, 277-301.
- Pieruccini, R. (1951). Sulla diffusione del manganese in alcuni sedimenti calcareo-selciosi dell'Appennino settentrionale toscano. (Contributo allo studio del comportamento del manganese entro i sedimenti; suo ciclo geochimico). In G. Fagnani, & Schiavinato, *Rendiconti della Società Mineralogica Italiana* 7 (p. 51-53).
- Piper, D. Z., & Bau, M. (2013). Normalized rare earth elements in water, sediments, and wine: identifying sources and environmental redox conditions. *American Journal of Analytical Chemistry*, 69-83.
- Pohl, M., Piperno, D., Pope, K., & Jones, J. (2007). Microfossil evidence for pre-Columbian maize dispersals in the neotropics from San Andrés, Tabasco, Mexico. *PNAS*, Vol. 104, n. 16, 6870-6875.
- Polo, F. P. (2011). Studio della contaminazione chimica nella laguna di Nador (Marocco) attraverso l'analisi di microcontaminanti organici ed inorganici in campioni di sedimento. *Tesi di Laurea Magistrale in Scienze Ambientali*. Venezia: Università Ca' Foscari.
- Pope, K., Pohl, M., Jones, J., Lentz, D., Nagy, C., Vega, F., & Quitmyer, I. (2001). Origin and environmental setting of ancient agriculture in the lowlands of Mesoamerica. *Science* 272, 1370-1373.
- Pugh, T. W. (2009). Contagion and Alterity: Kowoj Maya Appropriations of European Objects. *American Anthropologist*, 373-386.
- Reimann, C., & De Caritat, P. (2000). Intrinsic Flaws of Element Enrichment Factors (EFs) in Environmental Geochemistry. *Environmental Science and Technology*, 34, 5084-5091.
- Renberg, I., Bindler, R., & Brännvall, M. L. (2001). Using the historical atmospheric lead-deposition record as a chronological marker in sediment deposits in Europe. *The Holocene*, 511-516.
- Ribeiro, D. (1975). *Le americhe e la civiltà*. Torino: Einaudi.
- Rice, D., Rice, P., & Pugh, T. (1998). Settlement Continuity and Change in the Central Peten Lakes Region: The Case for Zacpetén. *Anatomia de una civilization: Aproximaciones interdisciplinarias a la cultura Maya*, 207-252.
- Rice, P. (2009). *Zacpetén, Petén, Guatemala: a late postclassic-to-colonial period Maya civic-ceremonial center*. Tratto da http://qcpages.qc.edu/ANTHRO/Web_Pages/pugh/zacpeten/zacpeten.html
- Rice, P. M. (1984). Obsidian Procurement in the Central Peten Lakes Region, Guatemala. *Journal of Field Archaeology*, 181-194.
- Rice, P. M. (2009). Mound ZZI, Nixtun-Ch'ich', Petén, Guatemala: Rescue Operations at a Long-Lived Structure in the Maya Lowlands. *Journal of Field Archaeology*, 403-422.
- Roberts, R. J., & Irving, E. M. (1957). *Geological Survey Bulletin 1034: Mineral Deposits of Central America*.
- Rollison, H. R. (1993). *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. London: Pearson Education Limited.
- Romano, R. (1974). *I conquistadores: i meccanismi di una conquista coloniale*. Milano.
- Root, W. (1962). Report on the metal Objects from Mayapan. *Mayapan, Yucatan, Mexico* (p. 391-399). Washington, DC: Carnegie Institute of Washington.
- Rosenmeier, M. F., & al., e. (2002). A 4000-Year Lacustrine Record of Environmental Change in the Southern Maya Lowlands, Petén, Guatemala. *Quaternary Research*, 183-190.

- Rosenmeier, M., & al., e. (2002). Influence of vegetation change on watershed hydrology: Implications for paleoclimatic interpretation of lacustrine $\delta^{18}\text{O}$ records. *Journal of Paleolimnology*, 117-131.
- Rudnick, R., & Gao, S. (2014). Composition of the Continental Crust. In *Treatise on Geochemistry Vol.3* (p. 1-64). Elsevier.
- Ruvalcaba Sil, J. L., & et al. (2009). Technological and material features of the gold work of Mesoamerica. *Archeosciences*, 33, 289-297.
- Salvagio Manta, D., Tamburino, S., & Sprovieri, M. (2010). *Applicazioni di tecniche analitiche in spettrometria di massa a plasma indotto (ICP-MS) per la determinazione della concentrazione di elementi minori, tracce ed ultratracce in campioni di rocce*. Napoli: Istituto per l'Ambiente Marino Costiero e C.N.R. Napoli.
- Schettler, G., & Romer, R. L. (1998). Anthropogenic influences on Pb/Al and lead isotopic signature in annually layered Holocene Maar lake sediments. *Applied geochemistry*, 787-797.
- Schmidt, P., de la Garza, M., & Nalda, E. (1998). *I maya*. Milano: Bompiani.
- Schortman, E., & Urban, P. (2004). Marching Out of Step: Early Classic Copan and its Honduran Neighbors. In E. E. Bell, M. A. Canuto, & R. J. Sharer, *Understanding Early Classic Copan* (p. 319-335). Philadelphia: University of Pennsylvania Museum of Archaeology and Anthropology.
- Schupbach, S., Kirchgeorg, T., Colombaroli, D., Beffa, G., Radaelli, M., M. Kehrwald, N., & Barbante, C. (2015). Combining charcoal sediment and molecular markers to infer a Holocene fire history in the Maya Lowlands of Petén, Guatemala. *Quaternary Science Reviews* 115, 123-131.
- Schute, P., & al., e. (2010). The Chicxulub Asteroid Impact and Mass Extinction at the Cretaceous-Paleogene Boundary. *Science* 1214.
- Scott, M. (2004). *Mayan Mysteries*. *Global Hydrology Resource Center* .
- Sémhur, ©. (2011, Settembre). *Maya_civilization_location_map-blank.svg*. Tratto da Wikimedia Commons: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Maya_civilization_location_map-blank.svg
- Sharer, R. J., & Traxler, L. P. (2006). *The Ancient Maya*. Stanford: Stanford University Press.
- Shotyk, W. (2002). The chronology of anthropogenic, atmospheric Pb deposition recorded by peat cores in three minerogenic peat deposits from Switzerland. *Sci Total Environ*, 19-31.
- Shotyk, W., Weiss, D., Kramers, J. D., Frei, R., Cherbukin, A. K., Gloor, M., & Reese, S. (2001). Geochemistry of the peat bog at Etang de la Gruere, Jura Mountains, Switzerland, and its record of atmospheric Pb and lithogenic trace metals (Sc, Ti, Y, Zr, and REE) since 12 370 14C yr BP. *Geochem Cosmochim Acta*, 2337 –2360.
- Simmons, S. E., & Shugar, A. N. (2013). Archaeometallurgy at Lamanai, Belize. In S. E. Simmons, & A. N. Shugar, *Archaeometallurgy in Mesoamerica: Current Approaches and New Perspectives* (p. 135-155). Boulder, Colorado: University Press of Colorado.
- Simmons, S. E., & Shugar, A. N. (2013). Archaeometallurgy in Ancient Mesoamerica. In S. E. Simmons, & A. N. Shugar, *Archaeometallurgy in Mesoamerica: Current Approaches and New Perspectives* (p. 1-28). Boulder, Colorado: University Press of Colorado.
- Simmons, S. E., & Shugar, A. N. (2013). Maya Metallurgical Technology in Late Postclassic-Spanish Colonial Times: The View from Lamanai, Belize. *ArchéoSciences*, 105-123.

- Simmons, S. E., Pendergast, D. M., & Graham, E. (2009). The Context and Significance of Copper Artifacts in Postclassic and Early Historic Lamanai, Belize. *Journal of Field Archaeology*, Vol. 34, 57-75.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, J. F., & Crouch, S. R. (2005). *Fondamenti di Chimica Analitica*. Napoli: Edises.
- Smith, M. E., & Berdan, F. F. (2003). Postclassic Mesoamerica. In M. E. Smith, & F. F. Berdan, *The Postclassic Mesoamerican World* (p. 3-13). Salt Lake City: University of Utah Press.
- Smith, T. M., & Smith, R. L. (2013). *Elementi di Ecologia*. Milano: Pearson.
- Stromsoe, N., & al. (2013). Attribution of sources to metal accumulation in an alpine tarn, the Snowy Mountains, Australia. *Environmental Pollution* 181, 133-143.
- Tankersley, K. B., & al., e. (2011). Evidence for volcanic ash fall in the Maya Lowlands from a reservoir at Tika, Guatemala. *Journal of Archaeological Science* 38, 2925-2938.
- Tanner, S., Baranov, V., & Bandura, D. (2002). Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review. *Spectrochimica Acta B* 57, 1361-1452.
- Taylor, S. R., & McLennan, S. M. (1985). *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell: Oxford.
- Thomas, R. (2001). Part V: The Ion Focusing System. In R. Thomas, *A beginners guide to ICP-MS* (p. 38-44).
- Thomas, R. (2004). *Practical Guide to ICP-MS*. New York: Marcel Dekker.
- Travelblog*. (2011). Tratto da <https://www.travelblog.org/Photos/7222123>
- Tribovillard, N., & al., e. (2006). Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, 12-32.
- Turner, B., & Sabloff, J. (2012). Classic Period Collapse of the Central Maya Lowlands: Insight about human-environment relationships for sustainability. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 109, 13908-13914.
- Tylecote, R. F. (1992). *A history of metallurgy*. Institute of Materials.
- Urban, P., Shugar, A. N., Richardson, L., & Schortman, E. (2013). The Production of Copper at El Coyote, Honduras. In S. E. Simmons, & A. N. Shugar, *Archaeometallurgy in Mesoamerica: Current Approaches and New Perspectives* (p. 77-112). Boulder, Colorado: University Press of Colorado.
- Vile, M., & al., e. (2000). 200 years of Pb deposition throughout the Czech Republic: patterns and sources. *Environ. Sci. Technol.*, 12-21.
- Vinson, G. L. (1962). Upper Cretaceous and tertiary stratigraphy of Guatemala. *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*, 46, 425-456.
- Wahl, D., & al., e. (2006). Holocene vegetation change in the northern Petén and its implications for Maya prehistory. *Quaternary Research*, 65, 380-389.
- Webster, J., & al., e. (2007). Stalagmite evidence from Belize indicating severe droughts at the time of preclassic abandonment, the Maya hiatus and the classic Maya collapse. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1-17.
- Weeks, J. M. (2013). Late Prehistoric K'iche' Metalworking at Utatlan, Guatemala. In S. E. Simmons, & A. N. Shugar, *Archaeometallurgy in Mesoamerica: Current Approaches and New Perspectives* (p. 113-130). Boulder, Colorado: University Press of Colorado.

Wen, X.-Y., & al., e. (2014). Rare earths elements: a potential proxy for identifying the lacustrine sediment source and soil erosion intensity in karst areas. *J. Soils Sediments*, 1693-1702.

West, R. C. (1994). Aboriginal Metallurgy and Metalworking in Spanish America: A brief Overview. In A. K. Craig, & R. C. West, *In Quest of Mineral Wealth: Aboriginal and Colonial Mining and Metallurgy in Spanish America* (p. 5–20). Baton Rouge: Louisiana State University.

Zoller, W. H., Gladney, E. S., & Duce, R. A. (1974). *Science*, 183, 199-201.

(2013). *Guatemala Mineral and Mining Sector Investment & Business Guide*. Washington DC: International Business Publications, USA.

- <http://www.authenticmaya.com>: http://www.authenticmaya.com/central_petén.htm

- <https://www.bergbook.com/cgi-bin/demo10.cgi/BrowseTree?field=subject&separator=:&recurse=1&order=&value=Map%3AAmericas%3ACentral%20America> (Antiquariat Reinhold Berg)

- http://www.authenticmaya.com/maya_culture.htm

- <http://www.latinamericanstudies.org/maya-urns.htm>

*Vorrei ringraziare innanzitutto il Dott. Marco Roman, per l'enorme disponibilità, l'impagabile professionalità e soprattutto per la voglia e la pazienza nel condividere le proprie conoscenze ed esperienze con me.
Grazie di cuore.*

Il Prof. Dario Battistel, non solo per avermi offerto la straordinaria occasione di lavorare ad un progetto di tesi non scontato e stimolante, ma anche per i sinceri consigli e l'aiuto concreto nei momenti più complicati.

La Prof.ssa Eleonora Balliana, per tutto il tempo speso nell'aiutarmi a pianificare i primi passi dopo la laurea, il Dott. Warren Raymond Lee Cairns e la Dott.ssa Marta Radaelli, per la disponibilità, i consigli e l'aiuto nel corso delle analisi ICP-MS e TIC, il dottor Torben Kirchgeorg, per i dati relativi alle precedenti analisi effettuate sul record sedimentario, e tutti coloro che hanno condiviso i propri spazi di lavoro, materiali e strumenti con me in questi mesi.

*Un grazie speciale a Raskals, Skattegat, Dulcimer e a tutti i fioi (in qualunque angolo del mondo vi troviate), siete una parte enorme di ciò che sono e questa esperienza, come il resto della mia vita, non sarebbe mai stata la stessa senza di voi.
Grazie per esserci sempre stati.*

Grazie a Clem, Petit e Ricky, a San Polo 372, alla Cuggi, alla Mary e a tutte le persone meravigliose che mi hanno fatto amare Venezia e questi anni di Università.

Grazie anche alla mia Erasmus Family, per aver trasformato il mio ultimo anno di studi in un'esperienza straordinaria e per avermi aiutato ad aprire la testa e il cuore al mondo.

*Infine grazie a Iwona, perché anche se "non si ringraziano le ragazze perché possono sempre cambiare" (cit.) ad un certo punto arriva una per la quale vale la pena prendere questo rischio. Grazie per essere stata al mio fianco, per avermi sostenuto nei momenti di crisi e aver sempre incondizionatamente creduto in me.
Non sarebbe mai stato lo stesso senza di te.*

*Vorrei dedicare questo lavoro di tesi ai miei genitori, a mio fratello Enrico e a tutta la mia famiglia, per avermi sempre supportato (e sopportato) in cinque anni (abbondanti) di studi e in venticinque anni di vita, per non avermi mai fatto mancare il vostro aiuto e il vostro appoggio nei momenti di instabilità, per avermi cresciuto, educato, spalleggiato e sostenuto sempre.
Non ci sono parole per esprimere la mia gratitudine e il bene che vi voglio.*