



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea Magistrale
in Scienze chimiche per la conservazione e il restauro
Classe LM-54

Tesi di Laurea

**Ricostruzione dei fattori ambientali, climatici e antropici che
hanno influenzato le dinamiche sociali del popolo Rapa Nui**



Relatore

Prof. Dario Battistel

Correlatore

Dr. Elena Argiriadis

Laureando

Mara Bortolini

Matricola 865529

Anno Accademico

2017 / 2018

Indice

Scopo	5
1 Introduzione	6
1.1 Inquadramento	6
1.1.1 Origine dell'Isola.....	6
1.2 Storia dell'isola.....	8
1.2.1 Il primo insediamento	8
1.2.2 La società di Rapa Nui	10
1.2.2.1 Culto dei Moai.....	12
1.2.2.2 Le statue nella cava	16
1.2.2.3 Culto dell'uomo-uccello.....	19
1.2.3 Il collasso della società	21
1.2.4 L'arrivo degli europei	22
1.3 Stato dell'arte	25
1.3.1 I primi studi ambientali	25
1.3.2 Gli studi recenti (dal 2000 a oggi)	28
1.4 Proxy paleoclimatici	34
1.4.1 Paleolimnologia	34
1.4.2 L'archivio: Rano Raraku.....	36
1.4.3 Ricostruire la vegetazione: n-alcani	37
1.4.4. Ricostruire la presenza umana: Steroli	38
1.4.5 Ricostruire il ruolo dei fuochi.....	41
1.4.5.1 Idrocarburi policiclici aromatici	42
1.4.5.2 Monosaccaridi anidri (MA)	46
2 Materiali e metodi.....	49
2.1 Campionamento e pretrattamento.....	49

2.1.1 Essiccamento	51
2.1.2 Ricerca di materiale databile.....	51
2.1.2.1 SEM–EDX.....	52
2.1.3 Datazione con metodo del ¹⁴ C	52
2.2 Fase preanalitica	53
2.2.1 Estrazione	55
2.2.2 Purificazione	56
2.2.3 Concentrazione.....	57
2.3 Elemental analyzer	58
2.4 Gas cromatografia–spettrometria di massa.....	60
2.5 Cromatografia ionica–spettrometria di massa.....	61
3 Risultati	64
3.1 Datazione	64
3.2 Riconoscimento.....	66
3.3 Carbonio organico.....	71
3.4 <i>n</i> -Alcani.....	72
3.5 Idrocarburi policiclici aromatici	78
3.6 Steroli fecali e vegetali	81
3.7 Monosaccaridi anidri.....	85
4 Discussione	89
4.1 Unità 1: ~1977 – 1987.....	89
4.2 Unità 2: ~1904 – 1980.....	92
4.3 Unità 3: ~1708 – 1904.....	94
4.4 Unità 4: ~1456 – 1708.....	97
5 Conclusioni.....	102
Bibliografia	105
Ringraziamenti	112

Scopo

La storia dell'Isola di Pasqua è un mistero affascinante. Il complesso sviluppo sociale ed il successivo collasso sono stati argomento di interesse di storici e scienziati fin dall'arrivo degli europei sull'isola, per via della scarsità di informazioni storiche certe. Storicamente, la chiave di lettura portata avanti dagli studiosi, tende a porre l'accento sulle attività antropiche come principale *driver* di cambiamenti climatici ed ambientali che hanno causato il collasso della società Rapa Nui.

In questo lavoro di tesi si è cercato di individuare le cause che portarono al cambiamento culturale e politico della società di Rapa Nui, focalizzando l'attenzione sui cambiamenti climatici ed ambientali come possibile concausa degli avvenimenti storici dell'isola. Lo studio di parametri associati all'attività antropica ha permesso di valutare in che misura gli abitanti possano aver influito sull'ecosistema dell'isola. A questo scopo, una carota di sedimento proveniente dal lago di Rano Raraku è stata studiata in termini di analisi di marcatori chimici riconducibili alla vegetazione e all'ambiente, alla presenza di incendi e all'attività antropica e mediante l'identificazione di microfossili. Agli strati di sedimento è stata associata una datazione, al fine di ottenere un record temporale relativo alla porzione di sedimento studiato. L'obiettivo della ricerca è stato quello di costruire un profilo di concentrazione dei biomarcatori, lungo la profondità della carota, in cui è stato messo in luce l'andamento caratteristico di ognuno di essi. L'interpretazione di questi profili potrà fornire un'interpretazione globale delle cause e degli effetti che hanno portato al complesso susseguirsi di avvenimenti che hanno caratterizzato la storia di Rapa Nui.

1 Introduzione

1.1 Inquadramento

1.1.1 Origine dell'Isola

L'Isola di Pasqua, o Rapa Nui, è un'isola vulcanica remota nell'Oceano Pacifico (fig. 1). Il primo nome è stato dato dagli esploratori occidentali che nel '700, proprio nel giorno di Pasqua, misero piede su questo fazzoletto di terra. Il secondo nome è stato coniato nel diciannovesimo secolo dai marinai tahitiani, che la trovarono sorprendentemente simile all'isola Rapa (in Polinesia) ma più grande di questa (Nui significa infatti "grande") [1].

L'isola di Pasqua si trova nell'emisfero sud dell'Oceano Pacifico, approssimativamente alla latitudine 27° S e longitudine 109° O. La costa continentale più vicina è quella di Concepción in Cile, che dista 3700 km in direzione sud-est; mentre l'isola più vicina è Pitcairn a sud-ovest, distante 2250 km [1, 2].



Figura 1. Immagine satellitare dell'Isola di Pasqua [goggle earth] e posizione nell'Oceano Pacifico [3].

La forma dell'isola è triangolare, con i lati che misurano rispettivamente 22, 18 e 16 km, e copre una superficie di circa 166 km². L'isola si trova al di fuori del limite meridionale del Tropico del Capricorno, ciò si traduce in una temperatura dell'acqua al di sotto dei parametri ottimali per la crescita dei coralli per la formazione di una barriera come quella delle isole polinesiane più prossime. Questo aspetto fa sì che la costa dell'isola subisca una forte erosione per il moto ondoso e che la linea costiera sia prevalentemente rocciosa. Lo strapiombo più alto misura circa 300 m e disegna il limite meridionale dell'isola [1].

Le temperature medie oscillano tra 15 e 21 °C durante i mesi più freddi e tra i 20 e i 27 °C durante l'estate. Le precipitazioni sono poco abbondanti come portata, ma relativamente costanti durante le stagioni. Il mese più piovoso è maggio, con una media di 120 mm di precipitazioni, mentre quello più secco è ottobre, con 70 mm [2, 4].

Le tre cime montuose dell'isola sono vulcani estinti poco ripidi. Quella più alta (Terevaka) supera di poco i 500 metri sul livello del mare e si trova all'estremità nord. Poike (460 m) e Rano Kau (300 m) si elevano rispettivamente dall'angolo est e sud dell'isola. Rano Kau è un grande cratere cavo del diametro di 1,5 km [1].

L'origine vulcanica è stata recentemente avvalorata da alcuni studi che confermano l'isola come membro finale di un *hot spot* vulcanico. La placca oceanica di Nazca, muovendosi sul mantello terrestre, ha portato alla formazione dell'isola attraverso la deposizione di materiale vulcanico fino alla superficie dell'oceano [5]. I vari picchi e crateri visibili sull'Isola sono quindi da intendere come parti dello stesso grande vulcano sottomarino di 3000 metri di altezza [5].

L'isola presenta una grande quantità di caverne sotterranee, formatesi durante le eruzioni vulcaniche quando i flussi di lava si raffreddavano esternamente mentre all'interno scorreva ancora magma fuso. L'elevato numero di cavità porta ad avere un effetto di inaridimento del terreno. L'acqua piovana, infatti, defluisce nel suolo e non riesce ad essere trattenuta negli strati superficiali. Questo comporta che l'isola non presenti corsi d'acqua permanenti: i laghi paludosi esistenti sono i crateri riempiti di acqua piovana di Rano Kau, Rano Raraku e Rano Aroi [1]. Rano Raraku e Rano Aroi sono due esempi dei numerosi coni secondari che punteggiano l'Isola di Pasqua.

L'origine vulcanica di Rapa Nui si riflette sulla costituzione litologica poiché le rocce sono quasi esclusivamente di tipo magmatico. Si trovano sull'isola quattro principali tipi di roccia magmatica: basalto, tufo, scoria e ossidiana [6]. La più grande e importante, da un punto

di vista archeologico, cava di tufo è situata a Rano Raraku, nei pressi dell'estremità nord-orientale di Rapa Nui [1].

Oggi l'Isola è abitata da 7750 persone, censite nel 2017 [7], e la maggior parte delle attività umane si concentrano nell'unica città: Hanga Roa, situata a sud-est. Il parco nazionale di Rapa Nui, che copre circa il 40% della superficie dell'isola, è parte del patrimonio culturale UNESCO a partire dal 1995 [8].

1.2 Storia dell'isola

1.2.1 Il primo insediamento

Il primo a mettere piede sull'isola, secondo i racconti tramandati dagli abitanti di Rapa Nui, fu Hotu Matua, il primo capo, che con un seguito di qualche decina di compagni di viaggio, partì dalla Polinesia e si insediò sull'isola. Le possibili ragioni che spinsero Hotu Matua ad intraprendere il viaggio non verrà approfondito in questa sede. Ci interessa piuttosto capire come e quando questi uomini affrontarono un viaggio in mare aperto durato decine di settimane.

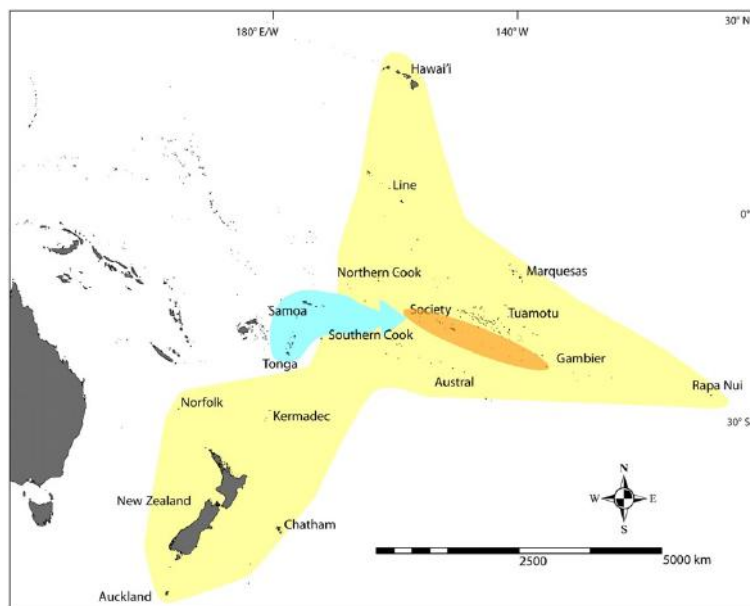


Figura 2. prima espansione dalla Polinesia occidentale (in azzurro) alle Isole delle Società e Gambier (in arancione) e poi a tutta l'area in giallo [9]

L'arrivo sull'isola è stato ampiamente dibattuto dagli studiosi. Alcuni sostengono che la scoperta di un'isola così remota non possa che essere frutto di un'ostinata e capillare espansione di popolazioni di esperti navigatori polinesiani, mentre altri attribuiscono alla casualità e ad una navigazione alla deriva, la scoperta di un fazzoletto di terra in mezzo alla enormità del Pacifico [9]. Probabilmente la verità sta nel mezzo: se da un lato l'abilità a navigare l'oceano degli esploratori polinesiani è indubbia, bisogna considerare che l'isola di Pasqua è rimasta per secoli un avamposto isolato, escluso dai contatti e dai commerci con le altre isole polinesiane. Ciò che convince del fatto che l'isola sia stata scoperta dai polinesiani, è che questi abbiano colonizzato la maggior parte degli arcipelaghi del Pacifico durante una lunga esplorazione iniziata intorno al 1000 d.C. durata circa 300 anni. Rapa Nui potrebbe rappresentare l'ultima tappa di un viaggio verso l'estremità orientale del Pacifico (fig.2) [9].

L'imbarcazione che portò Hotu Matua e i primi coloni sull'isola era, con buona probabilità, un'imbarcazione leggera, veloce, ed equipaggiata per portare provviste per l'insediamento sull'isola. Un catamarano lungo circa 10/15 metri, storicamente usato dai polinesiani, poteva trasportare un carico fino a 9000 kg di scorte e passeggeri. Sull'imbarcazione di Hotu Matua, oltre ai passeggeri viaggiavano con buona probabilità anche maiali, cani, polli e ratti domestici, oltre che piante, frutta, cibo, tessuti, suppellettili e una buona scorta di acqua dolce.

Gli antichi polinesiani erano abilissimi nella navigazione, si orientavano in modo eccellente e sapevano disegnare rotte molto precise con le stelle. Oltre a riconoscere e a saper aspettare i venti giusti, necessari per navigare in direzione opposta agli alisei (che soffiano sul Pacifico da est a ovest), erano anche capaci di individuare le correnti superficiali. Sapevano dirigersi lungo la giusta direzione seguendo gli agglomerati nuvolosi che si concentrano al di sopra delle isole e gli uccelli marini che vi fanno tappa. Quindi, grazie alla loro esperienza, Rapa Nui e i suoi isolotti (il cui raggio copre un'area di circa 23 km) riusciva ad essere percepibile a chilometri di distanza prima ancora di essere avvistata [1, 10].

Un altro aspetto da tenere in considerazione è il fatto che l'Isola di Pasqua, nonostante alcune oscillazioni del numero di abitanti, sia sempre rimasta abitata. Questo rafforza la teoria secondo cui il viaggio non fu completamente accidentale: senza le conoscenze acquisite dall'esperienza delle precedenti colonizzazioni, i primi abitanti non sarebbero

riusciti a sopravvivere (cosa che avvenne alle isole Henderson e Pitcairn che furono scoperte casualmente da pescatori spinti fuori rotta da tempeste) [1].

1.2.2 La società di Rapa Nui

Hotu Matua si stabilì inizialmente sulla spiaggia di Anakena, a nord, unico punto di approdo per delle piccole imbarcazioni polinesiane. Da quel momento in poi i polinesiani iniziarono a insediarsi sull'isola, costruendo rifugi sempre più sofisticati e dando vita ad un complesso sistema sociale e culturale [1]. Un argomento molto dibattuto dagli studiosi riguarda il numero di abitanti sull'isola nel momento di massimo sviluppo sociale e culturale. Le stime variano da 6000 a 30000 persone e sono state realizzate sulla base dei resti delle case, considerando che ci potessero vivere nello stesso momento da 5 a 15 persone, o sulla conta dei capiclan e dei relativi seguaci partendo dal numero di *ahu* e *moai* eretti [10]. Le prime stime realizzate tendevano ad abbondare nella conta degli abitanti per giustificare l'imponente mole di lavoro per la costruzione delle statue, ma in realtà, come si vedrà successivamente, la realizzazione delle statue richiedeva una forza lavoro molto minore a quella che si potrebbe pensare [3, 11]. Hunt e Lipo [12, 13], considerano che le stime proposte siano state costruite per enfatizzare un fenomeno di sovrappopolazione e collasso. Loro reputano che il declino della popolazione si sia verificato dopo il contatto con gli europei che portarono malattie e deportarono come schiavi centinaia di isolani in Cile [1, 10, 13].

La società era divisa in classi, come anche nel resto della Polinesia, e ciò è stato evidenziato dagli archeologi attraverso lo studio di resti attribuiti a differenti tipi di case. I capi vivevano in case chiamate *hare paenga*, lunghe da 9 a 12 metri e larghe 3, dotate di un basamento in pietra basaltica, una struttura portante di legno, e una copertura di paglia. La forma degli *hare paenga* è assai curiosa: il profilo ricalca quello di una canoa, con le estremità smussate e la copertura corrisponde alla curvatura dello scafo rovesciato. Il piccolo ingresso e il forno si trovavano lungo i lati lunghi della struttura. Ogni casa era dotata di una terrazza antistante l'ingresso con una pavimentazione di pietre arrotondate (fig.3) [10].

Dentro un'unica casa potevano abitare fino a 12 persone. Ai più anziani era dedicata la parte centrale della casa, più arieggiata e ampia, mentre i giovani dormivano alle estremità, dove lo spazio era più angusto [1].

Le case delle persone comuni erano delle strutture di pietra costruite a secco e si trovavano verso l'entroterra. Vicino ai villaggi sono stati ritrovati resti di strutture chiamate *hare moa*; si tratta di pollai molto sofisticati, anche questi costruiti con lastre di pietra sovrapposte, a secco, che potevano raggiungere un'altezza di 2-3 metri. Le strutture erano ben sorvegliate e difficilmente depredate, segno che i polli erano una risorsa alimentare molto importante per gli abitanti dell'isola [1, 10].



Figura 3. Resti delle fondamenta di un hare paenga [eisp.org].

I racconti degli isolani, avvalorati dai risultati degli studi archeologici, sono concordi nel dire che la superficie dell'isola era divisa in 12 parti che si estendevano radialmente dall'entroterra alla costa, ognuna sotto la giurisdizione di un clan. La struttura territoriale radiale era frequente in altre isole della Polinesia, ma ciò che sembra essere unico dell'Isola di Pasqua è il fatto che, nonostante i vari clan fossero rivali, erano economicamente e politicamente relazionati tra loro. Il governo dell'isola in mano al clan dei *Miru*, diretti discendenti di Hotu Matua, il cui centro era nella località di *Anakena* [1, 10].

I legami tra i clan si basavano sulla dipendenza reciproca: il territorio fortemente disomogeneo costringeva i vari gruppi a stringere relazioni per avere l'accesso a risorse agricole e alle cave di pietra, alle zone pescose e ai depositi di ossidiana [10].

Il periodo di maggiore sviluppo della società è quello caratterizzato dalla produzione delle statue monumentali che rendono Rapa Nui unica al mondo.

1.2.2.1 Culto dei Moai

I *moai* sono statue lapidee ricavate dal tufo abbondantemente presente sull'isola, e in larga parte nel sito di Rano Raraku. La maggior parte delle statue misura tra i 4,5 e i 6 metri di altezza e pesa dalle 10 alle 270 tonnellate [10]. Rappresentano degli esseri umani dai tratti raffinatamente semplificati: vengono raffigurati fino alla vita e con una grande testa di forma rettangolare su cui svetta, sotto la fronte dritta, un naso lungo e appuntito (fig. 4). Le orecchie presentano lobi allungati e delle fenditure ad indicare che fossero forati; il mento è appuntito. La bocca è rappresentata con una leggera sporgenza e una fenditura a dividere le labbra chiuse. Il rilievo della bocca fa assumere alle statue un'espressione seria e leggermente imbronciata. Le spalle sono poco pronunciate e tondeggianti, mentre l'addome viene caratterizzato in alcuni casi da due sporgenze per i capezzoli e un'incisione circolare per l'ombelico. Le statue sono state sempre riconosciute come maschili, anche se in realtà appaiono generalmente asessuate. Le più semplici non sono riconducibili ad un genere specifico: solo in pochi casi le statue sono particolareggiate con una barba appuntita o con un'incisione sul ventre che richiama una vulva. Le braccia sono delineate lungo il busto con le mani e le lunghe dita in prossimità dell'addome sporgente. Questa rappresentazione veniva usata anche nelle altre isole della Polinesia per rappresentare la conoscenza dei riti e delle tradizioni orali, contenute nell'ombelico [1].



Figura 4. Moai posizionati sulle piattaforme [ilsecoloxix.it].

La quasi totalità dei documenti scritti dai primi europei che visitarono l'isola di Pasqua, parlano del fatto che le statue non si trovassero in piedi, ma sembravano essere state abbattute. Fino a poco più di 20 anni fa tutte le statue giacevano sdraiate ai piedi delle piattaforme di pietra, ma oggi, con il lavoro iniziato dall'archeologo Claudio Cristino si possono ammirare come dovevano essere state collocate originariamente, sulle loro piattaforme [10].

Fino al XXI secolo si credeva che le statue non fossero state realizzate con un'espressione del volto, ma durante alcuni scavi condotti da Sonia Haoa nel 1978 ai piedi di una delle statue di *Anakena*, sono stati portati alla luce dei pezzi di scoria rossa e corallo bianco che formano un occhio ovale dotato di pupilla (fig.5). L'occhio così ricomposto si adattava perfettamente all'orbita vuota di una delle statue, che assumeva così un'espressione viva e uno sguardo rivolto verso il cielo [14]. Dopo questa scoperta, anche altri frammenti di occhi vennero recuperati ai piedi delle statue, in alcuni casi le pupille erano state realizzate con frammenti di ossidiana [1].



Figura 5. Moai sulla piattaforma con orbite e pupille ricostruite.

Il motivo per cui nessuno degli esploratori europei che vide le sculture ancora in piedi facesse cenno agli occhi delle sculture, è che avessero probabilmente una valenza cerimoniale e venissero posti sulle statue solo in determinate occasioni [1].

Se da un lato è vero che le sculture appaiono semplici nella loro esecuzione, si inizia a delineare una certa articolazione del culto dei *moai* e della società in cui gli abitanti di Rapa Nui vivevano.

Sul retro delle enormi statue sono presenti delle incisioni simili a bassorilievi che rappresentano dei tatuaggi riconducibili all'appartenenza ad uno specifico clan o villaggio. All'altezza del bacino, sulla schiena delle statue, si possono vedere dei segni che rappresenterebbero le pieghe di un perizoma cerimoniale chiamato *maro*. Questo particolare indumento sacro veniva indossato in tutta la Polinesia dai sacerdoti e dalle autorità [1].

Alcune delle sculture presentano sulla testa una sorta di copricapo cilindrico, chiamato *pukao*, che veniva realizzato con grosse rocce di scoria rossa. Questi copricapi potrebbero identificare o richiamare il potere spirituale, *mana*, della persona raffigurata [1].

Mai nella storia dell'isola di Pasqua si sono avute evidenze sul fatto che i *moai* portassero il nome di qualche divinità. Con buona probabilità invece, le enormi sculture rappresentano gli antenati o le autorità di un clan. La prima statua ad essere realizzata fu probabilmente quella presente nella località di *Tahai* (vicino ad Hanga Roa), alta 5 metri, pesante 20 tonnellate e datata intorno al XII secolo; la più recente è ad Hanga Kioe, datata 1650 d.C. alta 4 metri [1].

Le statue, una accanto all'altra e tutte diverse tra loro, venivano poste su altari di pietra chiamati *ahu*, posizionati in prossimità del mare (fig.6). Sono presenti 300 altari di pietra lungo praticamente tutta la linea costiera dell'isola e in prossimità di alcuni gruppi di case dell'entroterra, gli *ahu* fungevano da piattaforma per ben 393 statue. La posizione delle piattaforme non è casuale, ma sembra essere collegata all'astronomia: la maggior parte degli *ahu* è orientata in direzione dell'alba e del tramonto, altri invece seguono la direzione dell'equinozio o del solstizio crescente [1]. Contrariamente a quanto si possa immaginare, le sculture posizionate sugli *ahu* non guardano verso l'oceano ma verso l'entroterra dell'Isola. Recenti studi hanno approfondito questo tema dimostrando una probabile correlazione tra la posizione degli *ahu* e la presenza di acqua dolce in quella particolare area [15].

Ogni territorio aveva i propri *ahu* con le statue, e pare che una fonte di rivalità fossero proprio i *moai*: i clan, per dimostrare la propria ricchezza e prestigio gareggiavano per costruire statue sempre più grandi e belle [1, 10].



Figura 6. Ahu della spiaggia di Anakena [fonte: easterisland.travel]

Già in altre parti della Polinesia erano presenti strutture analoghe agli *ahu*: i *marae* osservabili all'isola di Mangareva in Polinesia Francese erano dei santuari per dei ancestrali. Nelle Isole della Società alcune semplici lastre verticali poste davanti a piattaforme rappresentavano gli antenati di alcune tribù. Ancora, similmente, nelle Isole Marchesi sono presenti sculture lapidee nei santuari che servivano a mantenere viva la memoria di sacerdoti o capi importanti [1]. L'architettura degli *ahu* di Rapa Nui dimostra, così come le statue, una certa sofisticatezza tecnologica. Gli *ahu*, infatti, erano costruiti con pesanti lastre di pietra finemente sagomate, senza l'uso di malte, e servivano da contrafforte per sostenere il peso delle statue. La lunghezza degli altari raggiunge anche i 150 metri, mentre l'altezza arriva a 3 metri dal lato rivolto verso il mare. Di fronte agli altari il terreno forma una rampa che veniva ricoperta con grosse pietre tondeggianti trovate sulle spiagge vicine [1, 16].

All'interno di alcuni altari sono stati trovati dei tumuli, nonostante la cremazione dei defunti fosse più diffusa. Alle spalle di alcuni altari sono stati rinvenuti i resti di forni crematori, in cui sono state ritrovate ossa di uomini e animali, oltre ad una grande quantità di piccoli oggetti di pietra e ossidiana. Probabilmente gli *ahu* fungevano da altare votivo in cui venivano poste offerte e svolti riti. Molti archeologi sono concordi nel dire che il cannibalismo era largamente presente sull'isola, principalmente per scopi rituali [1].

I *moai* sugli *ahu* rappresentano il limite tra un mondo terreno e uno spirituale, la loro orientazione verso l'interno dell'isola era probabilmente adoperata per suscitare una certa

ostentazione del potere: le sculture non sembrano essere state costruite per dialogare con chi le osserva, piuttosto anzi, appaiono voler suscitare maestosità e protezione.

1.2.2.2 Le statue nella cava

Lungo le strade in prossimità di Rano Raraku (e all'interno del cratere) si trovano, a diversi livelli di compimento, 494 statue (fig. 7). La cava ha un aspetto abbandonato, si possono infatti trovare, sparpagliati per terra, gli utensili di basalto utilizzati per estrarre dalla pietra le enormi figure [10]. Tra queste si trova la scultura più grande di tutte, chiamata El Gigante, lunga poco meno di 23 metri e pesante 270 tonnellate. Questa statua non è mai stata innalzata, probabilmente proprio per la sua immensa mole, e giace nel suo letto di pietra lungo le pendici di Rano Raraku [1].



Figura 7. Esterno del cratere di Rano Raraku [fonte: easterisland.travel]

Intorno a questa statua, e intorno a tutte quelle incompiute, si cela un altro mistero: come mai non furono mai completate e perché impegnarsi a sagomare una scultura di tale imponenza se era impossibile poi metterla in piedi e portarla alla sua piattaforma?

Grazie alle statue ritrovate a Rano Raraku è stato possibile formulare delle risposte a questo interrogativo, che tra poco verranno esposte.

Una produzione artistica così imponente, sia come numero di opere che come grandezza delle stesse ha portato inevitabilmente gli studiosi e gli esploratori a domandarsi quanta manodopera fosse necessaria per realizzare, trasportare e porre in sede tutte queste

sculture insieme alle rispettive piattaforme. Tale manodopera doveva essere supportata da un surplus alimentare che oggi è difficilmente immaginabile dato che l'Isola appare scarsamente abbondante di fonti alimentari. L'assenza di una barriera corallina non permette di attingere alla ricchezza ittica delle altre isole polinesiane. Inoltre, non sono presenti grandi quantità di uccelli marini e, all'arrivo dei primi colonizzatori, non erano presenti mammiferi o animali indigeni addomesticabili, ad esclusione dei polli, introdotti dai primi insediatori [1, 10].

Dal punto di vista pratico, il tufo di Rano Raraku è una roccia facile da lavorare e veniva intagliata adoperando degli strumenti appuntiti di pietra basaltica, forse dotati di manico. Probabilmente il tufo veniva bagnato per essere ammorbidito durante le fasi di estrazione della statua [1].

Grazie al fatto che lungo le pendici interne ed esterne di Rano Raraku sono presenti moai a diversi stadi di lavorazione, è stato possibile ricostruire le varie successioni di creazione di una statua. Per prima cosa veniva misurato e abbozzato il blocco di pietra rettangolare da cui sarebbe nata la statua distesa sulla schiena, poi venivano ricavati i tratti essenziali della testa e del corpo, quindi veniva realizzato il volto. Una volta che l'opera era ad uno stadio avanzato di realizzazione, iniziava ad essere intagliato il retro della scultura. Si realizzava una sorta di chiglia che doveva fungere da ultimo sostegno prima che l'opera fosse portata fuori dalla propria nicchia. A questo punto venivano realizzati gli ultimi dettagli del volto (esclusi gli occhi) e le braccia. Una volta che l'operazione di intaglio dell'opera era conclusa, venivano rimossi gli ultimi strati di pietra che tenevano la statua ancorata alla sua nicchia. Se tutto andava per il meglio, una volta realizzato, il *moai* doveva essere trasportato lungo le pendici e poi portato alla sua destinazione finale. Le sculture venivano realizzate generalmente con la parte bassa rivolta verso valle, in questo modo era più semplice guidarle e farle scivolare lungo il crinale seguendo dei sentieri. È possibile che, in questa fase, fosse necessario impiegare tronchi robusti e corde [1, 16].

Probabilmente, durante le varie fasi della lavorazione, si potevano avere dei danneggiamenti legati anche a difetti della pietra. In questi casi era più semplice abbandonare l'opera incompiuta piuttosto che correggerla, data l'abbondanza di tufo vulcanico a Raraku [1]. Questo aspetto spiegherebbe in parte l'abbondanza delle sculture incompiute.

Ai piedi del versante interno ed esterno del cratere di Rano Raraku sono stati abbandonati un centinaio di moai terminati, tali e quali a quelli posizionati sugli *ahu*. Una spiegazione di tale "incuria" potrebbe essere legata al fatto che l'offerta di statue fosse superiore alla loro domanda, oppure un'altra ipotesi è che le sculture abbandonate ritraessero persone ancora in vita e che non potessero essere trasportate sugli *ahu* finché queste non fossero decedute. Tuttavia l'abbandono, nonostante lo sforzo per la realizzazione, potrebbe essere legato al fatto che la costruzione delle sculture fosse effettivamente più semplice del loro trasporto alla destinazione finale. Quest'ipotesi è supportata dal fatto che il tufo vulcanico ha una durezza di poco superiore a quella del gesso [1].

I primi studiosi tra la fine dell'Ottocento e durante il Novecento, hanno approfondito questo punto cercando di misurare lo sforzo umano necessario alla realizzazione di tutte le sculture. Negli anni '50, una squadra di sei persone capaci di adoperare gli strumenti di basalto, riuscì a scolpire il contorno di una statua di 6 metri in tre giorni. Da ciò si calcolò che per la realizzazione completa di una statua dovevano essere necessari da 12 a 15 mesi. Bisogna però considerare che gli scultori di Raraku erano molto esperti e la loro vita era dedicata esclusivamente alla costruzione dei *moai*. Il lavoro di scultore veniva tramandato di padre in figlio e le famiglie di scultori abitavano all'interno o poco distante dal cratere. Secondo alcuni racconti degli isolani, gli scultori erano un gruppo a cui veniva concesso il privilegio di non dover ricoprire altri compiti nella comunità [1, 10]. Secondo altri studi, basati sull'esperienza degli scultori, si è ipotizzato che l'abbozzo di un *moai* potesse richiedere appena 15 giorni. Considerando quindi una squadra di una ventina di persone che operavano su una statua sola, era probabile che venisse completata nell'arco di qualche mese. Calcolando un migliaio di sculture e un lasso temporale di attività di 5 secoli si può evincere che anche un gruppo non particolarmente numeroso di persone potesse aver completato tutte le statue presenti a Rapa Nui [17].

L'interrogativo più frequente tra gli studiosi e i visitatori dell'isola è come le statue siano state trasportate da Rano Raraku fino agli *ahu* che le dovevano accogliere. La risposta a questo interrogativo ha spesso portato alla facile conclusione che la megalomania e il fanatismo degli isolani li abbia spinti a consumare tutte le risorse naturali dell'isola al semplice scopo di muovere i *moai*. Molti studiosi hanno approfondito questo tema costruendo modelli e cercando di valutare quale fosse il metodo di trasporto più efficiente in quanto a forza lavoro e uso di funi e tronchi. Bisogna considerare che uno dei problemi

del trasporto non era tanto il peso delle statue, quanto la loro fragilità, insita nella natura del materiale litico che adoperavano. È necessario anche ricordare che solo i *moai* più piccoli (fino a 4 metri di altezza) vennero trasportati per lunghe distanze[1].

L'ipotesi più accreditata, nonché raccontata anche dagli isolani, è che le statue venissero trasportate con una sorta di slitta di legno a forma di Y, sulla quale veniva legata la statua supina. Alla slitta venivano legate delle funi per trascinarla su dei binari di legno che probabilmente venivano lubrificati con della polpa di tubero. Da una ricostruzione si evinse che 180 persone erano in grado di trasportare in questo modo una statua di 10 tonnellate[1, 16].

1.2.2.3 Culto dell'uomo-uccello

Ad un certo punto della storia si assiste ad un drastico cambiamento della società (iniziato probabilmente circa un secolo prima dell'arrivo degli europei) provocato, forse, da una riduzione delle risorse alimentari e/o a causa di un esteso disboscamento delle foreste presenti sull'isola. I documenti degli europei riguardanti le statue raccontano di un crescente numero di *moai* abbattuti nel corso del XVIII e XIX secolo, è probabile quindi che le faide tra i vari clan siano perdurate per lungo tempo [1].

Con la distruzione dei *moai* il culto cambia: la cava di tufo da cui venivano estratte le statue viene abbandonata, il centro culturale si sposta da Rano Raraku a Orongo (nei pressi di Rano Kau) e inizia il culto dell'uomo-uccello. Il nuovo simbolo di prosperità e potere è una *Make-make*, il dio creatore. La nuova divinità è collegata agli uccelli migratori, tra cui il più importante è la sterna fuligginosa, che stagionalmente arrivava sugli isolotti che si trovano di fronte all'estremità meridionale dell'isola per deporre le uova. La parte più importante del culto è la competizione che ogni anno si svolgeva tra i vari clan: il primo uomo che riusciva a discendere la scogliera di Rano Kau, nuotare fino a Motu Nui (fig.8) e a portare intatto il primo uovo di sterna fuligginosa veniva nominato capo e, insieme al suo clan, governava l'isola [18].

Durante il periodo di massimo sviluppo del culto vengono realizzate numerose rappresentazioni di figure di uccello con tratti antropomorfi incidendo le rocce di tufo intorno all'area di Orongo (fig. 8) [1].

L'accentramento del potere divino è un evento particolare a Rapa Nui perché prima, la religione, basandosi sulla divinizzazione degli antenati (*moai*), aveva una dimensione pressoché familiare [1].

Questo nuovo culto perdura dopo l'arrivo dei primi europei sull'isola, quando alcuni missionari nell'800 introdurranno il cristianesimo.



Figura 8. Incisioni nel tufo nei pressi di Orongo. Sullo sfondo le isolette di Motu Kao Kao, Motu Iti e Motu Nui [easterisland.travel].

A metà del 1800 sono state rinvenute per la prima volta, proprio da parte di un missionario, le tavolette Rongorongo. Si tratta di manufatti lignei con numerosi geroglifici a forma di uccelli, ami e pesci. La tradizione orale le fa risalire all'inizio della storia di Rapa Nui, attribuendone l'origine a Hotu Matua che le avrebbe portate dalla Polinesia; a tutt'oggi non sono state ancora decifrate [1]. Orliac ha studiato alcune di queste tavolette, riconoscendo la specie arborea da cui sono state ricavate: *Thespesia populnea*, una pianta abbondante nelle isole del Pacifico occidentale. Il risultato della datazione al radiocarbonio su una di queste, 80 ± 40 anni fa, appare però incongruente con la storia raccontata dalle leggende degli isolani [19].

1.2.3 Il collasso della società

Tutti i manuali e le pubblicazioni che trattano lo sviluppo della società preistorica dell'Isola di Pasqua, si imbattono in un periodo storico di drastico cambiamento delle abitudini e delle attività sociali e culturali degli abitanti. Questo periodo viene generalmente collegato ad un collasso del numero di abitanti e delle risorse a loro disposizione. Gli studiosi hanno fatto corrispondere questi eventi drammatici ad un periodo collocato a cavallo dell'arrivo degli europei. Dopo l'arrivo di Roggeveen i report degli altri esploratori descrivono un numero sempre crescente di *moai* precipitati dalle proprie piattaforme. L'ipotesi che più ha preso piede, accompagnata anche da tradizioni orali a supporto, è che pochi decenni prima dell'arrivo degli europei si scatenarono violenti conflitti tra clan rivali. I *moai* venivano quindi abbattuti in segno di superiorità di un gruppo sull'altro e si accesero numerose battaglie. Queste ipotesi sono state supportate dal fatto che in moltissimi scavi vennero rinvenuti una grande quantità di utensili in ossidiana taglienti e appuntiti [1]. Il quadro descritto da alcuni studiosi è assai drammatico: una forte diminuzione delle provviste e la deforestazione dell'isola si accompagnarono l'abbattimento dei *moai* e ad una vera e propria guerra civile [10]. Le evidenze di cannibalismo vengono in alcuni casi descritte come modalità per sopperire alla carestia [1]. Da molti autori il momento di collasso sociale iniziò nel 1680 [10, 11, 20] con una battaglia sanguinosa tra due gruppi rivali nei pressi di Poike. Questa datazione è strettamente connessa alle tradizioni orali ma non è supportata da datazioni scientifiche [11] è però centrata in un periodo più lungo a cui fa corrispondere l'estinzione delle palme e la crisi socio-politica.

Da altri studiosi è stata avanzata l'ipotesi che i primi abitanti di Rapa Nui si siano insediati in un territorio molto fragile, in cui la loro pressione antropica, anche modesta produsse cambiamenti ecologici su larga scala [12]. Lo studio delle punte in ossidiana ha poi prodotto dei risultati in contrapposizione all'ipotesi della guerra civile, pare infatti che la forma dei *mata'a* non fosse adatta all'uso come armi, ma più come oggetti domestici e agricoli [3]. Recenti studi hanno dimostrato inoltre che prima dell'arrivo degli europei ci fu un'intensificazione della produzione agricola collegabile ad un momento di picco della popolazione. È stato inoltre sollevato come la forte variabilità climatica dell'isola abbia portato la popolazione ad adottare strategie per la coltivazione in zone molto aride [21]. Una delle tecniche adottate dagli agricoltori fu la fertilizzazione litica. Si tratta di un

procedimento molto efficiente: sulle terre destinate all'agricoltura venivano sparpagliate una grande quantità di pietre di tufo. La loro funzione, grazie all'elevata porosità di questa pietra, era quella di immagazzinare acqua e mantenere un apporto di umidità costante del suolo; l'acqua altrimenti sarebbe evaporata velocemente dal terreno per l'influenza dei venti. La solubilizzazione dei sali minerali contenuti nella roccia provvedeva ad un continuo rilascio di sostanze nutritive nel terreno. Inoltre, il calore liberato dalle pietre riscaldate durante la giornata permetteva di avere una temperatura costante del suolo durante la notte [10]. È probabile che il sistema della fertilizzazione si sia reso necessario quando ormai il numero di palme sull'isola era già molto basso.

1.2.4 L'arrivo degli europei

Il primo giornale di bordo a parlare dell'Isola di Pasqua fu quello della nave *Afrikaansche Galei* comandata dall'olandese Jacob Roggeveen che arrivò sull'isola il 5 aprile 1722 (giorno di Pasqua). La descrizione che ne fecero parlava di un paesaggio completamente sabbioso, avvicinandosi corressero la loro descrizione indicando che quella che dal largo della costa sembrava sabbia, era in realtà erba e fieno secco. Sul giornale di bordo parlarono anche di un clima molto instabile: "... con tuoni, lampi, pioggia scrosciante e venti da nordovest". Qualche giorno dopo l'arrivo degli olandesi, una canoa proveniente dall'isola percorse il braccio di mare che separava la nave dalla costa; il nativo a bordo apparve felice e non spaventato o meravigliato di incontrare gli occidentali. Questo elemento sembra suggerire che gli abitanti di Rapa Nui fossero già venuti in contatto con altri visitatori. Se gli olandesi fossero stati i primi ad arrivare su un'isola così remota e in cui gli abitanti erano rimasti gli unici nel mondo per generazioni, l'arrivo di una nave di stranieri sarebbe stata quantomeno sconvolgente. Un altro indizio del fatto che gli olandesi non fossero stati i primi ad arrivare sull'isola è che Roggeveen stava cercando l'isola segnalata nel 1687 dal bucaniere inglese John Davis. Quest'ultimo aveva descritto un'isola sabbiosa a 500 miglia dalla costa cilena e alla latitudine 27° S, improbabilmente si trattava di Rapa Nui (lontana 3000 km dal Cile), ma non si hanno comunque sufficienti descrizioni provenienti dalle altre navi, che navigavano in quel periodo nel Pacifico meridionale, che potrebbero essere venute in contatto con Rapa Nui e i suoi abitanti [1].

L'Isola di Pasqua ha sempre suscitato negli europei un forte fascino, tanto che da Roggeveen in poi, tutti quelli che misero piede sull'isola furono inclini ad esagerare le descrizioni degli abitanti, del loro culto e, soprattutto, delle statue. Il primo studio dell'isola è quello di James Cook, il quale approdò a Rapa Nui nel 1774. Il comandante inglese era partito nel 1772 con due navi dall'Inghilterra, con l'intento di circumnavigare la terra alla latitudine più bassa possibile per trovare il leggendario polo sud. Cook riuscì per primo ad attraversare il Circolo Polare Antartico, ma navigare in condizioni così rigide gli costò quasi la vita. Cook ebbe una grave infezione e la ciurma si ammalò di scorbuto. Date le condizioni così deboli di tutto l'equipaggio, il comandante ordinò di fare rotta verso nord, e fu così che arrivarono nei pressi dell'Isola di Pasqua. Una imbarcazione di isolani fece visita alla nave portando in dono delle banane, poi Cook e i suoi scesero sull'isola per barattare utensili e vestiti per polli, banane, patate dolci e canna da zucchero. La singolarità della visita di Cook a Rapa Nui fu che riuscì a comunicare con gli abitanti dell'isola: tra il gruppo di suoi uomini in ricognizione nell'entroterra c'era un tahitiano che riuscì in parte a conversare con gli isolani. L'equipaggio inglese rimase sull'isola solo quattro giorni [1].

Tra l'esplorazione di Roggeveen e quella di Cook alcuni spagnoli partiti dal Perù arrivarono sull'isola nel 1770, ma della loro visita è riportata solo qualche riga sul giornale di bordo.

Nel 1876 l'esploratore francese conte di La Pérouse visitò l'isola per poche ore, ma fu il primo a fornire una testimonianza grafica -anche se non esattamente ricalcante- dei *moai*.

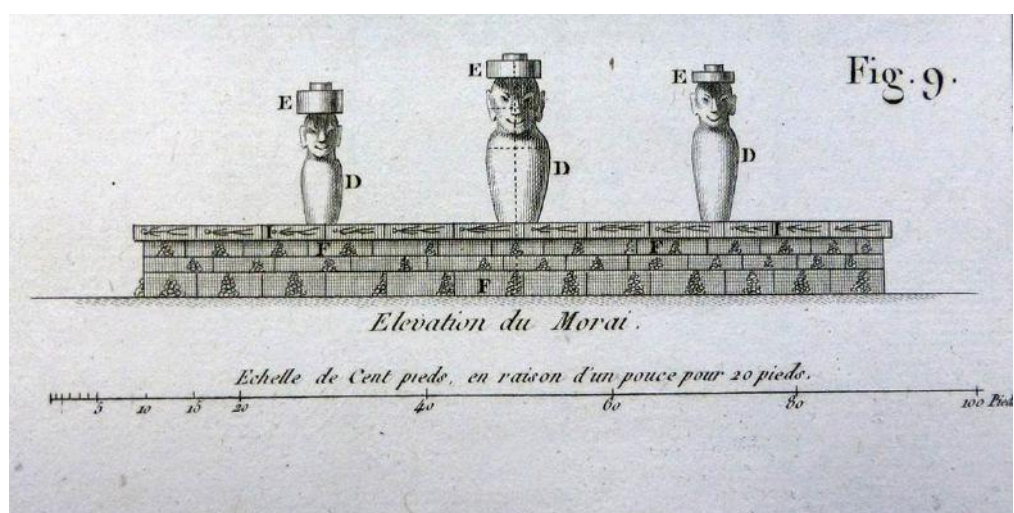


Figura 9. "Elevazione dei moai", illustrazione del diario di bordo della spedizione di La Pérouse, 1876, [fineaeramerica].

Dopo i francesi fu la volta dei tedeschi: nel 1882 il capitano Geisler arrivò sull'isola con l'intenzione di iniziare a scavare e portare alla luce manufatti per il museo *Kiserliches* di Berlino. A loro si deve la scoperta di una casa nell'antico villaggio di Orongo e degli *hare moa* (pollai) [1].

Il primo lavoro archeologico più dettagliato fu eseguito da un gruppo di americani che arrivarono sull'isola nel 1886. Gli studiosi americani censirono 555 *moai* e 113 *ahu*, trovarono informazioni sui riti e le cerimonie che venivano fatte nel villaggio di Orongo. Documentarono numerosi petroglifi, caverne, tombe e dipinti. Raccolsero poi molte informazioni sulla lingua e gli abitanti e ritrovarono molti oggetti, tra cui due tavole Rongorongo [1].

Nel 1915 sull'Isola di Pasqua arrivò l'archeologa e antropologa Katherine Scoresby Routledge, che rimase a Rapa Nui per 17 mesi. Durante il suo soggiorno raccolse tutto il materiale che le servì per scrivere un manuale ricco di fotografie e racconti degli abitanti dell'isola. Dopo di lei l'interesse scientifico sfociò in una serie di campagne di studi che avevano come interesse le varie sfaccettature della cultura dell'isola: l'archeologo Henry Lavachery e l'etnografo Alfred Métraux nel 1934-35 si concentrarono sullo studio dell'arte rupestre presente, sulle tecnologie impiegate e i costumi degli abitanti. Sebastian Englert, infine, durante il suo lavoro come pastore dell'isola raccolse moltissime informazioni sulla lingua e le tradizioni più antiche e insieme censì tutti gli *ahu* [1, 17].

Prima di iniziare la trattazione degli studi scientifici realizzati a Rapa Nui si presenta qui una cronologia sintetica dei principali eventi che caratterizzano la storia dell'isola.

1000 circa	Inizio dell'espansione polinesiana
?	Hotu matua si insedia
?-1600 circa	Culto dei <i>moai</i>
1600 circa	Inizio del collasso della società e culto dell'uomo-uccello
5 aprile 1722	Roggeveen scopre l'isola
?	Navi spagnole raggiungono l'isola
1774	Cook fa tappa a Rapa Nui
1850 circa	Arrivo dei primi missionari cristiani e rinvenimento delle prime tavole <i>Rongorongo</i>

1876	La Péruse visita l'isola
1882	Il tedesco Geisler inizia gli scavi a Orongo
1886	Censimento degli <i>ahu</i> e studi archeologici americani
1915	Studi di Routledge
1935	Studi archeologici-etnografici di Lavachery, Metraux, Englert

1.3 Stato dell'arte

Ciò che ha spinto gli scienziati a focalizzare i propri studi sull'Isola di Pasqua è la curiosità rispetto ad un principale interrogativo: come è stato possibile il declino così repentino di una società capace di realizzare un complesso sistema tecnologico e culturale come quello dei Moai?

Moltissime ricerche si sono focalizzate su vari ambiti scientifici: dalla ricerca litologico-vulcanica a quella genomica degli abitanti di Rapa Nui per mappare le possibili influenze genetiche passate.

Di seguito viene presentata una serie di ipotesi scientifiche che cercano di fare chiarezza sulla storia climatico-ambientale e antropica dell'isola, focalizzate in modo particolare sul sito di Rano Raraku.

1.3.1 I primi studi ambientali

Heyerdahl, scienziato, e Mulloy, archeologo, arrivarono sull'isola con altri esploratori norvegesi nel 1955. Iniziarono un grande lavoro archeologico che ebbe come risultato le prime datazioni con radiocarbonio e ossidiana, e la raccolta di alcuni pollini di specie arboree [22]. A lui si deve la conservazione della specie arborea *Sophora toromiro*: l'unico esemplare sopravvissuto si trovava all'interno del cratere di Rano Kau. Heyerdahl raccolse qualche frammento della pianta e lo portò in Norvegia con l'obiettivo di farne crescere nuovi individui per una successiva reintroduzione. Di fatto, ora, esemplari di *toromiro* di Rapa Nui crescono nel giardino botanico di Göteborg [23]. Mulloy estese la ricerca non solo

allo studio dei *moai* e la loro messa in opera, ma anche al restauro di alcuni di essi e di una parte del villaggio di Orongo [16].

Il primo scienziato a occuparsi dello studio paleoclimatico di Rapa Nui fu Flenley che, con un gruppo di collaboratori prelevò una carota di sedimento da ognuno dei laghi presenti sull'isola nel 1983. Il suo lavoro si concentrò prevalentemente su una ricostruzione dell'ambiente attraverso evidenze palinologiche e inorganiche. Flenley fu il primo ad individuare la presenza di pollini di palma nelle sezioni più profonde delle carote di sedimento e fu anche il primo a fornire una datazione dell'inizio del declino di questa specie arborea circa 1200 anni fa. Riuscì anche a riconoscere le principali specie endemiche dell'isola e a ricostruire una successione della presenza di queste piante nelle varie sezioni stratigrafiche della carota. Da circa 32500 fino a 1200 anni fa la specie prevalente era la palma, con buona probabilità un parente della palma da vino cilena (*Jubalea chilensis*) (fig. 10), insieme a *toromiro* (*Sophora toromiro*), *Tubuliflorae*, *Triumfetta semitriloba*, *Broussonetia papyrifera* e *macaranga*. Erano poi presenti piante erbacee e graminacee, mentre *Scirpus* era (come oggi) il genere prevalente intorno al lago Rano Raraku. Intorno a 1200 anni fa Flenley riuscì a notare un rapido declino nella quantità di polline di palma e congiuntamente un aumento nel numero di pollini e macrofossili derivanti da piante erbacee e graminacee. Nella stessa sezione di carota individuò la presenza di piante che suppose fossero state introdotte dai primi colonizzatori dell'isola, tra cui *Solanum forsteri*, che intorno all'epoca dei primi insediamenti polinesiani veniva coltivata. Insieme alla crescita di queste specie si ha anche evidenza di una diminuzione nel numero di felci. Le felci infatti, che prediligono un ambiente umido e ombreggiato, con la scomparsa delle palme non riuscirono a sopravvivere.

Insieme alla ricostruzione della vegetazione e del paesaggio, Flenley cercò di realizzare una ricostruzione climatica adoperando come indicatori gli ambienti di optimum per la crescita delle piante che aveva individuato. Usò come evidenze di un clima caldo e umido palma e *Tubuliflorae* rispettivamente, mentre come indicatori di climi più secchi o umidi adoperò graminacee e felci. Grazie ad essi riesce ad individuare tre periodi climatici differenti: da 32500 a 26000 anni fa una fase di estrema variabilità climatica ma con una tendenza ad un clima caldo e umido, tra 26000 e 12000 anni fa un intervallo più fresco e secco rispetto al presente che si correla alla generale variazione climatica del tardo Pleistocene. Intorno a 10000 anni fa viene osservato un aumento dell'umidità e del limite di altitudine delle specie

arboree, che è indice di un aumento della temperatura. Questa condizione rimane costante fino a circa 1200 anni fa, quando si assiste alla scomparsa dei pollini di *Jubalea chilensis*. Flenley ipotizzò che la scomparsa delle palme fosse dovuta a due fattori: uno direttamente e uno indirettamente causato dall'arrivo dei primi uomini sull'isola. Il fattore diretto è la deforestazione sistematica operata dall'uomo al fine di convertire il suolo in terreno agricolo, il secondo fattore non è direttamente operato dall'uomo ma dal suo arrivo. Con i primi colonizzatori arrivarono sull'isola anche i ratti, che cibandosi delle noci di palma influirono drammaticamente sulla scomparsa degli alberi [23, 24].



Figura 10. Immagini di palme da vino cilene [fonte: fundacionphilippi.cl].

Dopo Flenley, Dumont, insieme ad altri studiosi cercò di chiarire il perché della fine del culto dei *moai* riprendendo i dati di Flenley ed eseguendo un campionamento analogo a quello di quest'ultimo nel 1990. In un periodo riconducibile al XIV secolo, Dumont nota una discrepanza nella stratificazione della carota prelavata a Rano Raraku e che lui ricondusse ad un'ondata migratoria da parte di abitanti del Cile o Perù. Fondante nella sua tesi è il fatto che intorno al 1500-1600 si faccia corrispondere la fine del culto dei Moai e il collasso dell'intera società. Anche Dumont, come Flenley, individua un cambiamento nella composizione palinologica del sedimento e del lago. L'ipotesi è che le popolazioni sudamericane in arrivo avessero portato delle nuove specie di piante erbacee che presero il sopravvento su quelle autoctone. A favore di questa ipotesi si evidenzia che all'arrivo di Roggeveen nel 1722, gli abitanti dell'isola non parvero sorpresi, questo potrebbe essere

indicatore del fatto che i residenti di Rapa Nui fossero già venuti in contatto con altri forestieri [25].

1.3.2 Gli studi recenti (dal 2000 a oggi)

Hunt e Lipo hanno prodotto uno studio su uno scavo condotto sulla spiaggia di Anakena, l'unica zona sabbiosa abbastanza ampia in cui si ipotizza possa essere attraccato Hoto Matua. In questa zona hanno scavato un'area di circa 14 m² per 3,5 metri di profondità, portando alla luce resti di manufatti, tracce di combustione e residui di ratti, pesci e mammiferi marini raccolti in 12 differenti strati di deposizione. Insieme a queste tracce hanno anche confermato la presenza di palme attraverso una grossa impronta tubulare lasciata dalle radici. Attraverso la datazione con il metodo del radiocarbonio applicato a frammenti di microcarbone è stata misurata l'età del primo paleostrato che risale al 1222 d.C., individuando quindi questa come la data da cui fare iniziare la storia umana a Rapa Nui [22]. Hunt nel 2007 [26] rivede le posizioni dei ricercatori prima di lui che affermano come la deforestazione dell'isola sia da imputare alla sola presenza umana senza considerare altri fenomeni naturali. Hunt ritiene che il primo gruppo di polinesiani arrivati sull'isola abbia effettivamente provocato un impatto sull'ambiente per costruire i primi insediamenti e provvedere alla sussistenza dei colonizzatori, al termine di questo periodo di primi stravolgimenti biologici si assiste però ad una certa stabilizzazione ambientale che, con qualche variazione, perdura per circa 4 o 5 secoli. Sinergicamente all'influenza umana Hunt ritiene che i ratti siano la concausa della scomparsa delle palme e degli altri alberi che costituivano la foresta primordiale dell'isola. I 5 secoli di relativa stabilità culminarono con l'arrivo degli europei che innescarono una serie di epidemie e fenomeni tali da portare al definitivo collasso sociale e ambientale. I primi europei portarono il vaiolo e altre malattie (con cui i polinesiani non erano mai venuti in contatto) e animali da pascolo che proliferarono in modo straordinario per l'eccezionale vastità di praterie e l'assenza di predatori. Le uniche aree per la sopravvivenza dei vegetali endemici erano diventati, dopo l'arrivo degli europei, le zone di scogliera e l'interno dei crateri, principalmente Rano Kau e Rano Raraku [27]. A supporto di ciò si consideri che gli ultimi esemplari endemici di

toromiro erano cresciuti spontaneamente all'interno della caldera di Rano Kau, estinti poi intorno agli anni '50 [23].

Mann et al. [4] cercano di investigare le condizioni climatiche sull'isola nel periodo critico in cui si osserva la presenza dell'uomo, la scomparsa delle palme e il collasso della società di Rapa Nui. Nelle carote di sedimento di Rano Raraku da loro studiate individuano un intervallo di tempo, corrispondente a circa 600 anni fa, in cui si è avuto un aumento considerevole dei frammenti di carbone. Questo fenomeno potrebbe essere stato possibile, secondo lui, solo se il lago fosse stato completamente asciutto. Quindi, visto che non si hanno evidenze di rimozioni massicce dell'acqua in quel periodo, bisogna supporre che un evento climatico di particolare siccità abbia investito l'isola. Confrontando studi di altri scienziati, Mann ipotizza che le variazioni climatiche registrate in diverse aree del sud America si siano verificate anche sull'Isola di Pasqua: in Patagonia meridionale, tra il 1250 e il 1410 d.C. viene registrato un periodo secco e caldo [28, 29], le stesse condizioni si registrano in Patagonia settentrionale tra il 1070 e il 1270 d.C. [30, 31], precedute da un periodo freddo e umido iniziato nel 900 d.C.. In Cile vengono individuati due eventi secchi che riguardano due aree e due epoche differenti: tra il 900 e il 1100 d.C. nella parte centrale del paese [31], e tra il 200 e il 700 d.C. nella zona costiera intorno al 32° parallelo sud [32]. Anche dall'altra parte del Pacifico, in Tasmania, vengono rilevati due periodi relativamente caldi e secchi, il primo tra il 1100 e il 1190 d.C. e il secondo tra il 1475 e il 1495 d.C. [33]. Mann nel suo lavoro riporta anche i risultati negativi raggiunti da Genz e Hult nel cercare delle corrispondenze tra il fenomeno di El Niño e le precipitazioni sull'isola negli ultimi 50 anni [34]. Nonostante ciò considera valida l'associazione tra la fine del periodo secco a Rano Raraku intorno al 1180 e il 1290 d.C. e i periodi secchi che coinvolgono il Cile centrale, la Patagonia e la Tanzania [4].

Uno studio del 2010 condotto da Rull ha aperto ad una nuova ipotesi riguardante la vegetazione originaria dell'isola. Secondo lo studio, la mancanza di dati certi riguardanti la presenza di palme su tutta l'isola non permette di asserire che fosse completamente coperta da una foresta. Nell'articolo viene proposta l'ipotesi di una vegetazione a "mosaico" in cui le aree di foresta si trovavano solo in prossimità di fonti di acqua disponibili tutto l'anno e quindi che la deforestazione da parte dei polinesiani arrivati sull'isola sia in realtà di minore entità di quella proposta da altri studi [35]. A supporto di questa ipotesi viene riportato il risultato dello studio condotto da Bork e Mith. Questi ultimi, adoperando uno

schema sull'area necessaria ad una *Jubaea chilensis* per vivere (dedotto dall'impronta delle radici) hanno calcolato che se l'isola fosse stata coperta per il 70% da queste piante, il numero di alberi avrebbe superato i 16 milioni di esemplari [36]. Considerando un tale numero di palme appare incongruente un così basso numero di residui di microcarbone riscontrati finora dai campionamenti [36].

Nel 2012 Cañellas-Boltà e Rull insieme ad altri ricercatori hanno condotto un approfondito lavoro sui macrofossili provenienti da diverse carote di Rano Raraku. Il loro studio ha prodotto un censimento delle specie viventi che popolavano il lago fino a 34000 anni fa e, correlando le evidenze biologiche con le differenze stratigrafiche, hanno prodotto dei possibili schemi di paesaggio del lago. Resti di piante, licheni e muschi, insieme ad indicatori dell'erosione del suolo sono indicativi di un bacino con un livello acquatico moderato e scarsamente vegetato tra 34000 anni fa e 14600 anni fa. La presenza congiunta di resti di *Cladoceri* (pulci d'acqua), semi di *Solanaceae* e *Scirpus*, *Plumatella* (invertebrati che vivono nei bacini di acque dolci) e scarsa quantità di elementi riconducibili al ruscellamento dalle sponde, sono descrittivi di un bacino acquatico poco profondo, presente 8700 e 4500 anni fa. Tra 4500 anni fa e 800 anni fa si verifica un evento particolarmente secco con deposizione di molto materiale proveniente dalle sponde. Intorno a 800 anni fa, la presenza di semi di *Cyperaceae*, insieme a resti di coleotteri e acari indicano una ripresa della vegetazione in un ambiente paludoso e torboso [37]. Altri studi condotti dagli stessi ricercatori su altre carote di sedimento hanno confermato le ipotesi fatte da questo studio e hanno permesso di individuare due periodi di particolare siccità: il primo dal 500 al 1200 d.C. e il secondo tra il 1570 e il 1720 d.C. (corrispondente al periodo freddo chiamato *Little Ice Age*). Sia nel primo che nel secondo periodo vengono evidenziate drammatiche variazioni della vegetazione con un declino della quantità di palme presenti sull'isola. Durante il secondo periodo di aridità, le evidenze di insediamento agricolo concorrerebbero in parte a spiegare il cambiamento di vegetazione a sfavore delle specie arboree [2].

Horrocks et al. nel 2012 studiarono i pollini provenienti da una carota di più di due metri prelevata all'interno del cratere di Rano Raraku. I loro risultati, consolidati dalle evidenze sul tipo di materiale sedimentato, hanno permesso di individuare diversi tipi di vegetazione: dalla base della carota (28000 anni fa) fino a 1 m di profondità era presente una foresta di palme, *toromiro* e *Triumfetta* alternata da aree aperte dominate da una vegetazione

erbacea (*Poaceae*). Sempre in questo periodo individuano che il livello idrico del lago era ben al di sopra di quello che vediamo oggi, probabilmente si raggiungevano i 13 m di profondità. I seguenti 17000 anni sono caratterizzati da un evento glaciale che ha portato a delle condizioni secche per cui il lago è soggetto a periodi di forte aridità. Intorno a 10000 anni fa riprende a crescere la vegetazione come quella che popolava l'ambiente prima del periodo glaciale. Ritorna a dominare la foresta di palme intervallata da qualche area di prateria. Intorno al lago inizia ad essere presente un'intensa vegetazione di *Scirpus* (della famiglia delle *Cyperaceae*). L'interruzione della sedimentazione a cui si assiste tra 4200 e 800 anni fa è riconducibile ad un nuovo periodo secco, con l'abbassamento del livello del lago e forte erosione lungo le sponde. Intorno ad una profondità di 0.8 m (corrispondente a circa 600 anni fa) vengono proposte evidenze dell'inizio di una vegetazione di natura agricola: segnale della presenza umana. Sempre in questa sezione della carota vengono individuati microfossili corrispondenti all'introduzione di specie alla base delle attività polinesiane: tuberi (*Ipomoea batatas* e *Colocasia esculenta*), gelso da carta (*Broussonetia papyrifera*) e alcune cucurbitacee [38].

Rull [18] cerca di raccogliere le evidenze scientifiche e le informazioni culturali dell'isola per individuare le cause di un cambiamento così radicale del culto (da quello dei Moai a quello dell'uomo-uccello). Dal suo studio si evince come esista un'effettiva correlazione tra la fase di siccità che investe l'isola dal 1570 e lo spostamento del centro culturale dell'isola da Raraku a Orongo. In questa fase di prosciugamento del lago di Rano Raraku si assiste ad una progressiva diminuzione delle risorse alimentari, questo comporta uno stress sociale che sfocia con buona probabilità in battaglie tra clan rivali e una progressiva diminuzione della popolazione sull'isola. La crisi sociale culmina con lo spostamento della popolazione nei pressi di Rano Kau e lo spodestamento del clan dei *Miru*, che fino a quel momento avevano governato l'isola. Il motivo per cui gli abitanti di Rapa Nui si spostano a Rano Kau è perché quest'area sembra essere rimasta fertile più a lungo: sono stati trovati dei pollini di palma risalenti alla fine del 1700. Secondo Rull durante il picco di scontri sociali iniziano ad essere occupate anche le grotte, probabilmente utilizzate come ripari. All'arrivo degli europei, nel 1722, la fase di siccità è ancora evidente e il contatto con malattie come il vaiolo, porta al culmine del collasso di Rapa Nui [18].

Sempre secondo Rull [39] la deforestazione dell'isola iniziò nel periodo secco tra 200 e 400 anni prima dell'arrivo dei polinesiani; durante il periodo più umido che si verificò dopo il

loro arrivo, ci fu lo sviluppo culturale e tecnologico dei *moai*, insieme all'invenzione della fertilizzazione litica del terreno. In seguito, il secondo periodo secco portò alla crisi e al collasso della società [39].

Ancora Rull [40], in un articolo poco più recente, introduce un nuovo fattore che potrebbe aver influito sulla storia sociale dell'isola: il contatto con i nativi sudamericani. Popolazioni provenienti dal Sud America potrebbero essere arrivate sull'isola circa 2 secoli prima dell'arrivo degli europei introducendo alcune specie vegetali. L'influenza americana, precedente a quella europea, è stata osservata anche sul patrimonio genetico degli attuali abitanti di Rapa Nui [40].

Viene proposto un grafico riassuntivo (fig.11) dei cambiamenti climatici e ambientali a Rapa Nui, proposti dai vari studiosi esposti precedentemente.

Tra gli studi condotti finora sembra mancare una ricerca che impieghi indicatori chimici su carote di sedimento per la ricostruzione dell'ambiente e delle attività antropiche di Rapa Nui. Nel prossimo paragrafo verrà presentata una panoramica dei *proxy* impiegati in questo lavoro di tesi.

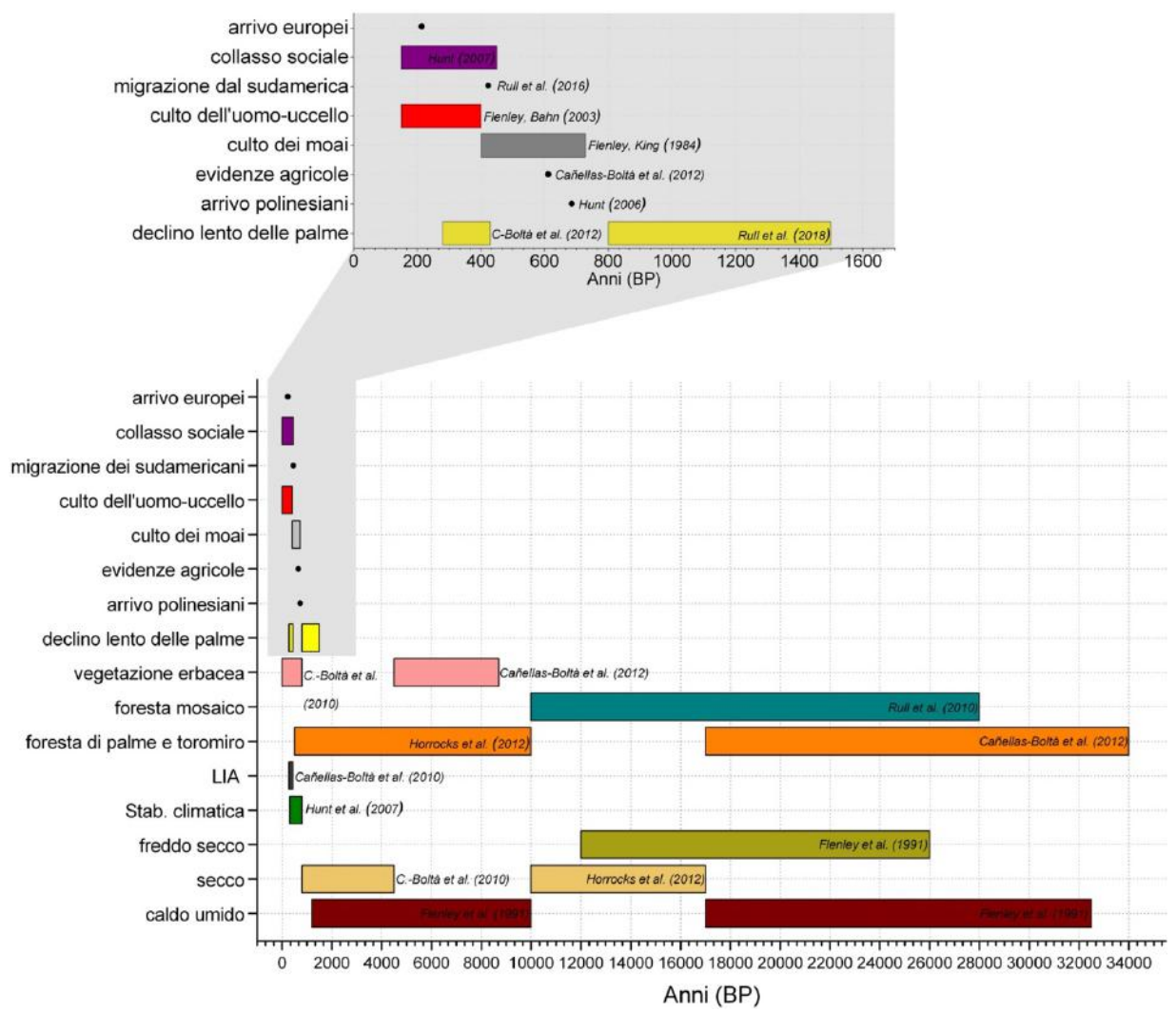


Figura 11. Grafico riassuntivo degli eventi climatici a Rapa Nui.

1.4 Proxy paleoclimatici

La paleoclimatologia è una disciplina che si occupa dello studio del clima del passato. La ricostruzione del clima è argomento di interesse per gli scienziati perché permette di avere informazioni sull'evoluzione del pianeta e stabilire un record storico di come il clima della terra è variato nel tempo [41]. Per realizzare uno studio paleoclimatico è necessario usare degli archivi climatici che contengono al loro interno dei *proxy*. Con questo termine, che letteralmente significa "sostituto", si intende dire che l'informazione climatica non è data da un segnale direttamente misurabile, ma si deve conoscere il meccanismo con cui una variazione viene registrata dal *proxy* [42].

I *proxy* molecolari, o biomarcatori sono delle molecole uguali o con lievi differenze rispetto ai precursori biologici da cui derivano. La stabilità, la specificità e la concentrazione nei campioni, sono fattori che rendono queste molecole degli indicatori altamente caratteristici della sorgente da cui provengono [43, 44]. In questo contesto verranno usati i termini "*proxy*" e "biomarcatore" come sinonimi, ovvero come indicatori chimici di un fenomeno.

1.4.1 Paleolimnologia

I biomarcatori vengono efficacemente impiegati nella ricostruzione paleoambientale attraverso lo studio di carote di sedimento lacustre. I laghi costituiscono un catalogo naturale dei cambiamenti ambientali poiché i differenti *proxy* rilevabili nel sedimento sono attribuibili alle trasformazioni del territorio [45]. Il sedimento è il risultato del materiale proveniente dall'ambiente circostante che si raccoglie e si accumula sul fondo del bacino, stratificandosi in maniera relativamente indisturbata (fig. 12). Si possono individuare due differenti tipi di materiale che costituiscono il sedimento: materiali alloctoni, che provengono dall'ambiente esterno in cui si sono formati, e materiali autoctoni, cioè originati all'interno del bacino idrico stesso. I materiali alloctoni sono arrivati al bacino attraverso fiumi, trasporto eolico e atmosferico o per migrazione di materiale dalle sponde;

la loro origine è terrestre e si può trattare di pollini, materiale carbonioso formato da combustioni, sedimenti clastici, liquami o rifiuti provenienti da attività umane ecc. Tutto il materiale autoctono è invece quello che riguarda la deposizione di materiale organico prodotto dalla componente biologica del lago. Quando la velocità di sedimentazione è elevata si ha la deposizione di una considerevole quantità di materiale in un breve intervallo temporale. In alcuni bacini è possibile arrivare ad avere una sedimentazione di materiale fino a 1 cm anno⁻¹, il che permette una ricostruzione ad alta risoluzione delle modificazioni ambientali avvenute, anche a scala inter annuale [41].

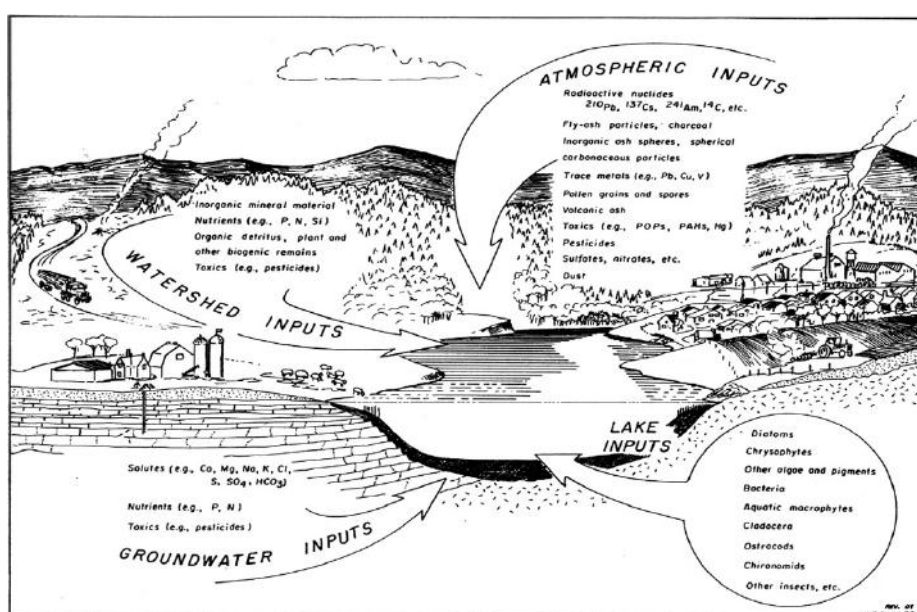


Figura 12. diagramma schematico dell'influenza di materiali autoctoni e alloctoni in un lago [46]

Fin dal principio della sua storia sedentaria, l'uomo è diventato uno dei principali motori di cambiamento ambientale: attraverso l'addomesticamento degli animali e l'agricoltura ha trasformato (e trasforma) il territorio in modo incisivo, a partire da una scala regionale fino ad arrivare ad un impatto continentale [47]. Queste modificazioni possono essere individuate attraverso lo studio di biomarcatori riconducibili all'attività antropica.

L'interesse di questa tesi è di valutare l'entità dell'impatto umano a Rapa Nui attraverso l'analisi di una carota di sedimento del lago Rano Raraku descrivendo tre fattori principali: il cambiamento della vegetazione, la presenza di mammiferi e l'intervento di incendi.

1.4.2 L'archivio: Rano Raraku

In questa tesi viene esaminata una carota di sedimento di circa un metro prelevata nel lago Rano Raraku, all'estremità nord-orientale dell'Isola di Pasqua. La carota, sebbene il bacino vada incontro a fenomeni di prosciugamento, è stata raccolta nella zona più profonda della conca. Il bacino è nato all'interno del cratere estinto di uno dei coni vulcanici secondari presenti sull'isola, quindi il lago si trova ad un'altezza di circa 70 metri sul livello del mare (fig. 13). La conformazione topografica e idrica è chiusa: l'altitudine e le pendici del cratere rendono la superficie interna di Rano Raraku un'area particolare dell'isola [2]. Alcuni studi idrogeologici hanno dimostrato che il lago si trova a decine di metri al di sopra della falda acquifera principale dell'isola quindi le uniche fonti di acqua del lago sono costituite dalle piogge e dallo sporadico ruscellamento lungo le pareti interne del cratere [48].



Figura 13. Immagine aerea del cratere e del lago Rano Raraku [easterisland.travel].

La vegetazione intorno al lago, oggi, è costituita in modo prevalente da piante acquatiche del genere *Scirpus* e *Poaceae* che crescono intorno al bacino e negli isolotti affioranti; l'acqua del lago ha un pH di 6,3 e una temperatura che può variare di 2 °C durante il giorno e fino a 8 °C stagionalmente (le temperature minime e massime registrate nel 2008 sono state 19,3 °C e 27,7 °C) [49].

Il fatto che questo lago sia chiuso e che non insistano su di esso molti fattori in grado di influenzarne l'attività, lo rende descrittivo unicamente di ciò che è successo direttamente nel lago o sulle sponde immediatamente prossime all'acqua.

Di seguito verranno riportate le classi di biomarcatori analitici esaminate e il loro significato.

1.4.3 Ricostruire la vegetazione: n-alcani

Gli *n*-alcani sono il principale prodotto di biosintesi dei vegetali terrestri, acquatici e microbici. Gli idrocarburi alifatici sono infatti uno dei maggiori prodotti che costituiscono la cuticola delle piante, ovvero lo strato superficiale che funge da barriera idrofobica verso l'ambiente. Questa barriera è necessaria per mantenere sempre un equilibrio di umidità tra l'interno e l'esterno delle foglie delle piante: in climi aridi permette di difendere le piante dall'eccessiva evaporazione. La distribuzione degli alcani lineari è caratteristica di differenti classi di specie vegetali, quindi la presenza, l'assenza e le quantità relative di alcune catene idrocarburiche sono descrittive del tipo di vegetale studiato. La difficoltà di queste molecole a degradare durante il trasporto, la deposizione e il sotterramento ha permesso agli studiosi di individuare degli indici caratteristici dei vari tipi di piante [50, 51]. La prima differenziazione può essere fatta in base alla lunghezza delle catene di *n*-alcani, e alla predominanza di catene pari o dispari. In genere le catene più corte (con un numero di atomi di carbonio minore di 20) derivano da batteri, alghe, e plancton. Idrocarburi alifatici con catene di lunghezza media (20-25 atomi di carbonio) sono prevalentemente prodotte da vegetali acquatici sommersi e galleggianti [52]. Le piante terrestri sono invece le principali fonti di catene alifatiche lunghe (25-35 atomi di carbonio) principalmente con un numero dispari di atomi di carbonio [53]. Queste piante terrestri possono essere ulteriormente differenziate tra piante arboree ed erbacee. Le prime contribuiscono maggiormente con catene C₂₇ e C₂₉, le seconde invece hanno un numero di atomi di carbonio leggermente più alto (C₃₁ e C₃₃) [50].

Alcuni studi hanno dimostrato come, attraverso la quantificazione di soli tre idrocarburi alifatici (C₂₇, C₂₉ e C₃₁), sia possibile, avendo a disposizione un record sedimentologico, ottenere un'idea della prevalente vegetazione delle sponde di un bacino acquatico e come

questa possa essere cambiata nel corso del tempo. Inoltre, la corrispondenza tra il profilo di andamento di questi biomarcatori ed il profilo palinologico è uno strumento di studio molto impiegato per ricostruire le fluttuazioni della vegetazione intorno ad un lago [54]. Bisogna comunque ricordare che queste indicazioni di massima vanno valutate caso per caso, alcune specie vegetali presentano infatti delle eccezioni rispetto al gruppo di classificazione che è stato descritto [55]. La stessa pianta, inoltre, per adattarsi ad un cambiamento climatico può produrre una diversa quantità di *n*-alcani per modulare il potere idrofobico delle cere di rivestimento delle foglie [55]. Comunque, il clima dell'Isola di Pasqua appare abbastanza costante come temperature e umidità, come già illustrato precedentemente.

1.4.4. Ricostruire la presenza umana: Steroli

Gli steroli derivanti dalle feci possono essere efficacemente adoperati per rilevare e distinguere la presenza di mammiferi onnivori ed erbivori [56]. Queste molecole sono un importante strumento per ricostruire la presenza di insediamenti umani perché si sono dimostrati stabili in sedimenti che arrivano anche a 10000 anni fa [57]. L'importanza di questi biomarcatori risiede nella possibilità di avere un record continuo lungo il profilo di una carota di sedimento e quindi di integrare informazioni archeologiche spesso discontinue. Il segnale degli steroli fecali, integrato ai *proxy* di combustione, rappresenta un affidabile sistema di ricostruzione della presenza umana storica in un sito. La presenza integrata di segnali derivanti dall'attività umana e vegetale può chiarire quale sia stata la fonte principale di un cambiamento ambientale: spesso infatti i primi gruppi di persone che iniziavano ad occupare un'area condizionavano l'ambiente con una prima deforestazione. Ciò spiega perché ad un intenso segnale degli steroli fecali riconducibili all'uomo si accompagni la presenza di incendi di biomasse e una variazione nelle specie vegetali prevalenti [45].

Nell'intestino dei mammiferi avviene una reazione di riduzione, mediata da batteri enterici, a partire da Δ^5 -sterolo (colest-5-en-3 β -olo per onnivori, e stigmast-5-en-3 β -olo per gli erbivori) che perde un'insaturazione e diviene un 5 β -stanolo (5 β -colestano-3 β -olo negli

onnivori 5β -stigmastan- 3β -olo nei mammiferi da pascolo), quest'ultimo in condizioni di anaerobiosi (come in profondità in un suolo) può essere ridotto ulteriormente all'epimero corrispondente [50, 58].

Nelle feci umane, gli steroli maggiormente presenti sono il 5β -colestano- 3β -olo (coprostanolo) e il suo epimero [50, 59]. Coprostanolo ed epi-coprostanolo spesso vengono presentati come somma, per individuare la fonte da cui derivano. Una maggiore incidenza nella trasformazione di coprostanolo in epi-coprostanolo (e quindi il loro rapporto) è un'indicazione della maggiore età di un sedimento [60]. È interessante come nelle feci di altri onnivori (cani e uccelli) non siano presenti coprostanolo ed epi-coprostanolo. Questo è dovuto con buona probabilità al fatto che nell'intestino di questi animali non sono presenti i batteri necessari per la riduzione del colesterolo [61].

Anche i vegetali producono degli steroli, il biomarcatore principale di questa classe è il β -sitosterolo [50, 56, 60]. Lo stigmastanolo è il prodotto della riduzione del β -Sitosterolo, questo è il principale sterolo riscontrabile nei vegetali. La riduzione, in condizioni anossiche, può avvenire nell'apparato digerente dei ruminanti o in profondità nel sedimento.

Tabella 1. Steroli considerati in questa tesi [58]

Nome	Struttura
Coprostanolo	
Epi-coprostanolo	
Colesterolo	
Coletanolo	
β-Sitosterolo	
Stigmastanolo	

1.4.5 Ricostruire il ruolo dei fuochi

L'utilizzo del fuoco nella storia umana è stato una chiave di volta per la vita delle società. Grazie al fuoco è stato possibile un repentino sviluppo tecnologico delle comunità e un considerevole aumento del benessere degli individui. Si ritiene quindi che il segnale della presenza di fuochi in sedimenti antichi sia strettamente legato agli insediamenti umani. Le prime civiltà del mondo usavano il fuoco per diversi scopi: oltre che per fornire luce, calore e per la cottura dei cibi, anche per eliminare grandi aree boschive a fini agricoli, migliorare il terreno per il pascolo degli animali domestici, scacciare o uccidere predatori, allontanare insetti, mandare segnali di fumo, bruciare i defunti, uccidere e distruggere i ripari dei nemici, costruire utensili in terracotta e rompere la pietra, indurire lance, fare carbone di legna o anche, semplicemente, per godere del piacere del fuoco come spettacolo o rito [62].

Il riconoscimento di avvenuti incendi avviene spesso attraverso il rilevamento di microcarbone (*microcharcoal*) nei sedimenti. Il microcarbone viene distinto in due classi: quello primario raggiunge il lago nel brevissimo intervallo di tempo tra la combustione e la deposizione, il carbone secondario è invece quello che arriva nel lago a distanza di più tempo, trasportato tramite lo scorrimento di materiale dalle sponde del bacino [46] (fig.14). Questo metodo può essere suscettibile di errore perché in alcuni casi appare difficile riconoscere differenze morfologiche tra le due classi di microcarbone, inoltre questo genere di rilevamento è limitato all'area più prossima del lago. Sono stati sviluppati dei metodi di identificazione degli incendi basati su biomarcatori chimici: gli idrocarburi policiclici aromatici e i monosaccaridi anidri.

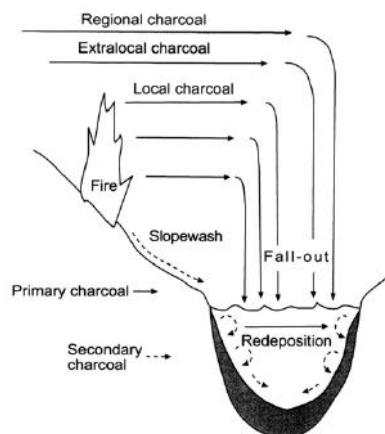


Figura 14. diagramma schematico della deposizione di carbone in un lago [46].

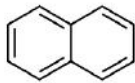
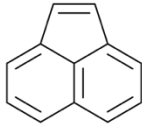
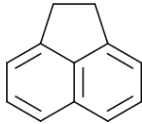
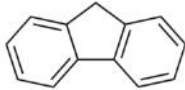
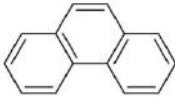
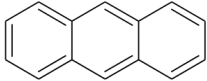
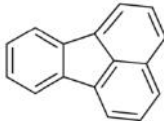
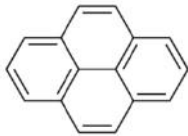
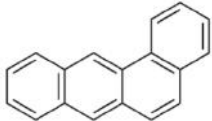
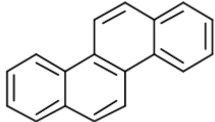
1.4.5.1 Idrocarburi policiclici aromatici


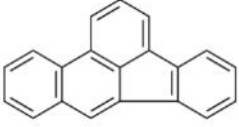
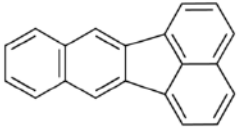
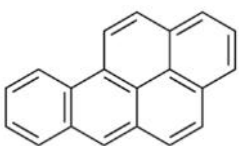
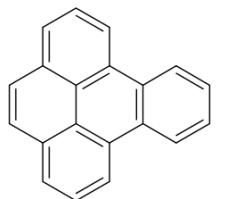
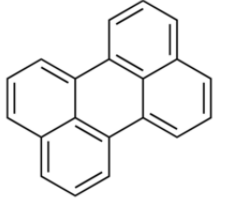
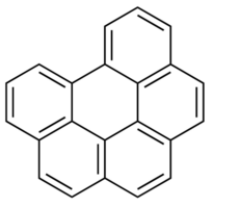
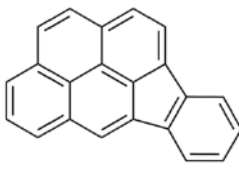
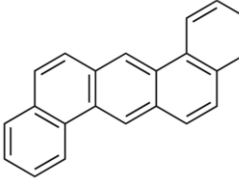
Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) sono molecole che vengono prodotte principalmente durante la combustione di vegetali o combustibili fossili. Sono strutture idrocarburiche costituite da 2 o più anelli aromatici coniugati, raramente hanno ramificazioni (Tabella 2). La loro natura chimica li rende altamente stabili, e hanno dimostrato un'elevata inalterabilità diagenetica. Si formano durante un incendio quando i composti organici vengono frammentati in radicali liberi che reagiscono tra di loro formando un primo anello aromatico. Seguendo vari percorsi di reazione si ha la successiva condensazione e crescita delle molecole fino ad ottenere strutture più grandi, stabili e complesse [63]. Un maggior numero di anelli condensati è stato dimostrato rispecchiare una maggiore temperatura di combustione [63]. In condizioni controllate di combustione di biomassa è stato provato che: a temperature inferiori a 300 °C non si verifica la formazione di IPA, al di sopra dei 400 °C si formano gli IPA a 2 e 3 anelli, superati i 500 °C vengono prodotti quelli a 4 anelli, mentre tra i 600 e i 650 °C appaiono i primi prodotti a 5 e 6 anelli aromatici [64]. I congeneri leggeri (a 2 e 3 anelli condensati) sono meno descrittivi di un incendio perché sono altamente presenti in fase gassosa, più solubili in acqua e maggiormente soggetti a biodegradazione degli IPA medi e pesanti. Questi ultimi infatti riescono ad adsorbirsi sulla superficie del particolato e, attraverso deposizione aerea o ruscellamento dalle sponde, riescono a raggiungere il sedimento lacustre [65].

Attraverso gli IPA è possibile riconoscere il materiale bruciato durante l'incendio. La principale distinzione è riconducibile all'origine vegetale o petrogenica della fonte combustibile [43, 66, 67]. Gli IPA di derivazione petrogenica sono quelli che si formano per combustione di combustibili fossili (petrolio, carbon fossile, ecc.) e spesso presentano delle ramificazioni; quelli che derivano dalla combustione da biomasse sono invece prevalentemente non ramificati [66].

Gli IPA indicatori di combustioni di piante decidue sono fenantrene, antracene, fluorantene e pirene, seguiti da benzo(a)fluorene e crisene. Benzo(a)antracene e benzo(a)pirene vengono rilevati come costituenti minori [67–69]. Per quanto riguarda invece la combustione di arbusti e piante erbacee e graminacee, gli IPA caratteristici sono: fenantrene, fluorene e pirene, seguiti da minori quantità di antracene e crisene. Anche il benzo(a)pirene è stato osservato in quantità significativa [43, 67, 68]. Oltre ai rapporti diagnostici che verranno esposti, una delle chiavi di lettura di questi biomarcatori sono le abbondanze relative dei singoli idrocarburi.

Tabella 2. Idrocarburi aromatici policiclici presi in esame in questa tesi [fonte immagini: catalogo Sigma Aldrich]

Nome	Struttura	Formula bruta	Peso molecolare (g/mol)
Naftalene		$C_{10}H_8$	128
Acenaftilene		$C_{12}H_8$	152
Acenaftene		$C_{12}H_{10}$	154
Fluorene		$C_{13}H_{10}$	166
Fenantrene		$C_{14}H_{10}$	178
Antracene		$C_{14}H_{10}$	178
Fluorantene		$C_{16}H_{10}$	202
Pirene		$C_{16}H_{10}$	202
Benzo(a)antracene		$C_{18}H_{12}$	228
Crisene		$C_{18}H_{12}$	228

Retene		$C_{18}H_{18}$	234
Benzo(b)fluorantene		$C_{20}H_{12}$	252
Benzo(k)fluorantene		$C_{20}H_{12}$	252
Benzo(a)pirene		$C_{20}H_{12}$	252
Benzo(e)pirene		$C_{20}H_{12}$	252
Perilene		$C_{20}H_{12}$	252
Benzo(ghi)perilene		$C_{22}H_{12}$	276
Indeno(1,2,3-cd)pirene		$C_{22}H_{12}$	276
Bibenzo(ah)anthracene		$C_{22}H_{14}$	278

1.4.5.2 Monosaccaridi anidri (MA)

Tutti gli organismi vegetali sono costituiti in modo prevalente da acqua (60%) e da biopolimeri: cellulosa ed emicellulosa costituiscono il 50–70% (peso secco) mentre la lignina costituisce una percentuale variabile tra il 15 ed il 35% (peso secco). Gli altri composti presenti nel legno in quantità minori sono amminoacidi, minerali, alcoli, terpeni e aldeidi [70]. La cellulosa è un polimero costituito da monomeri di β -D-glucopiranosio in strutture lineari impaccate attraverso interazioni a idrogeno. L'emicellulosa è costituita da monomeri di altri zuccheri (arabinosio, mannosio, galattosio, xilosio e glucosio) in molecole da 100-200 unità. La lignina è invece formata dalla polimerizzazione di alcoli (cumarilico, coniferilico e sinapilico). I tre polimeri, organizzati in microfibrille, formano la parete cellulare delle piante (fig. 15) [71].

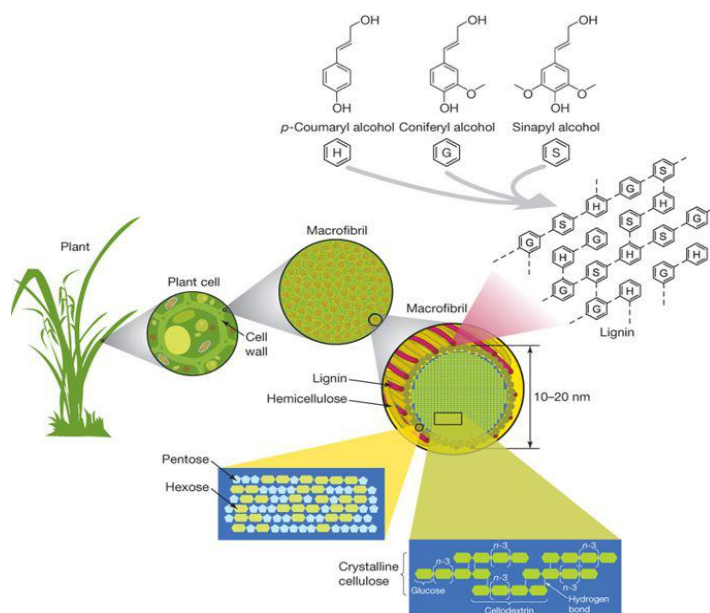


Figura 15. Struttura dei biopolimeri delle piante [71]

La combustione di materiale vegetale porta alla formazione di uno dei *proxy* più inequivocabili della combustione da biomasse: il levoglucosano. Si tratta di un derivato diretto della degradazione termica della cellulosa e la sua formazione avviene quando la temperatura di combustione supera i 300 °C [67]. A tale temperatura la cellulosa si depolimerizza portando alla formazione di un intermedio piranosico che può evolvere verso levoglucosano (1,6-anidro- β -D-gluco-piranosio). Esistono due isomeri del levoglucosano: galattosano (1,6-anidro- β -D-galatto-piranosio) e mannosano (1,6-anidro- β -

D-manno-piranosio). Queste due molecole si formano per degradazione termica dell'emicellulosa con un meccanismo analogo a quello del levoglucosano (fig. 16).

La ricostruzione dei regimi di fuoco di un'area può essere realizzata tramite lo studio dei sedimenti lacustri per via del trasporto dei MA nelle ceneri o nei frammenti di carbone e la loro successiva deposizione [72].

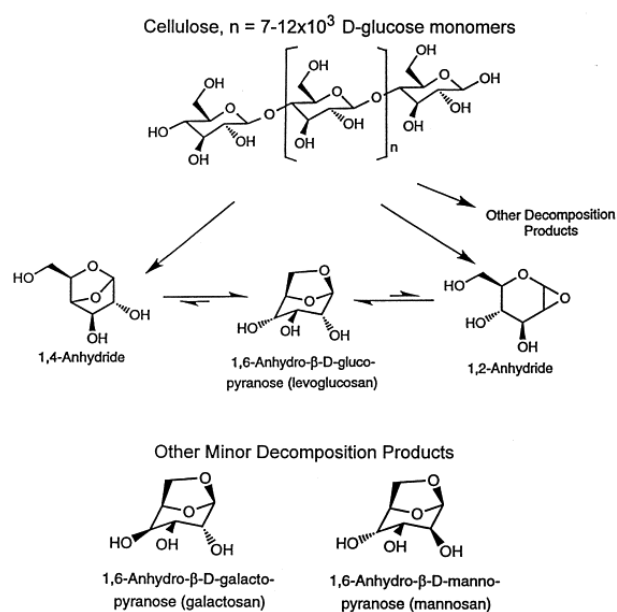


Figura 16. Meccanismo di formazione di levoglucosano, mannosano e galattosano per degradazione termica della cellulosa [72]

È stato dimostrato da alcuni studi che il levoglucosano non si forma tramite altri meccanismi di degrado (ad esempio biologico) della cellulosa, ma unicamente come prodotto del degrado termico di materiale vegetale [73]. Non è stata osservata la presenza di levoglucosano tra i prodotti di combustione del carbone fossile poiché, durante il processo di petrogenesi di questo, la cellulosa va incontro ad un processo di depolimerizzazione, che impedisce la successiva formazione del levoglucosano in fase di combustione [74]. Il fatto che mannosano e galattosano si formino per combustione di emicellulosa permette che la loro quantità relativa possa essere adoperata come discriminante del tipo di vegetale bruciato [75]. L'emicellulosa è infatti presente in quantità differenti tra conifere e latifoglie: nel primo caso la quantità è intorno al 20%, nel secondo caso si riscontrano percentuali più variabili, tra il 15 e il 35% [76].

È necessario porre attenzione nell'interpretazione di queste quantità relative, perché variazioni nella concentrazione di mannosano e galattosano possono essere ascrivibili alla durata e alla temperatura dell'incendio in cui si sono formati. È stato infatti dimostrato come entrambi gli isomeri tendano ad essere più scarsi quanto più la temperatura e il tempo di combustione sono alti [77].

2 Materiali e metodi

In questo capitolo verranno approfondite le fasi preanalitiche e i metodi analitici impiegati in questo lavoro di tesi.

2.1 Campionamento e pretrattamento

Il campionamento è stato eseguito il giorno 07/09/2017. La carota di sedimento (fig. 18), lunga 100 cm, è stata prelevata nel lago Rano Raraku, il punto di campionamento le coordinate 27.12219 °S, 109.29031 °O (fig. 16 e 17), la profondità dell'acqua è di 90 cm. È stato impiegato un carotiere *bolivian corer* costituito da tubi di policarbonato di 70 mm di diametro. La carota è stata poi sub campionata in campioni di un centimetro per un totale di 92 campioni. Ognuno è stato trasferito in contenitori di vetro con tappo a pressione. Prima di essere trattati sono stati conservati in frigorifero a +4°C fino all'analisi.

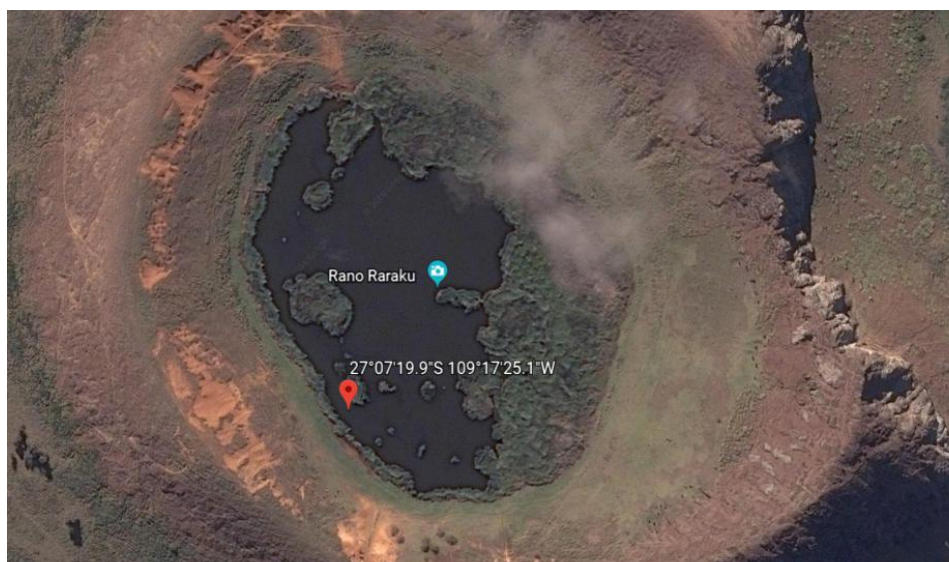


Figura 17. Punto di campionamento da immagine satellitare [google earth].



Figura 18. Immagine di campionamento dalla sponda del lago [D. Battistel].



Figura 19. Immagine della carota [D. Battistel]

2.1.1 Essiccamento

Per seccare i campioni si è proceduto ponendoli in essiccatore a temperatura ambiente per evitare la perdita dei composti volatili, in presenza di gel di silice che circa ogni due giorni veniva sostituito. I campioni sono stati mantenuti in essiccatore fino a peso costante. Il contenuto di acqua all'interno dei campioni è mediamente del 30% in peso.

2.1.2 Ricerca di materiale databile

La datazione di materiale proveniente dalla carota è necessaria per costruire un modello che correla la profondità all'età del sedimento. In questo modo è possibile estrapolare la velocità di deposizione e ottenere delle informazioni sulle variazioni ambientali del bacino. Quanto più un modello di età è lineare, tanto più le condizioni di sedimentazione sono state uniformi lungo tutta la carota. Una volta ottenuto il modello, tutte le variazioni dei *proxy* misurati in continuo sulla carota potranno essere correlate ad un periodo di tempo preciso ricavato dal modello di età.

Ogni campione secco è stato sondato per individuare tutto il materiale naturale che avrebbe potuto contenere radiocarbonio utile per la datazione: frammenti di carbone, resti di insetti, semi o legno. La procedura è stata condotta esaminando ogni campione in un mortaio pulito con l'ausilio di pinzette.

Il lavoro è stato condotto cercando di evitare la contaminazione tra i vari campioni e del materiale databile con materiale carbonioso moderno. Per fare ciò si è stabilito un protocollo operativo, valido per tutti i campioni, per mantenere pulita la postazione e gli strumenti con cui viene maneggiato il campione. Dopo ogni campione sia l'attrezzatura che il bancone sono stati puliti e spolverati. Il materiale databile è stato trasferito dal campione ad una *vial* da 2 mL con tappo a vite, precedentemente decontaminata con metanolo, diclorometano e n-esano.

Una volta che tutto il campione è stato esaminato, si è proceduto alla macinazione a mano con pestello fino ad ottenere una consistenza polverosa; i frammenti di roccia

eventualmente presenti sono stati separati dal campione, conservati e catalogati insieme al resto del materiale raccolto. Il campione è stato poi ritrasferito nella *vial* iniziale.

Tutto il materiale trovato in ogni campione è stato fotografato con fotocamera ad alta risoluzione (presso i laboratori del dipartimento di Filosofia dei Beni Culturali, Università Ca' Foscari, Venezia), mentre per alcuni resti è stato adoperata microscopia elettronica a scansione (SEM) per avere immagini morfologiche dettagliate utilizzabili in fase di riconoscimento (presso il laboratorio del dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Ca' Foscari, Venezia).

2.1.2.1 SEM–EDX

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) permette di indagare un campione su scala nanometrica. Il sistema sfrutta la risposta di un campione quando viene investita da un fascio di elettroni. Lo strumento è in grado di raccogliere il segnale degli elettroni secondari o riflessi dalla superficie per costruire un risultato topografico e restituire un'immagine del campione. L'analisi *energy dispersive X-rays* (EDX) viene eseguita sfruttando una sonda presente nello strumento e capace di raccogliere i raggi X diffusi dalla superficie del campione. L'informazione contenuta nelle differenti frequenze dei raggi X rilevate dallo strumento permette di avere un'analisi elementare superficiale puntuale o areale. Per l'analisi i campioni sono stati posizionati su un supporto adesivo isolante contenente carbonio.

2.1.3 Datazione con metodo del ^{14}C

Una selezione dei materiali raccolti è stata inviata alla ditta *Beta Analytic* (Miami, FL, USA), un laboratorio specializzato nella datazione, dove i campioni sono stati analizzati con uno spettrometro di massa ad acceleratore (AMS).

Il metodo di datazione del radiocarbonio si basa sulla velocità di decadimento dell'isotopo di massa 14 del carbonio. Lo spettrometro di massa con acceleratore permette di misurare direttamente la quantità di radiocarbonio in un campione. Questo dato non può essere correlato direttamente all'età, ma deve essere prima calibrato in funzione della

concentrazione di radiocarbonio presente nell'ambiente al momento della morte dell'organismo. Il metodo che viene impiegato per la calibrazione nell'ultimo millennio è quello dendrocronologico: la concentrazione di radiocarbonio rilevato negli anelli di accrescimento degli alberi viene adoperata per correggere l'età dei campioni. Il dato relativo al radiocarbonio viene in questo modo tradotto in un anno del nostro calendario. Dal 1950, con i primi esperimenti nucleari, la quantità di radiocarbonio prodotta in atmosfera ha subito delle oscillazioni repentine, quindi per campioni di organismi morti dopo la metà del '900 si sono dovuti individuare altri metodi di calibrazione. In questo lavoro, a seguito della vagliatura dei campioni, è stato scelto il materiale trovato in otto di questi, identificato come segue (tabella 3):

Tabella 3. Campioni datati.

Nome	Profondità (cm)	Materiale	Peso (mg)
LTS_RKU_8-9	8.5	4 semi	1.4
LTS_RKU_30-32	31	5 semi	1.7
LTS_RKU_38-42	40	46 semi	16.1
LTS_RKU_47-49	48	19 semi	6.6
LTS_RKU_61-62	61.5	55 semi	19.2
LTS_RKU_68-70	69	35 semi	12.2
LTS_RKU_78-80	79	12 semi	4.5
LTS_RKU_85-86	85.5	microcarbone	~ 1

2.2 Fase preanalitica

La fase preanalitica consta di vari passaggi: ogni campione viene infatti estratto, concentrato, e purificato. Durante la fase di purificazione vengono ricavate tre frazioni che vengono nuovamente concentrate con diverse procedure. Tutti i procedimenti che verranno riportati sono stati frutto delle messe punto di precedenti lavori di ricerca presso il Dipartimento di Scienze Ambientali dell'Università Ca' Foscari [65, 78–82].

I solventi adoperati sono di grado pesticidi (Romil Ltd., Cambridge, UK). In particolare, sono stati impiegati diclorometano (DCM), *n*-esano (Hex), metanolo (MeOH) e isottano.

Per avere la minima contaminazione dei campioni durante le fasi di pretrattamento, tutta la vetreria, i materiali e le strumentazioni in contatto con i campioni sono stati decontaminati prima e dopo l'uso. La decontaminazione per la vetreria viene fatta tramite risciacqui con solventi a polarità decrescente: prima MeOH, poi DCM e infine Hex. Terra di diatomee e silice in piccole quantità vengono calcinate in muffola a 400°C per 4 ore prima dell'uso e poi conservate in vetreria decontaminata e chiusa.

Il solfato di sodio anidro viene preparato tramite riscaldamento in stufa a 150 °C per 24 ore mescolandolo di tanto in tanto, viene poi decontaminato in bagno a ultrasuoni per 10 minuti con DCM (per tre volte) e 10 minuti con Hex (per tre volte). Viene poi conservato in un barattolo chiuso immerso in un eccesso di esano.

Per la quantificazione degli analiti si usa il metodo dello standard interno, prima dell'estrazione vengono aggiunte ad ogni campione 4 soluzioni precedentemente preparate contenenti gli standard:

- Per la quantificazione degli alcani lineari si impiega esatriacontano (Sigma-Aldrich), un alcano lineare contenente 36 atomi di carbonio (C₃₆). Si prepara una soluzione contenente 50 ng μL⁻¹ in isottano. Ogni campione contiene complessivamente 2.5 μg di esatriacontano.
- Per gli idrocarburi policiclici aromatici si usano tre specie marcate isotopicamente con ¹³C: acenaftilene¹³C₆, fenantrene¹³C₆ e benzo(*a*)pirene¹³C₄ (CIL, Cambridge Isotope Laboratories). Viene preparata una soluzione in diclorometano alla concentrazione di 1 ng μL⁻¹ per ognuna delle specie marcate. Per la quantificazione sono stati aggiunti 50 ng di ogni specie ad ogni campione.
- La determinazione degli steroli fecali viene fatta usando come standard una soluzione di 5 ng μL⁻¹ di colesterolo marcato (Cholesterol-25,26,27-¹³C₃, Sigma-Aldrich); la soluzione viene preparata in DCM e ogni campione dovrà contenere 200 ng dello standard.
- Per la quantificazione dei monosaccaridi anidri si prepara una soluzione di concentrazione 10 ng μL⁻¹ di levoglucosano marcato ¹³C₆ (Sigma-Aldrich), in acqua ultra pura. Ogni campione conterrà 200 ng di levoglucosano-¹³C.

2.2.1 Estrazione

Viene eseguita un'estrazione in fase solida adoperando un estrattore ASE (Dionex Thermo Fisher *Accelerated Solvent Extraction ASE 350*) equipaggiato con 12 celle di acciaio. Questo strumento permette di realizzare un'estrazione in fase solida impiegando solventi ad alta temperatura e pressione. L'uso di questo strumento permette di avere estrazioni molto efficienti in termini di quantità di materiale estratto, impiego di solventi e resa. Il principio di utilizzo di questo strumento di basa sulla possibilità di caricare una cella di acciaio, dotata di filtri di acciaio alle estremità, con una porzione anche inferiore ad un grammo di campione precedentemente disperso con del materiale inerte. Lo strumento riempie la cella con il solvente scelto, riscalda e aumenta la pressione all'interno delle celle secondo parametri prestabiliti dall'operatore. È possibile impostare delle statiche, cioè degli intervalli di tempo nei quali la cella viene mantenuta in condizioni di elevata temperatura e pressione per aumentare il contatto tra la miscela estraente ed il campione. Dopo ogni ciclo di statica la cella viene depressurizzata e il liquido estratto viene raccolto in una *vial*. Nel nostro caso, la cella è stata caricata con circa 0.5 g di campione e il materiale inerte è costituito da terra di diatomee. Nella cella è stata aggiunta una spatola di solfato di sodio anidro al fine di eliminare possibili tracce di umidità. Prima di chiudere le celle sono state fatte le aggiunte di standard (con pipetta automatica *eVol*, SGE Analytical Science). In questa fase sono stati realizzati 1 o 2 bianchi analitici per ogni sequenza. I bianchi sono stati preparati caricando la cella con terra di diatomee, solfato di sodio e standard interni. Sul fondo della cella è stato posto un filtro in fibra di vetro, mentre il solvente estraente è una miscela 9:1 di DCM-MeOH (v/v). La cella viene riscaldata fino a 100°C e pressione di 1500 psi, seguono tre statiche della durata di 5 minuti ciascuna. Al termine dell'estrazione le celle vengono svuotate e lavate con una miscela di acqua e Contrad. Prima di essere utilizzate per un nuovo ciclo di estrazione vengono decontaminate tre volte in bagno a ultrasuoni con MeOH, DCM e Hex. Prima di essere purificati, tutti gli estratti vengono concentrati ad un volume di 500 µL con l'ausilio di un concentratore (*TurboVap II*, Caliper Life Sciences). Questo strumento è dotato di un bagno termostato e di una serie di ugelli da cui viene emesso un leggero flusso di azoto. I campioni vengono posti in dei ditali di vetro tarati; una volta che il volume di campione raggiunge i 500 µL, un sensore blocca il flusso di azoto. La temperatura del bagno

termostatato viene regolata in base alle caratteristiche del solvente e in modo da minimizzare la perdita di composti volatili.

2.2.2 Purificazione

Per la purificazione sono state impiegate colonne contenenti silice neutra. In testa alla colonna viene caricato il campione, quindi vengono fatti eluire diversi solventi, puri o in miscela, per purificare e separare tre frazioni che conterranno gli analiti di interesse.

La purificazione è stata eseguita utilizzando una colonna di vetro riempita in successione con: Na_2SO_4 anidro, filtro di teflon, 2 g di silice, filtro in fibra di vetro e, infine, lana di vetro, come schematicamente illustrato (fig. 19).

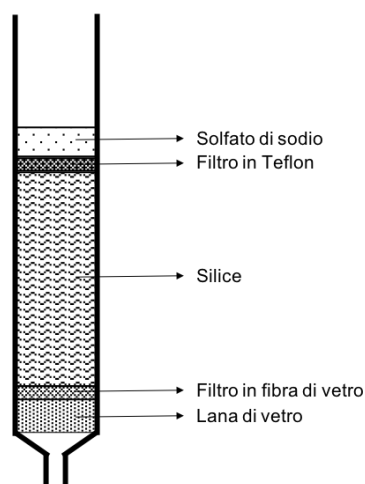


Figura 20. schema di una colonna di purificazione.

La colonnina così preparata viene posta su un supporto metallico dotato di rubinetto, alloggiata su un supporto di plastica appoggiato su una camera di vetro in cui vengono caricate le *vial* che ospiteranno le varie frazioni purificate (Fig. 20).

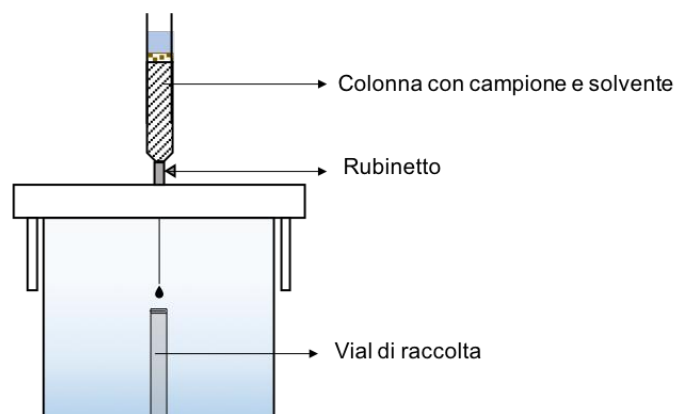


Figura 21. schema del sistema di purificazione

In testa alla colonna, precedentemente condizionata con 40 mL di una miscela 1:1 di DCM-Hex, è stato posto il campione concentrato. Sono stati poi caricati gradualmente 15 mL della stessa miscela (1:1 di DCM-Hex); le componenti più apolari vengono trascinate dalla fase mobile e scaricate nella *vial* di raccolta; questo volume, chiamato frazione 1, conterrà gli IPA e gli alcani lineari. La frazione 2, contenente gli steroli fecali e vegetali, viene realizzata facendo eluire 40 mL di DCM. La terza frazione, a polarità più elevata contiene i monosaccaridi anidri, eluiti in 30 mL di MeOH.

A questo punto sono state ottenute da ogni campione tre frazioni a diversa polarità che devono essere concentrate per poi venire analizzate.

2.2.3 Concentrazione

La prima frazione, contenente idrocarburi aromatici policiclici e *n*-alcani, è stata concentrata fino ad un volume di 250 μ L, quindi trasferita in una *vial* da gascromatografia con inserto e sigillata con tappo bucabile in silicone.

La frazione 2, che include gli steroli fecali e vegetali, è stata concentrata a 23 °C fino ad un volume di 0.5-1 mL. A questo punto è stata trasferita ad una *vial* da 2 mL con tappo a vite; all'interno di questa è stata portata a secco. Prima dell'analisi, questa frazione dovrà essere derivatizzata. Il processo di derivatizzazione consiste nel rendere gli steroli (molecole polari) delle molecole analizzabili in gascromatografia, cioè apolari. Le molecole degli steroli e stanoli vengono fatte reagire con un eccesso di BSTFA 1% TMCS (*N,O*-

Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamide con 1% trimetillclorosilano) al fine di realizzare una sililazione; ovvero i gruppi polari della molecola vengono sostituiti con un gruppo apolare - Si(CH₃)₃. Si recupera la frazione portata a secco con 100 µL di DCM e 100 µL di BSTFA 1% TMCS. Le soluzioni sono state scaldate in un termoblocco a 70 °C per un'ora [78]. Il campione è stato quindi trasferito in *vial* da GC per l'analisi.

La terza frazione (in metanolo, contenente levoglucosan, mannosan e galactosan) è stata portata a secco in *TurboVap II* a 39 °C.; si è poi recuperata con 500 µL di acqua ultrapura e filtrata tramite siringhe dotate di filtro da 0,22 µm. I campioni sono stati trasferiti in *vial* da cromatografia ionica con tappo a vite e conservati in congelatore fino al momento dell'analisi. Le *vial* da IC sono state decontaminate in bagno ad ultrasuoni per 15 minuti con acqua ultrapura, asciugate sotto cappa a flusso laminare e conservate in buste sigillate. I filtri da 0.22 µm sono stati attivati prima di ogni utilizzo con del MeOH e decontaminati insieme alle siringhe con un risciacquo di acqua ultrapura.

2.3 Elemental analyzer

Per stabilire il contenuto di carbonio organico e inorganico presente nei campioni di sedimento è stata impiegata l'analisi elementare. Per quantificare il carbonio totale presente nei campioni è stata eseguita l'analisi in doppio su campioni da circa 0.2 mg di solido macinato. Le aliquote sono state pesate in capsule di stagno con l'ausilio di una microbilancia.

Per quantificare il contributo di carbonio organico è stata eseguita un'acidificazione per eliminare tutta la componente inorganica nei campioni. Di ogni campione solido è stata prelevata un'aliquota che è stata fatta reagire con 1 mL di una soluzione di HCl al 10%. Il campione è stato poi lavato e centrifugato per 5 minuti a 500 rpm fino ad ottenere pH neutro. Il campione è stato seccato in essiccatore con gel di silice. L'analisi è stata eseguita anche sui campioni così trattati, in doppia replica da 0.2 mg in capsule di stagno. Per sottrazione del valore del carbonio organico dal valore di carbonio totale sarà possibile quantificare il contributo del carbonio inorganico.

L'*elemental analyzer* utilizza i gas sviluppati dalla combustione di un campione solido, per misurarne il contenuto di carbonio, azoto, zolfo e ossigeno e idrogeno. Il metodo utilizzato qui si è limitato alla quantificazione del carbonio. Lo strumento è composto da una fornace con un reattore, una colonna capillare per la separazione dei gas prodotti durante la combustione e un rivelatore a conducibilità termica (TCD). Il reattore viene sostituito ogni 200 analisi circa, ed è realizzato con un tubo di quarzo di 1.5 cm di diametro interno in cui vengono poste in sequenza le specie attive che permettono le reazioni di ossidoriduzione dei gas prodotti (Fig. 21). Le specie attive sono: cobalto/argento (AgCo), rame metallico (Cu) e ossido di cromo (Cr_2O_3). Per il funzionamento dello strumento vengono usati elio come gas di trasporto e ossigeno per l'ossidazione del campione in fase di combustione.

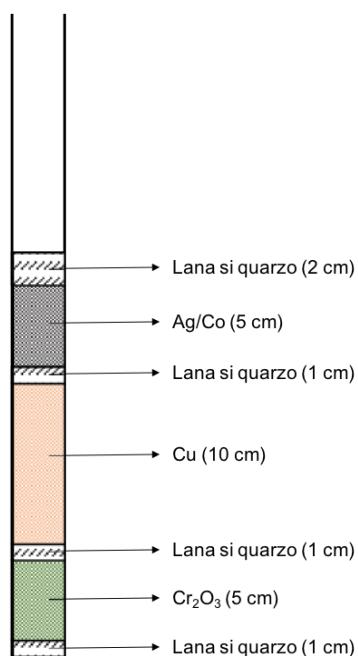


Figura 22. Schema di un reattore EA

Il metodo prevede che la fornace sia mantenuta ad una temperatura di 950 °C, la colonna capillare si trova invece a 75°C, il gas di trasporto ha un flusso di 120 mL min⁻¹ mentre per l'ossigeno il flusso è di 250 mL min⁻¹ e viene fatto fluire per 2 secondi all'interno del reattore. Dall'autocampionatore viene fatta cadere la capsula di stagno in testa al reattore, dove viene bruciata completamente. I gas prodotti vengono trasportati dal *carrier* lungo la colonna di reazione dove vengono ridotti dal rame metallico e successivamente ossidati dal cromo ossido. AgCo serve per eliminare i gas a base di zolfo. In uscita dalla colonna di

reazione tutti i gas nella forma ossidata vengono separati nella colonna capillare e rilevati dal detector TCD.

Per la calibrazione dello strumento viene analizzata una serie a peso crescente di standard (Acenaftilene, Thermo Fisher Scientific). In questo modo si realizza una retta di taratura che sarà necessaria per la quantificazione del carbonio nei campioni incogniti.

2.4 Gas cromatografia–spettrometria di massa

Per l'analisi di IPA, *n*-alcani e steroli (frazioni 1 e 2) è stata adoperata la gascromatografia accoppiata a spettrometria di massa.

Questo strumento consiste di due parti interfacciate: la prima opera la separazione cromatografica degli analiti, la seconda ionizza attraverso una sorgente ad impatto elettronico i composti in uscita dalla colonna. Questi verranno rivelati da uno spettrometro di massa a quadrupolo.

Il sistema è composto da un gascromatografo Agilent Technologies 7890A GC system accoppiato ad un rivelatore a quadrupolo Agilent Technologies 5975C inert MSD. La colonna capillare utilizzata è Agilent Technologies HP5-MS (60 m, 0.25 mm di diametro interno, 0.25 μm di spessore del film); la fase stazionaria è costituita da (5%-fenil)-metilpolisilossano.

La sorgente è ad impatto elettronico, impostata a 70 eV e alla temperatura di 230 °C. Le acquisizioni vengono eseguite in modalità SIM (*selected ion monitoring*).

Di seguito viene riportato l'elenco dei metodi impiegati per ogni classe analitica:

- Idrocarburi policiclici aromatici: temperatura iniziale 70°C per 1.5 minuti; segue una rampa alla velocità di 10 °C min⁻¹ fino a raggiungere 150 °C, mantenuti per 10 minuti; una seconda rampa a 3 °C min⁻¹ raggiunge 300°C che vengono mantenuti per 15 minuti; il ciclo di *post run* è di 30 minuti a 305 °C. L'iniettore è impostato ad una temperatura di 300°C. Il gas di trasporto è elio al flusso costante di 1 mL min⁻¹. l'iniezione viene eseguita in modalità *splitless* con apertura della valvola un minuto dopo l'iniezione.

- Idrocarburi alifatici: temperatura iniziale 50°C per 5 minuti, poi una rampa alla velocità di 18°C min⁻¹ fino a 315 °C mantenuta per 16 minuti. Il ciclo di *post run* è di 15 minuti a 315 °C. L'iniezione viene fatta in modalità *splitless* ad una temperatura di 300°C. Il gas di trasporto (elio) viene fatto fluire alla velocità costante di 1.2 mL min⁻¹, la valvola di splittaggio viene aperta dopo un minuto dall'iniezione.
- Steroli fecali e vegetali: la temperatura iniziale viene impostata a 150°C e mantenuta per un minuto, quindi viene applicata una rampa di 30 °C min⁻¹ fino a raggiungere 220°C, poi alla velocità di 2 °C min⁻¹ vengono raggiunti 300°C per mantenuti per 6 minuti. Le condizioni di *post run* sono di 20 minuti a 315 °C. Il flusso del gas di trasporto è di 1 mL min⁻¹ e l'iniezione alla temperatura di 280 °C viene fatta in modalità *splitless* e la valvola di splittaggio viene aperta 1.5 minuti dopo l'iniezione.

2.5 Cromatografia ionica–spettrometria di massa

La cromatografia ionica è un particolare tipo di cromatografia in fase liquida che si basa sulla differente affinità degli ioni rispetto alla fase stazionaria per la separazione. Gli ioni vengono separati in base alla carica e all'ingombro sterico. Tra la fase stazionaria che lega gli ioni e la fase mobile si realizza una competizione di cariche che porta alla separazione degli analiti. Lo strumento è costituito da due parti: la separazione cromatografia viene da eseguita mediante un cromatografo ionico *Dionex*, ICS 5000, Thermo Fisher Scientific. Quest'ultimo è poi accoppiato ad un rivelatore di massa a quadrupolo (*MSQ Plus*, Thermo Fisher Scientific). Viene usata una colonna di tipo *CarboPac*TM MA1 (etilvinilbenzene 55% e divinilbenzene, 2 x 250 mm, Thermo Fisher Scientific) con una colonna di guardia *AminoTrap*TM (a base di resina polimerica, 2 x 50 mm, Thermo Fisher Scientific) per bloccare gli amminoacidi che potrebbero interferire con l'analisi. La fase mobile è una soluzione di NaOH, che viene preparata da un generatore di eluente che garantisce riproducibilità nella preparazione della soluzione. Il flusso di esercizio è di 250 µL min⁻¹. Il volume di iniezione del campione è di 50 µL.

Il gradiente di eluizione dei monosaccaridi anidri è il seguente: da 0 a 30 minuti la fase mobile eluisce alla concentrazione 20 mM; tra 30 e 45 minuti si usa una soluzione di NaOH 100 mM (fase di lavaggio); tra 45 e 55 minuti si torna alla concentrazione iniziale 20 mM per riequilibrare la colonna.

Prima di entrare nel rivelatore la fase mobile viene rimossa da un soppressore (ASRS 500, 2 mm, Thermo Fisher Scientific). Post-colonna viene aggiunta ai campioni una soluzione di MeOH/ammoniaca (7%) a 0.025 mL min⁻¹ per aumentare la volatilità del solvente acquoso e quindi migliorare la resa di ionizzazione degli analiti. La sorgente di ionizzazione è un elettrospray (ESI) e funziona come interfaccia tra la alta pressione di lavoro (2000 psi) del sistema cromatografico e il vuoto dello spettrometro di massa. La sorgente produce uno spray elettrostatico che nel nostro caso è a cariche negative; il rivelatore è a quadrupolo adoperato in modalità SIM (*selected ion monitoring*).

Viene rappresentato uno schema a blocchi (fig. 23) riepilogativo di tutti i passaggi di trattamento e analisi dei campioni che sono stati approfonditi nel capitolo.

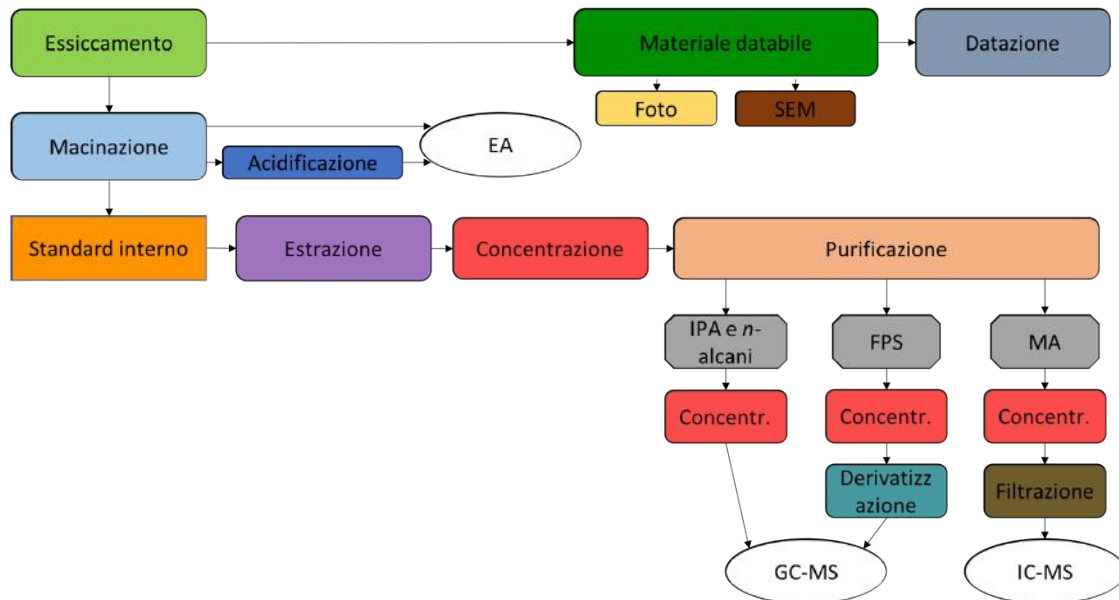


Figura 23. schema a blocchi del trattamento dei campioni.

Di seguito (tab. 4) vengono riportate i rapporti massa/carica degli ioni molecolari determinati in modalità SIM per le analisi GC-MS e IC-MS.

Tabella 4. Ioni molecolari impiegati per la determinazione SIM.

<i>n</i> - alcani	<i>m/z</i>
C ₁₁ – C ₃₆	71; 99; 85; 113
Steroli fecali e vegetali	
Coprostanolo	215
Epicoprostanolo	370
Colesterolo	368; 370
Colesterolo - ¹³ C ₄	332; 371
Colestanolo	355; 460
β - sitosterolo	396
σ - sitostanolo	473
Idrocarburi aromatici policiclici	
Naftalene	128
Acenaftilene	152
Acenaftene	154
Acenaftilene - ¹³ C ₆	158
Fluorene	166
Fenantrene	178
Antracene	178
Fenantrene - ¹³ C ₆	184
Fluorantene	202
Pirene	202
Benzo(a)antracene	228
Crisene	228
Retene	234
Benzo(b)fluorentene	252
Benzo(k)fluorentene	252
Benzo(e)pirene	252
Benzo(a)pirene	252
Perilene	252
Benzo(a)pirene - ¹³ C ₃	256
Benzo(g,h,i)perilene	276
Indeno(1,2,3,c,d)pirene	276
dibenzo(a,h)antracene	278
Monosaccaridi anidri	
Levoglucosan - ¹³ C ₆	167
Levoglucosan	161
Mannosan	161
Galactosan	161

3 Risultati

3.1 Datazione

In figura 25 viene rappresentata una immagine della carota di sedimento con i relativi punti di datazione e i risultati calibrati. La carota è stata idealmente divisa in quattro unità sulla base delle discontinuità nella deposizione e tipologia del materiale sedimentario. In tabella 5 viene riportata la datazione relativa all'intervallo di confidenza più alto (2σ). Il risultato della datazione viene associato ad una probabilità percentuale relativa all'intervallo di confidenza 1σ e 2σ . Questa percentuale viene ricavata sulla base dell'intersezione del risultato con la curva di calibrazione, a titolo di esempio si riporta un grafico di calibrazione dalla datazione con radiocarbonio (fig. 24). Gli intervalli al di sotto dell'area grigia rappresentano la percentuale degli intervalli di confidenza.

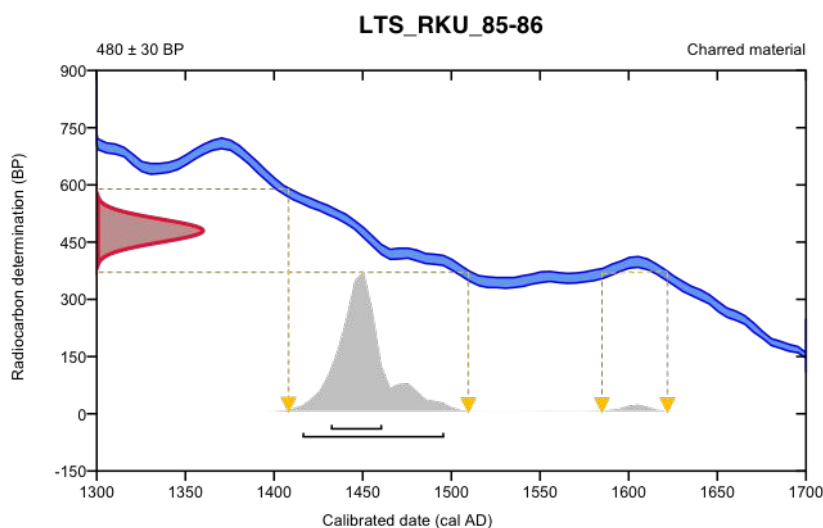


Figura 24 – calibrazione del valore di radiocarbonio del campione LTS_RKU_85-86. [Beta Analytic]

Tabella 5 – Risultati della datazione dei campioni

Nome	Materiale	Anni calib.	Data 2σ
LTS_RKU_8-9	4 semi	119.04 ± 0.44 pMC	1987 ± 1
LTS_RKU_30-32	5 semi	134.48 ± 0.50 pMC	1977 ± 1
LTS_RKU_38-42	46 semi	128.91 ± 0.48 pMC	1980 ± 1
LTS_RKU_47-49	19 semi	134.82 ± 0.50 pMC	1977 ± 1
LTS_RKU_61-62	55 semi	90 ± 30 BP	1904 ± 28
LTS_RKU_68-70	35 semi	140 ± 30 BP	1856 ± 54
LTS_RKU_78-80	12 semi	170 ± 30 BP	1708 ± 37
LTS_RKU_85-86	microcarbone	480 ± 30 BP	1456 ± 40

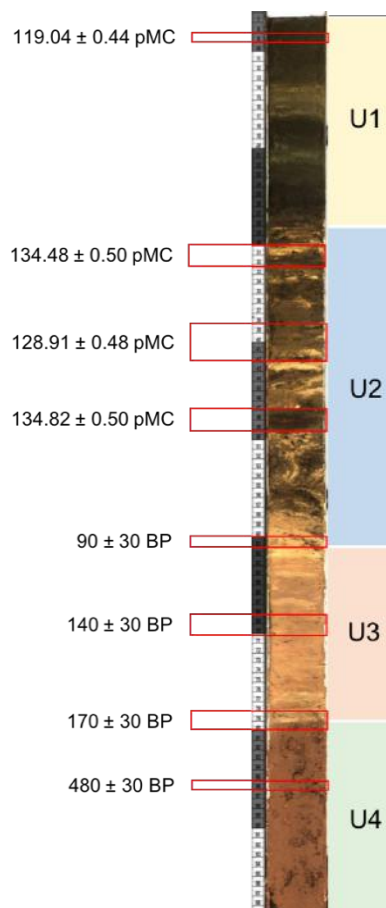


Figura 25 – Carota con punti di datazione e divisione nelle quattro unità.

3.2 Riconoscimento

È stato eseguito il riconoscimento, attraverso un confronto con la letteratura, del materiale naturale trovato nella carota. Di seguito vengono riportate tutte le immagini dei resti trovati nei campioni (fig. 26). Insieme ai resti naturali sono stati trovati, soprattutto negli strati più profondi della carota, frammenti di microcarbone.

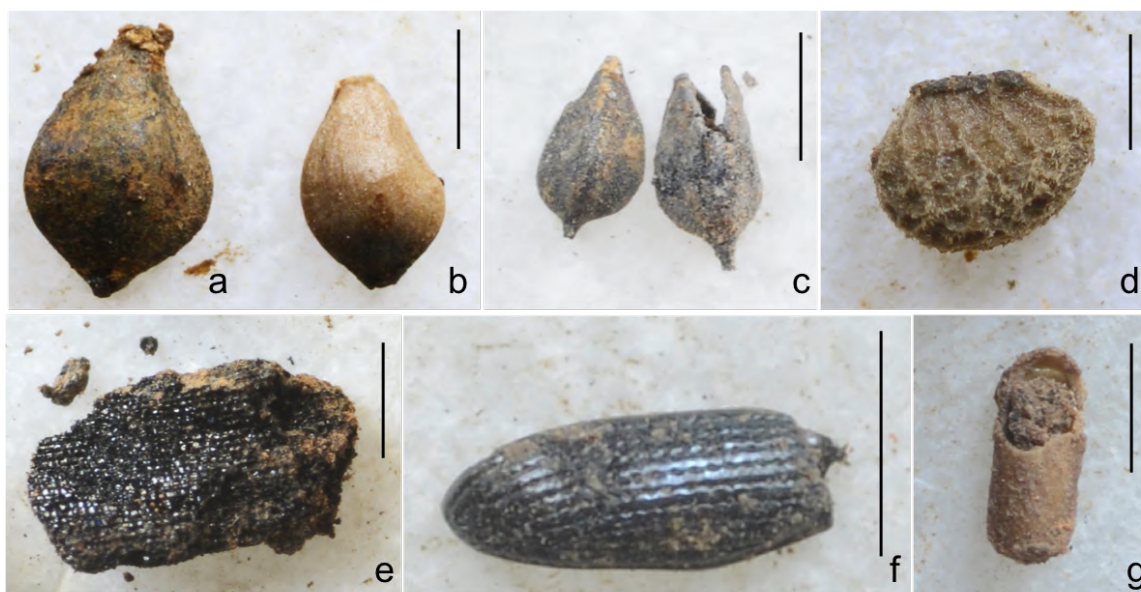


Figura 26 – Riferimento metrico 1 mm. a) *Scirpus californicus*, frutto; b) *Iva axillaris*, seme; c) *Carex nigrum*, seme; d) *Solanum*, seme; e) frammento di carbone; f) frammento di esoscheletro di Curculionidae; g) presunto bozzolo di insetto.

Scirpus

Genere appartenente famiglia delle *Cyperaceae*, di cui esistono diverse specie, tutte piante di barena. La specie prevalente individuata a Rano Raraku è *californicus*. Viene chiamata comunemente *totorā* ed è largamente diffusa nelle Americhe e alle Hawaii. I frutti trovati all'interno del sedimento sono costituiti da due gusci di aspetto legnoso al cui interno si trova il seme. Hanno colore scuro e forma a losanga (fig. 27), misurano mediamente 2 mm nel senso della lunghezza e 1 mm di larghezza. Lo stelo della pianta misura da 1 a 3 metri e presenta una sezione triangolare, le efflorescenze sono di colore bruno [37, 38, 83].

Questa pianta cresce sulle zone di terra immediatamente circostanti ai bacini lacustri e in climi freschi e umidi. La presenza o assenza di questa pianta in una certa area permette di avere un'idea del livello idrico del lago [84].

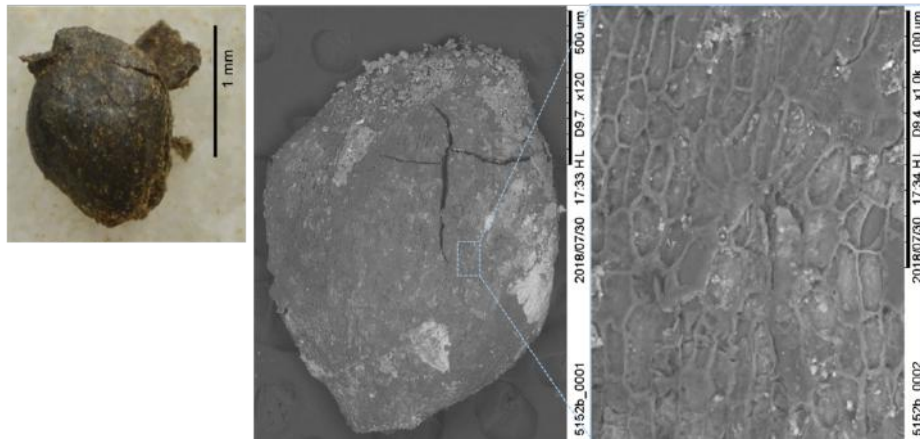


Figura 27 – Fotografia e immagini SEM di un frutto di *Scirpus*

Iva

Genere appartenente alla famiglia delle *Asteraceae*. La specie maggiormente riscontrata nella carota è *Iva axillaris*: pianta perenne erbacea che può variare in altezza tra i 10 e i 60 centimetri. È diffusa nelle aree costiere delle Americhe e in Australia. L'habitat ottimale è rappresentato da zone costiere o paludi salate e vive in climi sia umidi che secchi. I fiori sono disposti lungo l'asse dello stelo. Il colore dei semi può variare tra il beige e il marrone e misurano tra 1 e 2 mm nel senso della lunghezza. [85].

Carex nigrum

Alcuni semi provenienti dalla base della carota sembrano poter appartenere a questa specie della famiglia delle *Cyperaceae*. Questa pianta è tipica di ambienti paludosi e capace di adattarsi a differenti climi: la sua diffusione si estende, come latitudine, dalla Siberia alla Turchia [86]. Probabilmente sulle sponde del bacino di Raraku convivevano diversi generi della famiglia, che con il tempo però sono scomparsi. La specie prevalente nel resto della carota è infatti *Scirpus californicus* [37, 38].

Solanum

Alla base della carota è stato trovato un esemplare di seme (fig. 28) che potrebbe appartenere a questo genere, a cui appartengono piante dai frutti commestibili (dalle patate ai pomodori). In altri studi è stata riscontrata la presenza di resti derivanti da queste piante a Rano Raraku [37, 38]. I semi hanno un colore chiaro e una superficie ruvida.

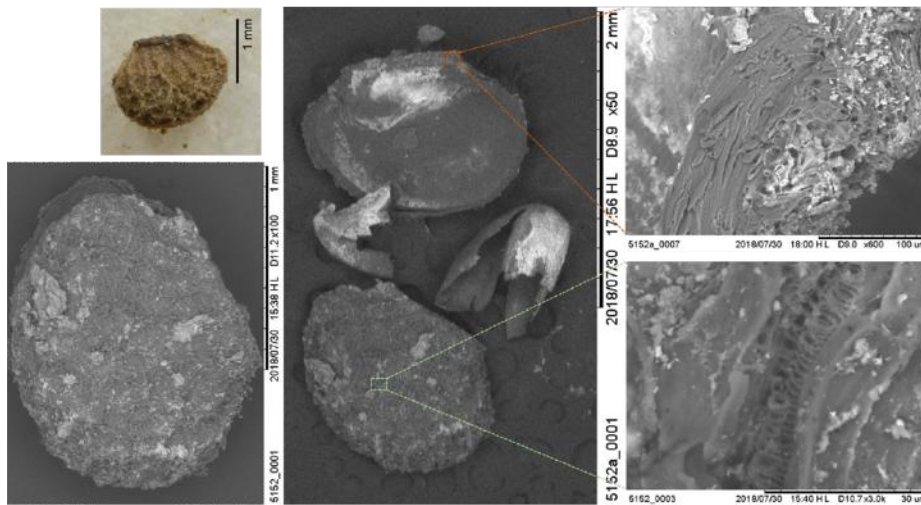


Figura 28 - Immagini SEM del seme *Solanum*.

Curculionidae

Famiglia di coleotteri che comprende migliaia di specie. La sottofamiglia *Molytinae* è probabilmente quella di riferimento per la catalogazione dei resti trovati nella carota. I resti trovati sono parte dell'esoscheletro del dorso di questo insetto. Presentano un colore marrone scuro o nero, lucido e con delle piccole cavità [37].

Tra i materiali trovati all'interno dei campioni di sedimento è stato individuato anche un oggetto simile ad un seme (fig. 29), dalla forma allungata. Dall'analisi SEM e osservando fotografie in letteratura è apparso trattarsi, più che di un resto vegetale, di un bozzolo di insetto. Avendo trovato resti di coleottero non è escluso che si possa trattare effettivamente di un bozzolo di questo animale. Anche in altre carote di Rano Raraku è stato individuato un oggetto simile a cui non è stata però data attribuzione [37].

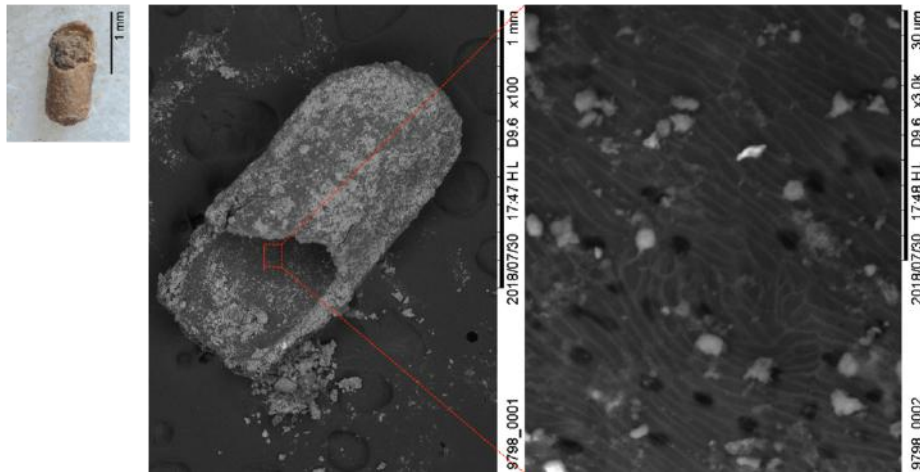


Figura 29 – Fotografia e immagini SEM del frammento di bozzolo di insetto.

Selce nera e carbone

Lungo la carota sono stati rinvenuti numerosi frammenti di carbone (fig. 30) e, soprattutto negli ultimi 20 cm, un grande quantità di frammenti di roccia (fig. 31). Alcuni di questi ultimi sono stati sottoposti ad analisi EDX (*Energy Dispersive X-rays*) ed è stata rilevata una presenza di ossidi di silicio e alluminio comparabile a quella presente nella selce. Attraverso l'osservazione al microscopio elettronico a scansione (SEM), nelle cavità della roccia sono state osservate delle spore o pollini che per il momento non sono stati attribuiti a nessuna specie vegetale.

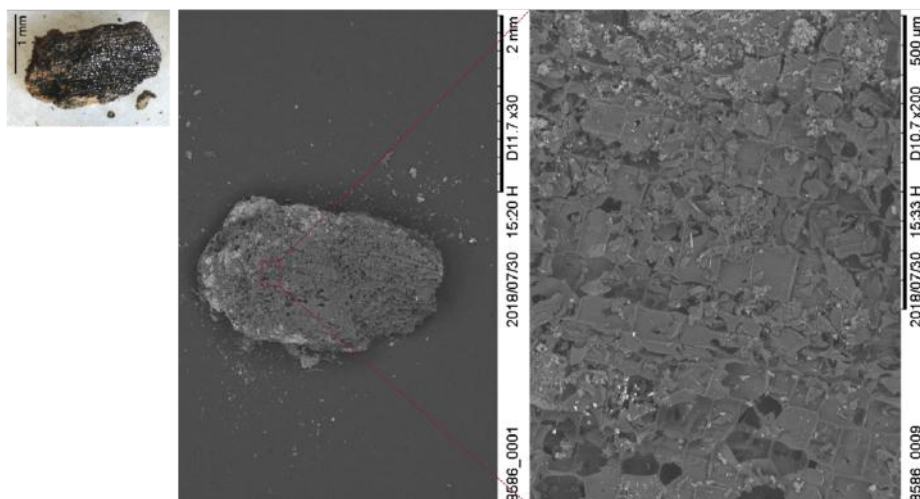


Figura 30 – immagini SEM del frammento di carbone.

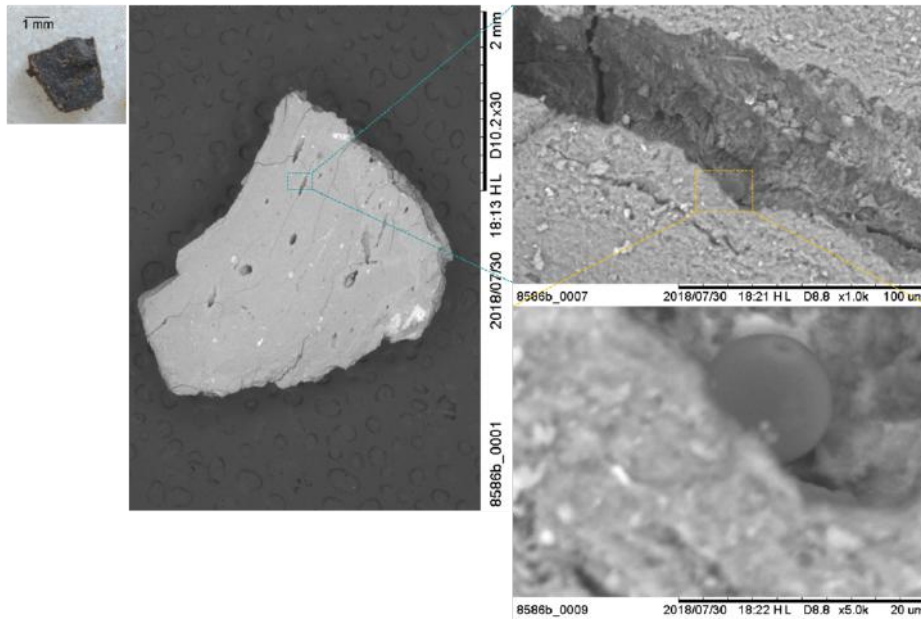


Figura 31 – Immagini SEM di uno dei frammenti di roccia.

Viene riportato di seguito un grafico dell'abbondanza nei campioni lungo la carota dei resti descritti.

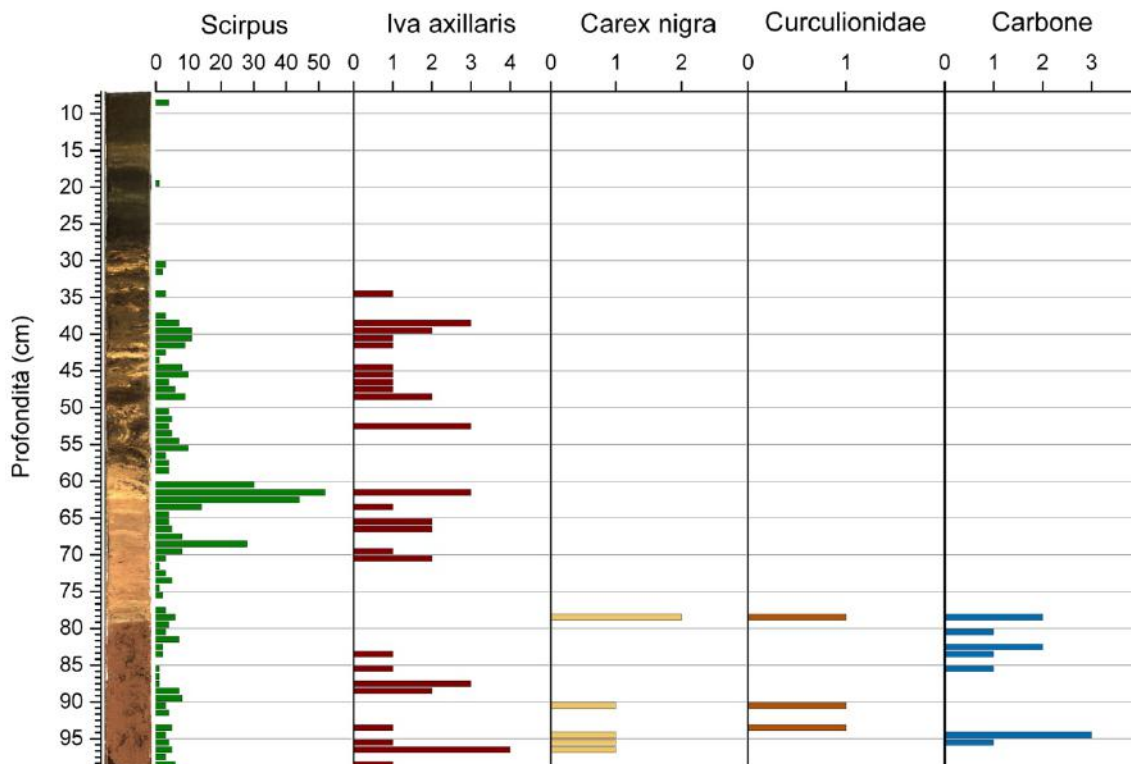


Figura 32 –Abbondanza di individui riconosciuti all'interno dei campioni lungo la carota.

3.3 Carbonio organico

Il tenore di carbonio è indicativo dell'apporto di materiale organico al bacino, che può subire delle oscillazioni in risposta a variazioni nella composizione del comparto biotico o a processi di prosciugamento e successivo dilavamento del terreno.

Le percentuali lungo tutta la carota (fig. 33) variano tra 3.4% in peso (nell'unità 3) e il 19.2% in peso (unità 1), mentre il valore medio è $10.2 \pm 4.7\%$.

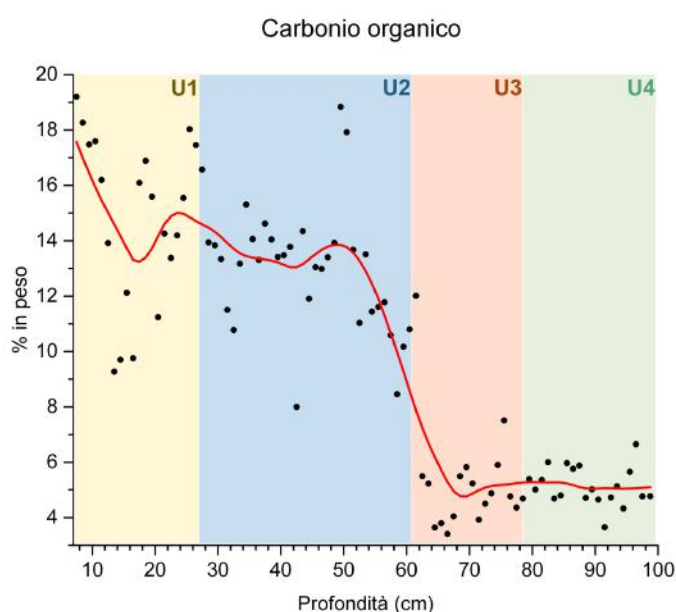


Figura 33 – Concentrazione del carbonio organico (%) lungo la carota (*smoothing lowess* calcolato per 12 punti).

3.4 *n*-Alcani

I risultati relativi agli alcani lineari vengono presentati attraverso il calcolo di alcuni indici, considerati diagnostici del tipo di vegetazione prevalente e quindi descrittivi dell'ambiente circostante il bacino al tempo della deposizione. In particolare, gli indici sono in grado di discriminare le fonti principali di *n*-alcani sulla base della lunghezza delle loro catene di carbonio e delle abbondanze relative dei singoli composti.

ACL: average chain length

$$ACL = \frac{\sum_{n=21}^{35} (C_n \times n)}{\sum (C_n)}$$

In generale, catene più lunghe sono indicative di piante terrestri, mentre catene più corte sono rappresentative di piante acquatiche. Un numero medio elevato di atomi di carbonio nelle catene alifatiche è indicativo di una vegetazione prevalentemente terrestre, mentre valori medio-bassi individuano specie acquatiche [50]. Si ricorda inoltre che le principali fonti di idrocarburi alifatici pesanti (C_{31}) sono le piante terrestri erbacee, mentre C_{27} e C_{29} sono identificative di piante terrestri arboree. Piante acquatiche sommerse e galleggianti sono produttrici di catene da C_{20} a C_{25} . Catene idrocarburiche leggere (sotto i 20 atomi di carbonio) sono invece rappresentative di plancton, alghe e batteri [50, 52, 53]. Oltre che per l'identificazione delle specie predominanti di un ambiente, il valore di questo indice può essere diagnostico di cambiamenti climatici in un particolare ambiente: la stessa pianta in un clima più caldo tende a produrre *n*-alcani più lunghi di quelli che realizzerebbe in un clima più freddo [52, 87, 88]. I valori di ACL misurati per la carota variano tra 24.1 (unità 1), e 28.8 (unità 3). Il valore medio è 27.1 ± 0.9 . In figura 34 sono riportati tutti i valori lungo la carota.

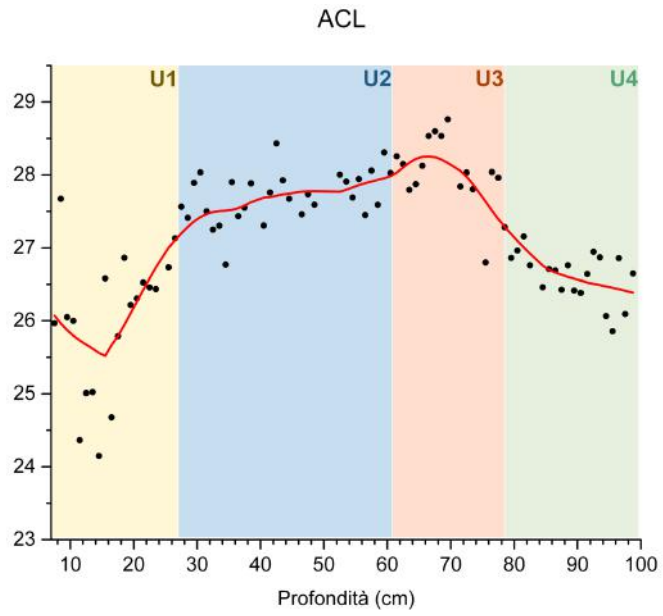


Figura 34– Valori di ACL lungo la carota (*smoothing lowess* calcolato per 12 punti).

LHC/SHC: long hydrocarbon chain/short hydrocarbon chain

$$LHC/SHC = \frac{C_{23} + C_{24} + C_{25} + C_{26} + C_{27} + C_{28} + C_{29} + C_{30} + C_{31} + C_{32} + C_{33} + C_{34} + C_{35}}{C_{14} + C_{15} + C_{16} + C_{17} + C_{18} + C_{19} + C_{20} + C_{21} + C_{22}}$$

Questo parametro viene impiegato come indice dell'abbondanza relativa delle catene idrocarburiche lunghe e corte. Permette di discriminare tra un ambiente caratterizzato da piante vascolari superiori, che comporteranno un aumento delle catene lunghe e quindi un valore di LHC/SHC anche intorno a 6, mentre valori bassi di questo rapporto saranno rappresentativi di materia organica originata da plancton. Valori intermedi di LHC/SHC sono dovuti invece ad una commistione di input biologici [88]. Il valore più alto trovato è stato 7.3 all'interno dell'unità 3, mentre quello più basso è 1.1 nell'ultima unità (in figura 35 tutti i valori lungo la carota). La media dei valori è 3.4 ± 1.4 .

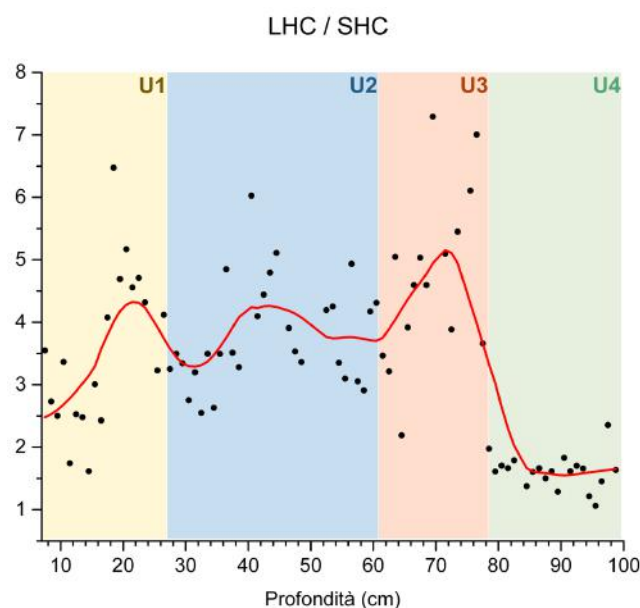


Figura 35 – Rapporto LHC/SHC lungo la carota (smoothing lowess calcolato per 12 punti).

CPI: carbon preference index

$$CPI = \frac{1}{2} \frac{(C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31}) + (C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})}{(C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})}$$

Questo rapporto rappresenta l'abbondanza di catene idrocarburiche pari e dispari, e viene generalmente adoperato per distinguere gli alcani di origine petrogenica da quelli di origine vegetale. È stato riscontrato che le piante arboree presentano un valore di CPI maggiore di 5, mentre le fonti petrogeniche o vegetali acquatiche hanno un valore che si attesta intorno o al di sotto di 1 [87–89]. I valori nella carota variano da 0.5 (all'interno dell'unità 1) a 14.4 (nell'unità 2), mentre la media è 5.2 ± 2.9 . In figura 36 l'indice è riportato per tutta la profondità.

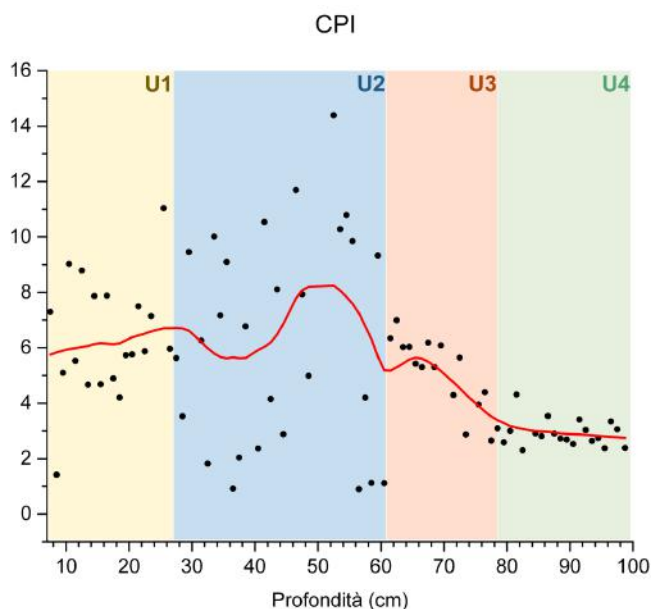


Figura 36 – Valori di CPI lungo la carota (*smoothing lowess* calcolato per 12 punti).

TAR: terrigenous aquatic ratio

$$TAR = \frac{C_{27} + C_{29} + C_{31}}{C_{15} + C_{17} + C_{19}}$$

Questo rapporto viene usato per distinguere tra fonti terrestri e acquatiche di *n*-alcani. Vegetali terrestri presentano un più elevato contributo dato dalle catene alifatiche lunghe, e quindi un valore di TAR più elevato rispetto alla vegetazione acquatica, che presenta un maggiore contributo di catene corte [87]. All'interno dell'ultima porzione della carota è stato rilevato il valore più basso (0.8), mentre il più elevato è 11.0 nell'unità 3. Il valore medio della distribuzione è 3.6 ± 2.1 . La figura 37 rappresenta i valori di tutti i campioni lungo la profondità della carota.

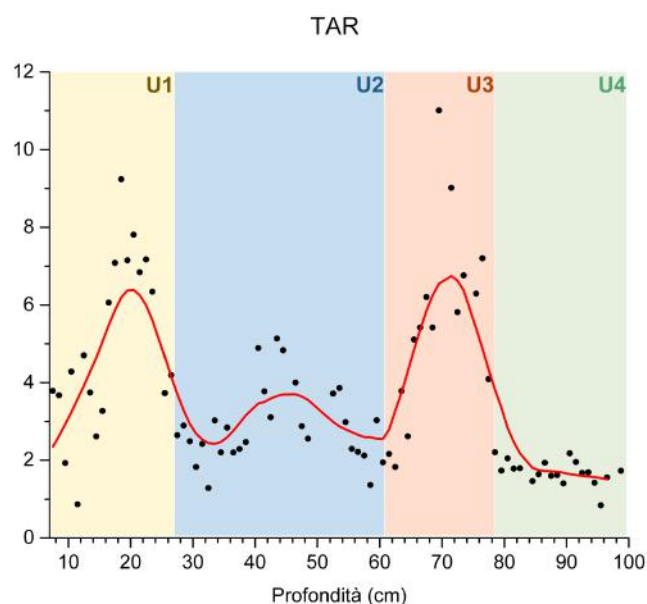


Figura 37 – Valori di TAR lungo la carota (*smoothing lowess* calcolato per 12 punti).

P_{aq} : *Predominance of aquatic species*

$$P_{aq} = \frac{C_{23} + C_{25}}{C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31}}$$

Con questo indice si distingue la vegetazione terrestre da quella acquatica attraverso la quantità di catene alifatiche medio-lunghe e lunghe. In questo caso si possono distinguere tre fonti principali: secondo Ficken et al. [90] a valori bassi (minori di 0.1) si collocano le piante terrestri, quando P_{aq} assume valori intermedi, cioè da 0.1 a 0.4, si indentificano le piante acquatiche emergenti, a valori ancora più alti (oltre 0.4) si possono individuare ambienti acquatici caratterizzati da vegetazione sommersa. Darrien et al. [87] ritengono che le finestre di attribuzione del valore di P_{aq} siano differenti: tra 0.01 e 0.25, per vegetazione terrestre, tra 0.4 e 0.6 i vegetali acquatici emergenti, la vegetazione acquatica sommersa viene descritta da valori maggiori di 0.6. Il valore minore e maggiore sono rispettivamente 0.4 e 0.8 calcolati nell'unità 2 e 1, 0.8 ± 0.1 è la media dei valori. La figura 38 riporta i valori di tutti i campioni.

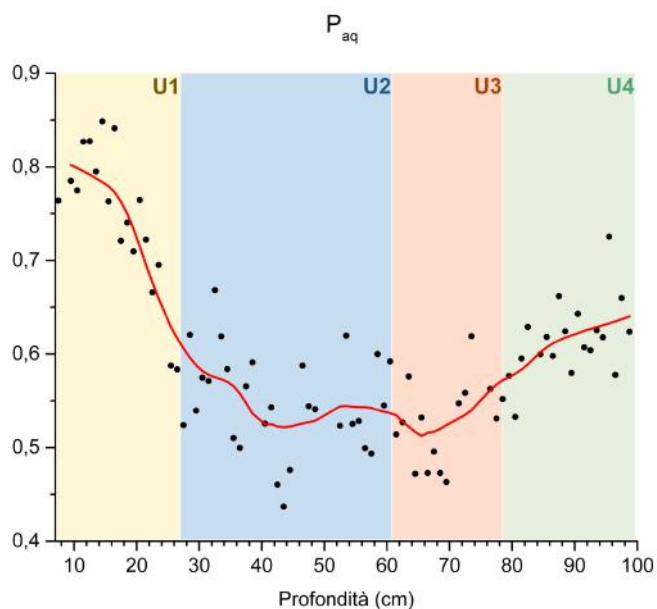


Figura 38 – Valori di P_{aq} lungo la carota (smoothing lowess calcolato per 9 punti)

3.5 Idrocarburi policiclici aromatici

La somma degli IPA totali e dei composti a basso (2 e 3 anelli aromatici), medio (4 anelli aromatici) ed alto peso molecolare (5 e 6 anelli aromatici) permettono di avere una stima della quantità di incendi e della loro entità. Si vuole sottolineare che la formazione di IPA ad alto peso molecolare avviene durante incendi di elevata durata ed alta temperatura [65]. Nel caso in cui il combustibile vegetale fosse di tipo erbaceo, o proveniente da piccoli arbusti, si può ritenere che difficilmente si verificano le condizioni necessarie alla formazione delle molecole con un numero elevato di anelli aromatici condensati. In tabella 6 e nelle figure 39, 40, 41 e 42 vengono riassunti i valori ricavati, tutti espressi in ng g^{-1} , per classe dimensionale e per ogni campione.

Tabella 6 – somma delle concentrazioni (ng g^{-1}) di IPA divise per peso molecolare.

	V_{\max}	Unità	V_{\min}	Unità	$V_{\text{medio}} \pm \text{dev. St.}$	Mediana
IPA totali	316	4	3		110 ± 72	96
IPA leggeri	200	4	1	2	62 ± 48	45
IPA intermedi	66	4	3		21 ± 18	14
IPA pesanti	77	2	1		17 ± 17	12

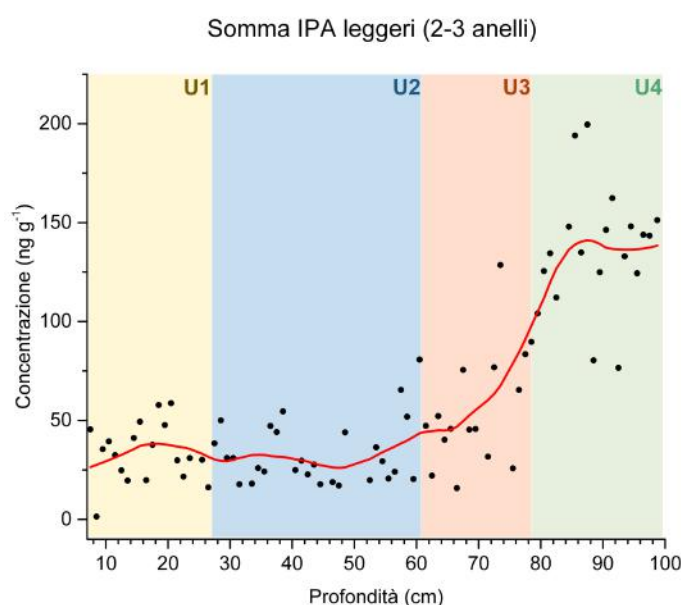


Figura 39 – Somma degli IPA a 2 e 3 anelli (ng g^{-1}) lungo la carota (*smoothing lowess* calcolato per 12 punti).

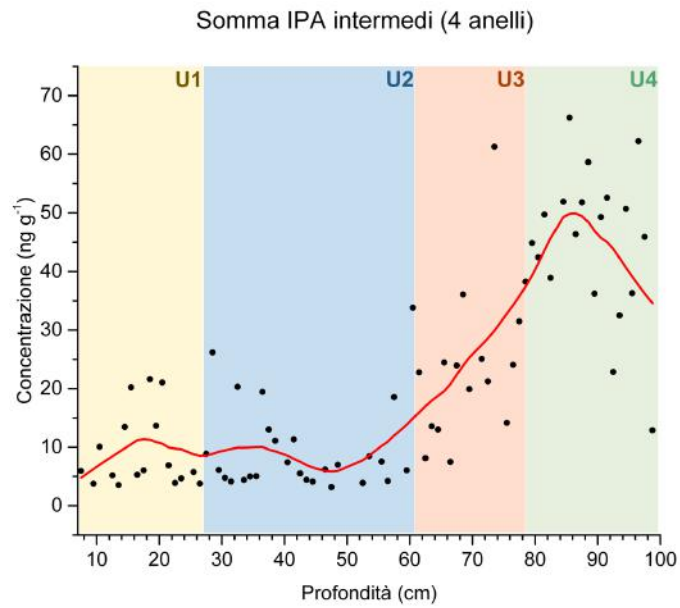


Figura 40 – Somma degli IPA a 4 anelli (ng g^{-1}) lungo la carota (*smoothing lowess* calcolato per 12 punti).

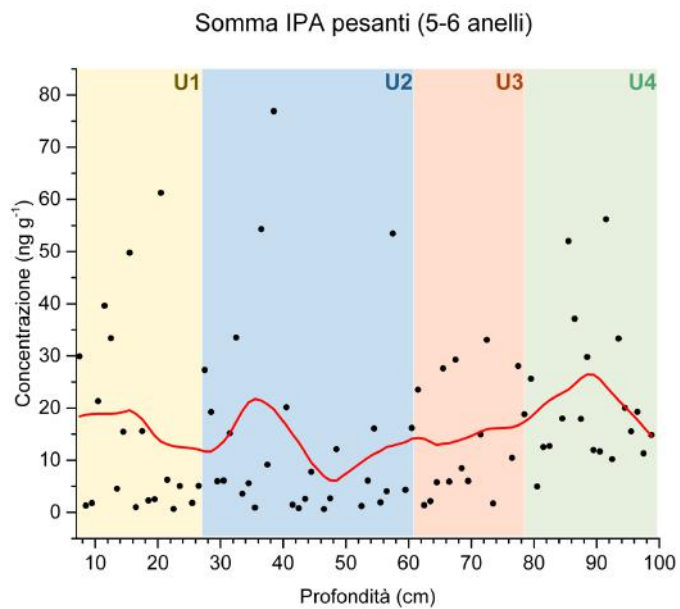


Figura 41 – Somma degli IPA a 5 e 6 anelli (ng g^{-1}) lungo la carota (*smoothing lowess* calcolato per 12 punti).

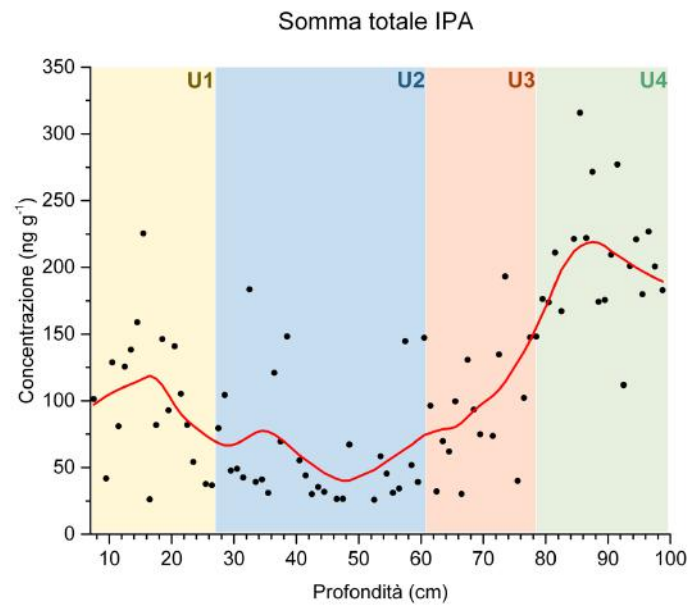


Figura 42 –Somma degli IPA totali (ng g⁻¹) lungo la carota (*smoothing lowess* calcolato per 12 punti).

3.6 Steroli fecali e vegetali

Di seguito viene riportata una tabella con i valori massimo, minimo, la media e la mediana ricavati per ogni analita (l'unità di misura è $\mu\text{g g}^{-1}$):

Tabella 7 – concentrazioni riassuntive degli steroli fecali e vegetali ($\mu\text{g g}^{-1}$)

	V_{\max}	Unità	V_{\min}	Unità	$V_{\text{medio}} \pm \text{dev. st.}$	Mediana
Coprostanolo (fig. 43)	0.8	1	0.02	4	0.1 ± 0.1	0.05
Epi-coprostanolo (fig. 44)	1.1	1	0.01	3	0.1 ± 0.2	0.1
Colesterolo (fig. 45)	2.8	1	0.001	2	0.7 ± 0.6	0.5
Colestanolo (fig. 46)	17.6	1	0.1	4	1.7 ± 2.8	0.8
β -Sitosterolo (fig. 47)	18.3	1	1.2	3	5.9 ± 3.5	4.9
Stigmastanolo (fig. 48)	18.2	1	1.4	3	6.4 ± 3.9	6.0

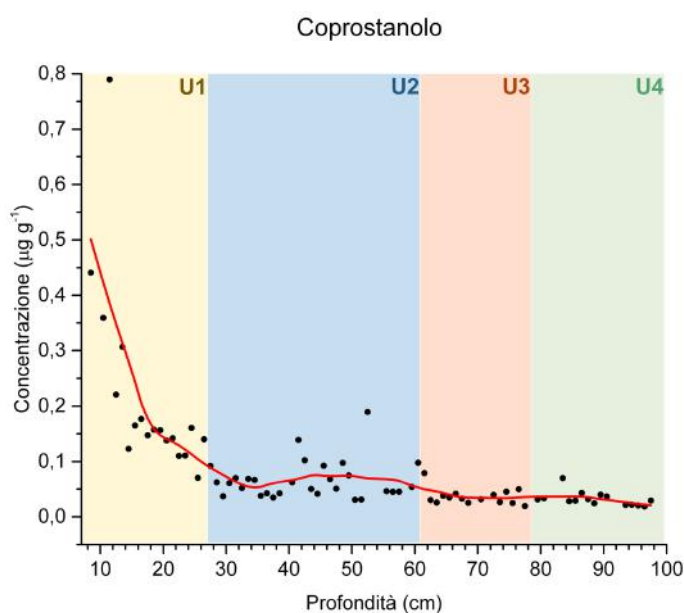


Figura 43 – Concentrazione di coprostanolo ($\mu\text{g g}^{-1}$) lungo la carota (*smoothing lowess* calcolato per 12 punti).

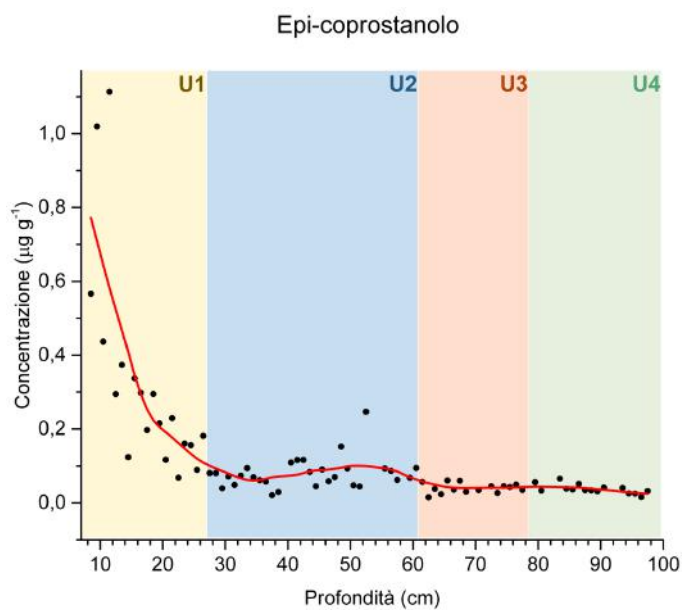


Figura 44 – Concentrazione di epi-coprostanolo ($\mu\text{g g}^{-1}$) lungo la carota (*smoothing lowess* calcolato per 12 punti).

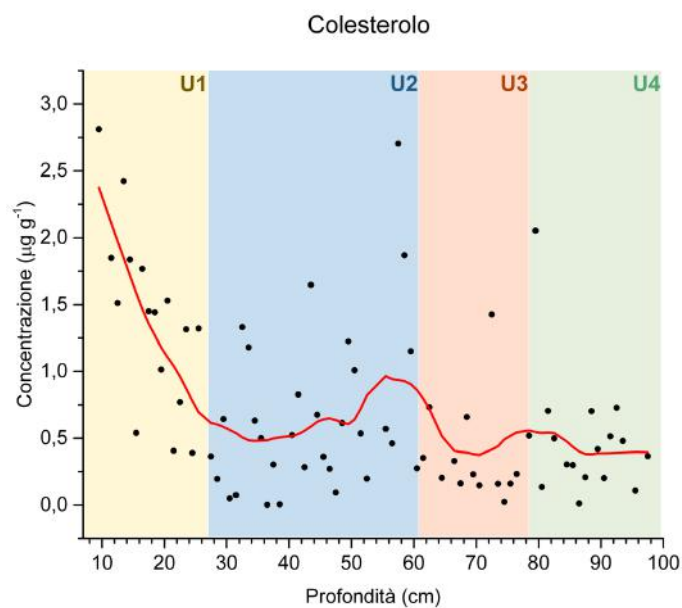


Figura 45 – Concentrazione di epi-coprostanolo ($\mu\text{g g}^{-1}$) lungo la carota (*smoothing lowess* calcolato per 9 punti).

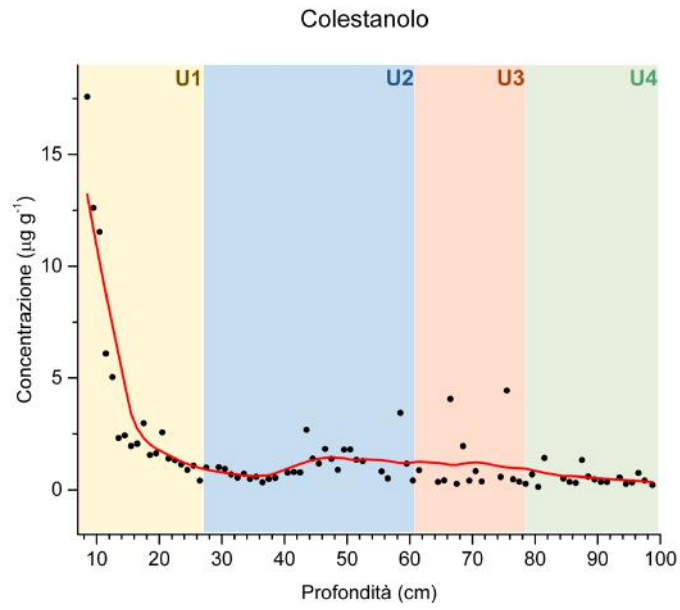


Figura 46 – Concentrazione di colestanolo ($\mu\text{g g}^{-1}$) lungo la carota (*smoothing lowess* calcolato per 12 punti).

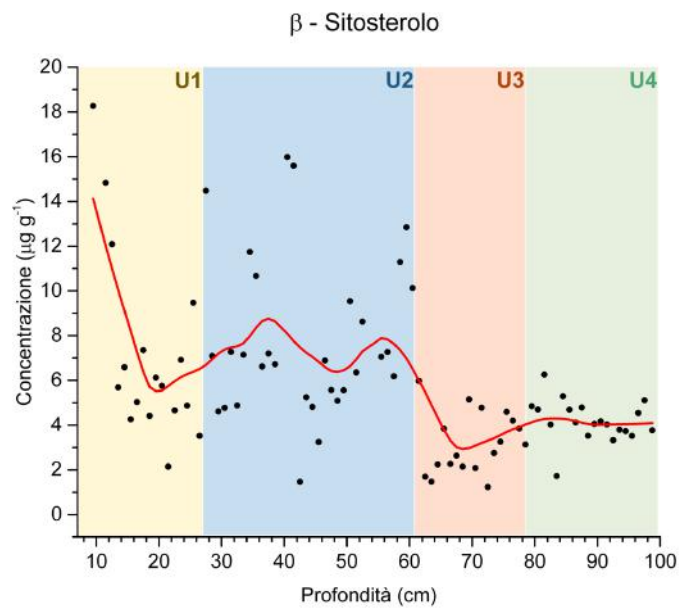


Figura 47 – Concentrazione di β -Sitosterolo ($\mu\text{g g}^{-1}$) lungo la carota (*smoothing lowess* calcolato per 12 punti).

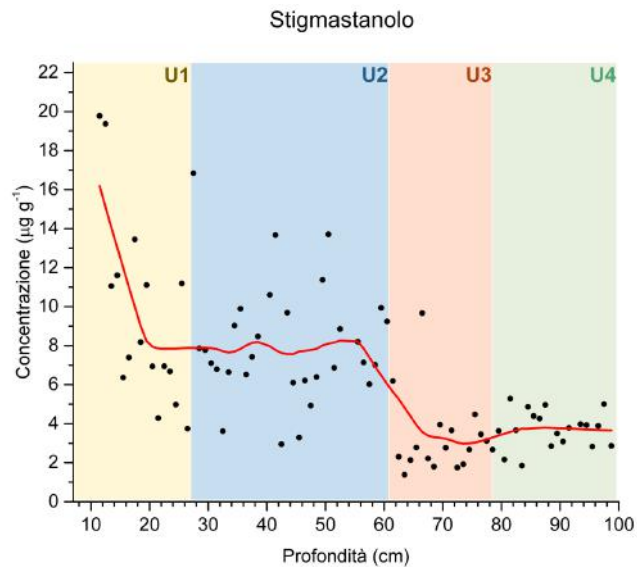


Figura 48 - Concentrazione di stigmastanolo (µg g⁻¹) lungo la carota (*smoothing lowess* calcolato per 12 punti).

Coprostanolo / stigmastanolo

Lo stigmastanolo è il prodotto della riduzione del β -Sitosterolo, questo è il principale sterolo riscontrabile nei vegetali. Il rapporto tra coprostanolo e stigmastanolo permette di individuare fonti antropiche (a valori alti) e vegetali/animali (a valori bassi) [91]. I valori massimo, minimo e medio registrati nella carota di sedimento di Rano Raraku sono: 0.4, 0.02 (nelle unità 3 e 4 rispettivamente) , 0.1 ± 0.08 . La figura 49 riporta il valore del rapporto calcolato in tutti i campioni della carota di sedimento.

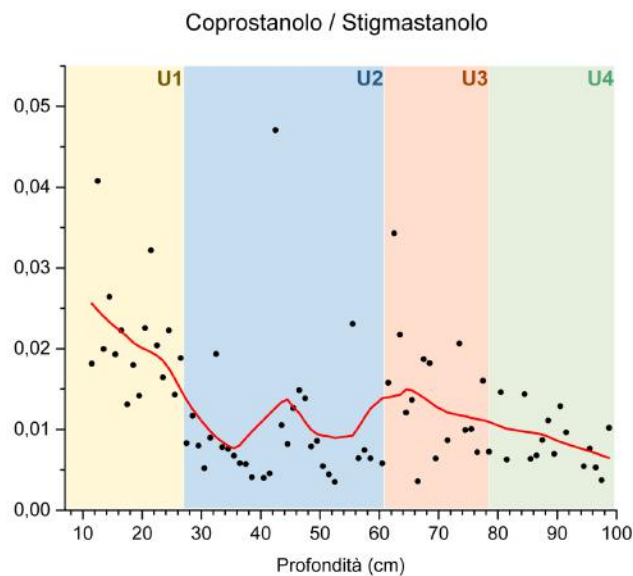


Figura 49 – Rapporto coprostanolo/stigmastanolo lungo la carota (*smoothing lowess* calcolato per 12 punti).

3.7 Monosaccaridi anidri

Le concentrazioni relative ai singoli monosaccaridi anidri come valore massimo, minimo, medio e mediana sono espresse in $\mu\text{g g}^{-1}$:

Tabella 8 – concentrazioni riassuntive dei monosaccaridi anidri misurati ($\mu\text{g g}^{-1}$).

	V _{max}	Unità	V _{min}	Unità	V _{medio} ± dev. St.	Mediana
Levoglucosano (fig. 50)	0.7	4	0.02	4	0.1 ± 0.1	0.06
Mannosano (fig. 51)	0.9	3	0.005	2	0.07 ± 0.1	0.02
Galattosano (fig. 52)	0.07	1	0.0006	1	0.01 ± 0.02	0.0006

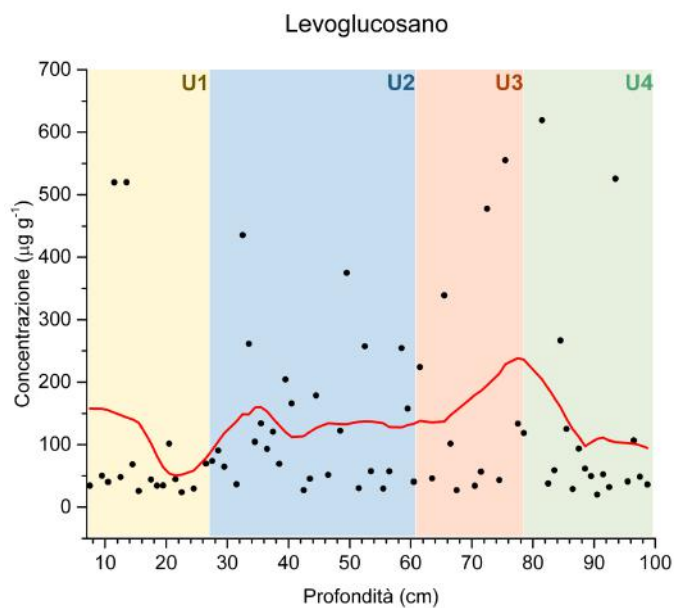


Figura 50 – Concentrazione di levoglucosano ($\mu\text{g g}^{-1}$) lungo la carota (*smoothing lowess* calcolato per 9 punti).

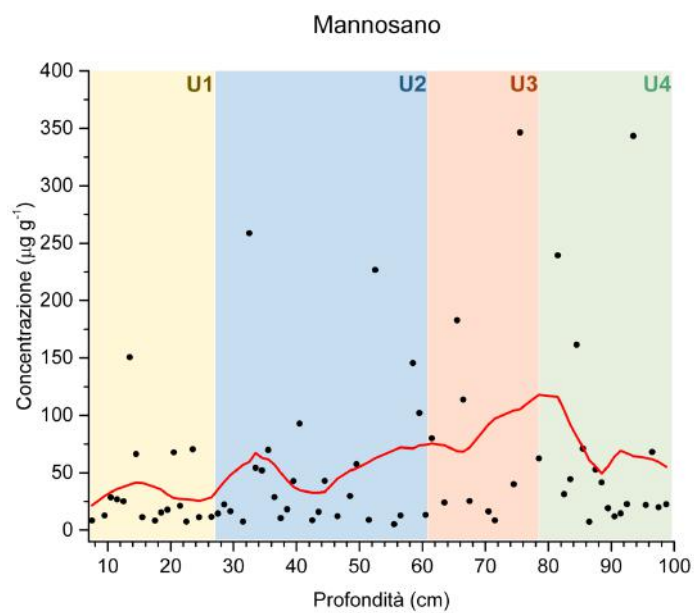


Figura 51 – Concentrazione di mannosano (µg g⁻¹) lungo la carota (smoothing lowess calcolato per 9 punti).

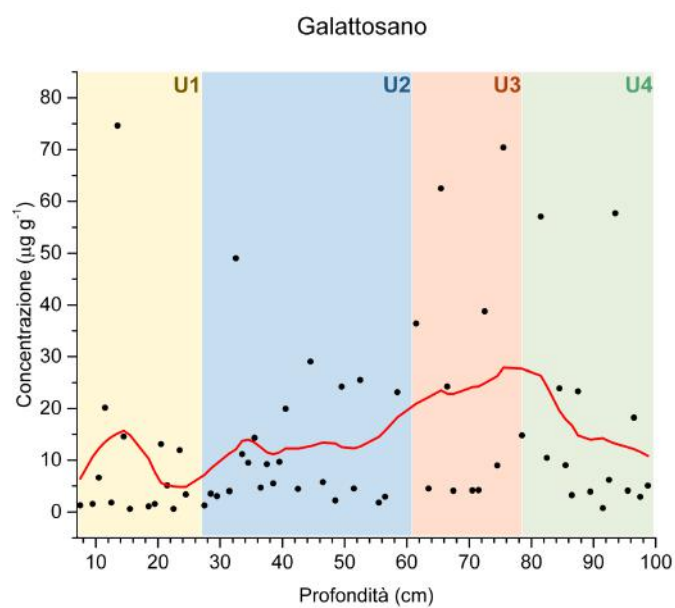


Figura 52 – Concentrazione di galattosano (µg g⁻¹) lungo la carota (smoothing lowess calcolato per 9 punti).

Levoglucosano / mannosano

Il rapporto tra levoglucosano e mannosano (L/M) può essere adoperato per distinguere la fonte vegetale della combustione. Il differente contenuto di mannosano (derivante dalle emicellulose) può essere ricondotto al tipo di vegetale che viene bruciato. Per combustioni di conifere questo rapporto si attesta intorno a 4.5–5, mentre per quanto riguarda le latifoglie questo indice può raggiungere anche valori di 25–30. La combustione di materiale erbaceo presenta invece valori di L/M in media intorno a 20–23 [92]. Il massimo e il minimo calcolati nella carota in esame sono 19.4 e 0.5, rispettivamente nelle unità 1 e 3. Il valore medio è 3.1 ± 2.5 . I valori lungo tutta la carota vengono riportati in figura 53.

Levoglucosano / (mannosano + galattosano)

È stato proposto anche un altro rapporto diagnostico: $L/(M+G)$. Questo sembrerebbe essere maggiormente discriminante del materiale combustibile. Anche per questo caso il differente contenuto di emicellulose tra conifere e latifoglie permette di identificare la specie legnosa che viene bruciata, sono state però sollevate alcune ipotesi riguardo al fatto che questo rapporto possa essere soggetto a variazioni con la temperatura e la durata dell'evento di combustione. Galattosano è inoltre stato registrato in maggiore quantità laddove la fonte combustibile è la lignite (carbone fossile da legno). Alcune perplessità sono state però sollevate per via della possibile sovrapposizione dei rapporti derivanti dalla combustione di lignite e piante erbacee [77, 92].

I risultati calcolati nei campioni di Rano Raraku variano tra 11.1 e 0.4 (osservati nelle stesse unità di massimo e minimo del rapporto L/M, cioè 1 e 3), mentre il valore medio è 2.4 ± 1.6 . Si riportano tutti i valori all'aumentare della profondità nella figura 54.

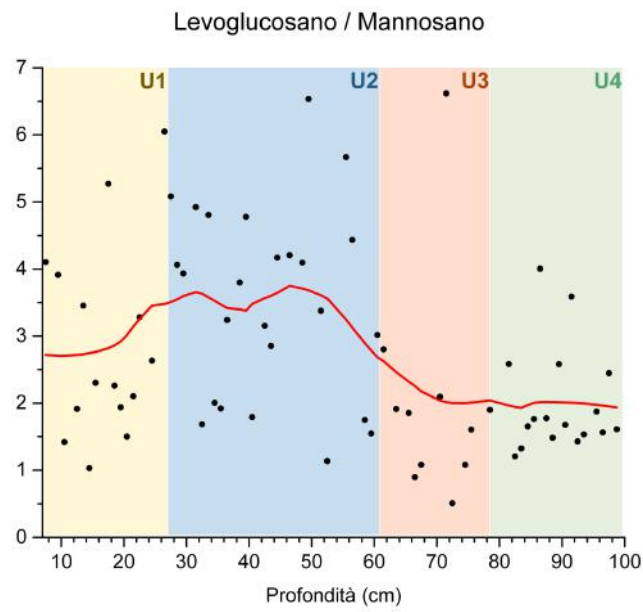


Figura 53 – Rapporto L/M lungo la carota (*smoothing lowess* calcolato per 15 punti).

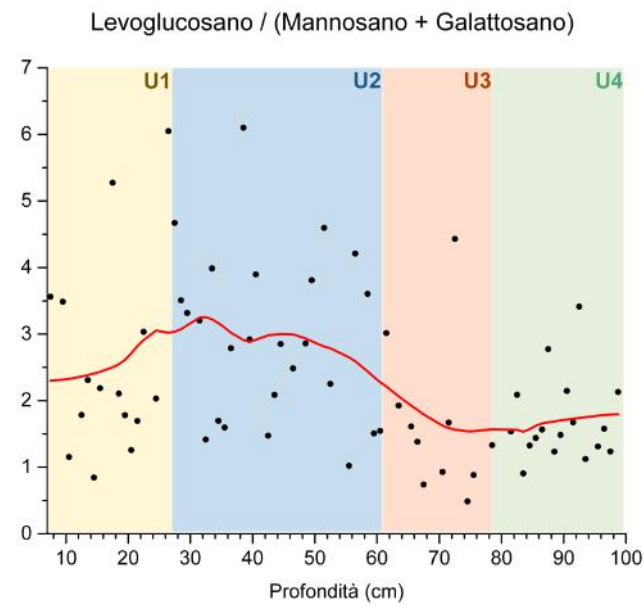


Figura 54 – Rapporto L/(M+G) lungo la carota (*smoothing lowess* calcolato per 15 punti).

4 Discussione

La discussione dei risultati esposti è stata separata sulla base delle quattro unità della carota rappresentate nella fig. 55.



Figura 55. Immagine della carota di sedimento con la divisione grafica nelle 4 unità.

4.1 Unità 1: ~1977 – 1987

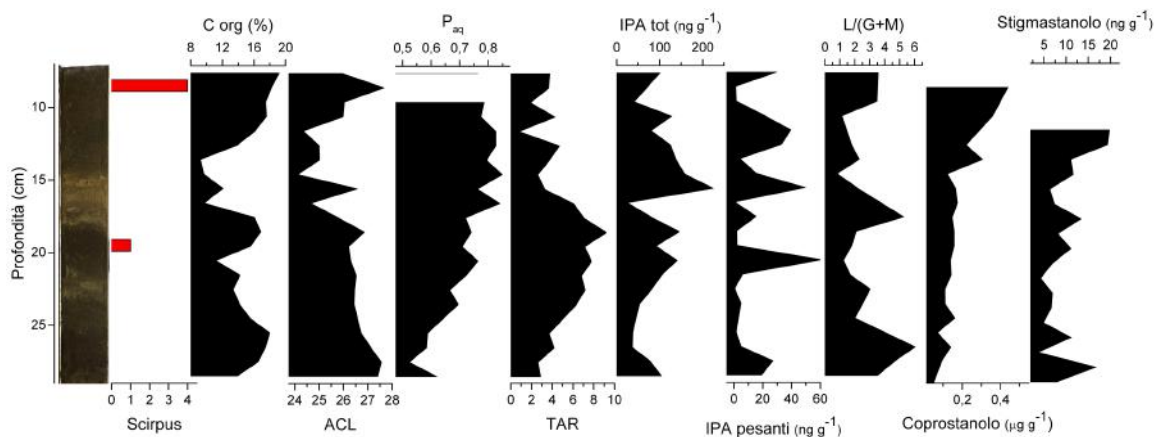


Figura 56. Profilo lungo l'unità 1 dei *proxies* e degli indici significativi.

La prima unità è costituita da 22 campioni di sedimento. Il periodo storico a cui si fa riferimento è relativamente recente. Dalle datazioni al radiocarbonio, infatti, è possibile stimare che questa unità ricopra indicativamente un periodo compreso tra il 1977 ed il 1987 AD. In questa porzione, il sedimento ha un colore molto scuro e non è evidente una marcata stratificazione, benché si possano riconoscere due strati di colore più chiaro in corrispondenza dei 15-18 cm e 21-22 cm. Il sedimento è poco compatto e sono stati rilevati pochi residui di materiale organico adatto per la datazione. La rarissima presenza di resti

di *Scirpus californicus* (fig. 56) porta a pensare che nel periodo di riferimento il bacino sia stato caratterizzato da un livello d'acqua mediamente elevato, significativamente più elevato di quello attuale (90 cm). Questo sembra congruente con quanto riportato nei report delle precedenti campagne di campionamento in questo lago, in cui si indicano valori di profondità che variano da 3 a 6 metri nel corso degli ultimi 15 anni [38, 49].

La percentuale di carbonio organico ha un andamento oscillante (fig. 56) ma con valori medi intorno al 15%, che si attestano tra i più alti di tutta la carota. È interessante notare che valori più bassi di carbonio si osservano in presenza degli strati meno scuri, che probabilmente indicano condizioni di maggiore ossigenazione del lago che favorisce la trasformazione della materia organica in CO₂.

n-Alcani

Il valore dell'indice ACL (lunghezza media delle catene) è descrittivo di una coesistenza di specie arboree e acquatiche nella maggior parte dell'unità. La diminuzione tra i 12 e i 17 cm (fig. 56) è caratteristica di un più elevato apporto di vegetazione acquatica, probabilmente dovuto all'alternarsi di periodi umidi e secchi. Nei periodi più secchi, infatti, l'input biologico è maggiormente associabile ad un contributo principalmente dovuto alla vegetazione terrestre. Lo stesso andamento si osserva anche nei valori di P_{aq} e TAR (fig. 56). Il rapporto tra catene idrocarburiche lunghe e corte (LHC/SHC) presenta un minimo che ricalca a sua volta l'andamento di ACL e di TAR. Queste osservazioni vengono ulteriormente confermate dall'evidenza di abbondanti piogge a Rapa Nui intorno alla seconda metà degli anni '80 [34, 93]. Nella seconda parte dell'unità l'andamento generale degli indici suggerisce una prevalenza di vegetazione terrestre erbacea probabilmente legata alla maggiore siccità in questo periodo [93].

Idrocarburi aromatici policiclici

L'andamento degli IPA totali è fortemente influenzato dai composti a 5 e 6 anelli aromatici condensati (fig. 56), caratterizzati da concentrazioni elevate. La prevalenza di questi composti sui congeneri leggeri e medi (2-4 anelli) è probabilmente legata ad un maggiore utilizzo di combustibili fossili rispetto a biomasse.

Tra gli IPA non ascrivibili a processi di combustione vi è il perilene, che presenta in questa unità la concentrazione più rilevante tra tutti i composti, spesso associata a processi di

diagenesi in situ in ambienti acquosi poco ossigenati [94]. Questo fenomeno si ricollega all'elevato apporto di materiale organico discusso in precedenza, associabile a un rapido consumo di ossigeno nel bacino, che è di dimensioni ridotte.

Monosaccaridi anidri

La scarsa concentrazione di monosaccaridi anidri è associabile al basso contributo della combustione di biomasse, come già descritto nel caso degli IPA leggeri e medi. Di conseguenza gli indici L/M e L/(G+M) (fig. 56) sono poco informativi in questa unità.

Steroli fecali e vegetali

Gli steroli vegetali in questa porzione presentano dei valori molto alti in superficie che diminuiscono all'aumentare della profondità (fig. 56). Anche questo fenomeno è ricollegabile all'elevato apporto di materiale organico osservato in questa sezione della carota. Un valore più elevato di stigmastanolo rispetto al β -sitosterolo è rappresentativo di processi di riduzione nel sedimento favoriti dalla scarsità di ossigeno discussa in precedenza.

Gli steroli fecali (fig. 56) presentano in questa unità un aumento molto repentino in superficie. Segnali di questo tipo sono probabilmente riconducibili al contributo degli animali da pascolo (bovini e ovini) introdotti nell'isola negli ultimi 30 anni e che spesso frequentano il bacino del lago [45, 65].

4.2 Unità 2: ~1904 – 1980

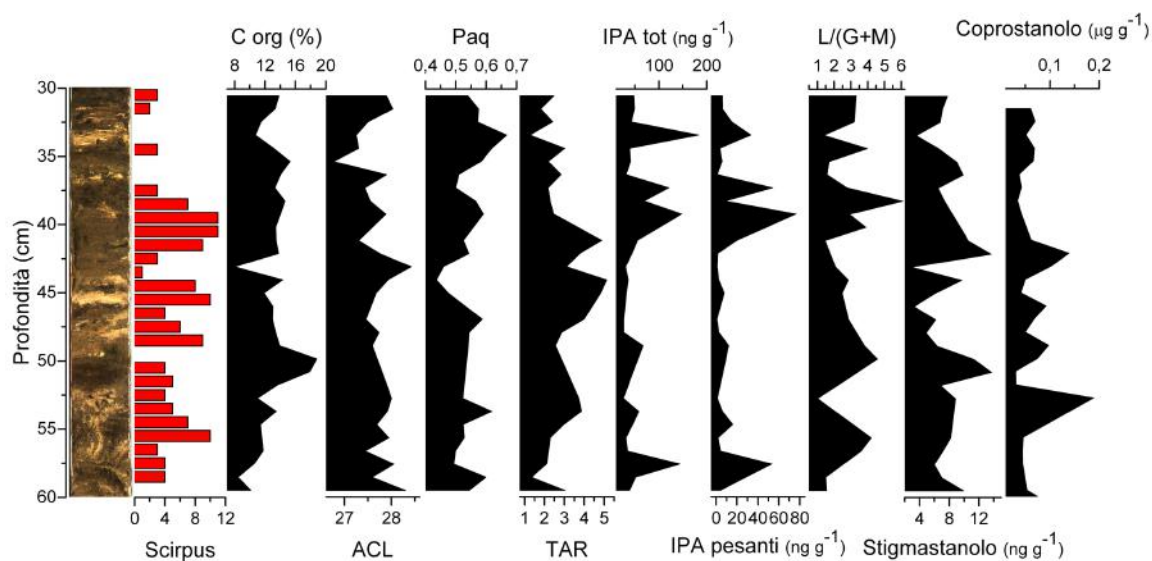


Figura 57. Profilo lungo l'unità 2 dei *proxies* e degli indici significativi.

Questa porzione di carota comprende 33 campioni. Il sedimento di questa unità è caratterizzato da molti strati eterogenei di materiale scuro (simile a quello della prima unità) e sedimento chiaro, di aspetto analogo allo strato dell'unità 3. L'eterogeneità del materiale è probabilmente dovuta ad un rimescolamento del sedimento provocato dall'inserimento di un sistema artificiale di drenaggio dell'acqua del lago che è stato attivo fino alla fine degli anni '70 [1]. L'influenza del mescolamento dell'acqua in un bacino poco profondo potrebbe aver influito sul profilo sedimentario dei *proxy*.

I valori di carbonio organico (fig. 57) variano intorno ad un valore medio di circa il 13%, simile a quello che osservato nell'unità 1. Anche in questo caso si possono ritenere valide le osservazioni fatte per l'unità 1 riguardo all'elevato apporto di materiale organico nel bacino e alle trasformazioni precedentemente discusse.

n-Alcani

Gli indici misurati sui *n*-alcani non evidenziano particolari oscillazioni, è quindi probabile che, nonostante il mescolamento del sedimento, l'informazione legata alla vegetazione si sia preservata. Gli indici TAR e P_{aq} (fig. 57) sono entrambi più bassi rispetto alla prima unità, il che potrebbe implicare un maggiore contributo della vegetazione terrestre rispecchiato

anche dai valori di ACL. Si possono differenziare in questo caso due periodi: uno a maggiore vegetazione acquatica, più recente, e uno in cui il contributo biologico principale sono le piante terrestri. Il periodo di maggiore apporto vegetativo acquatico si accorda con altri studi, che indicano come durante la seconda metà del '900 il livello del bacino sia aumentato [49].

Idrocarburi policiclici aromatici

Anche in questa unità l'andamento degli IPA non è descrittivo di combustioni locali. Rispetto alla porzione precedente, la somma degli IPA risulta più bassa (fig. 57), probabilmente perché, nell'intervallo di tempo rappresentato da questa unità, la città di Hanga Roa, dove risiedono tutti gli abitanti di Rapa Nui, contava un minor numero di persone. Anche in questo caso il segnale degli IPA leggeri, medi e pesanti è analogo a quello dell'unità 1, la differenza principale tra le due unità è che il perilene non è marcatamente superiore, come concentrazione, agli altri idrocarburi.

Monosaccaridi anidri

Come nell'unità 1 le concentrazioni dei monosaccaridi anidri sono molto basse e non presentano un andamento caratteristico.

Steroli fecali e vegetali

Similmente alla prima unità, gli steroli vegetali (β -sitosterolo e stigmastanolo) sono presenti con concentrazioni abbondanti (fig. 57) e, nonostante le oscillazioni, è marcata la differenza con le due unità successive. La mancanza di un andamento identificabile potrebbe essere conseguenza del mescolamento del sedimento. Gli steroli fecali antropici (fig. 57), coprostanolo ed epi-coprostanolo, non presentano valori riconducibili alla presenza umana nel sito nel periodo di riferimento e non presentano particolari oscillazioni.

4.3 Unità 3: ~1708 – 1904

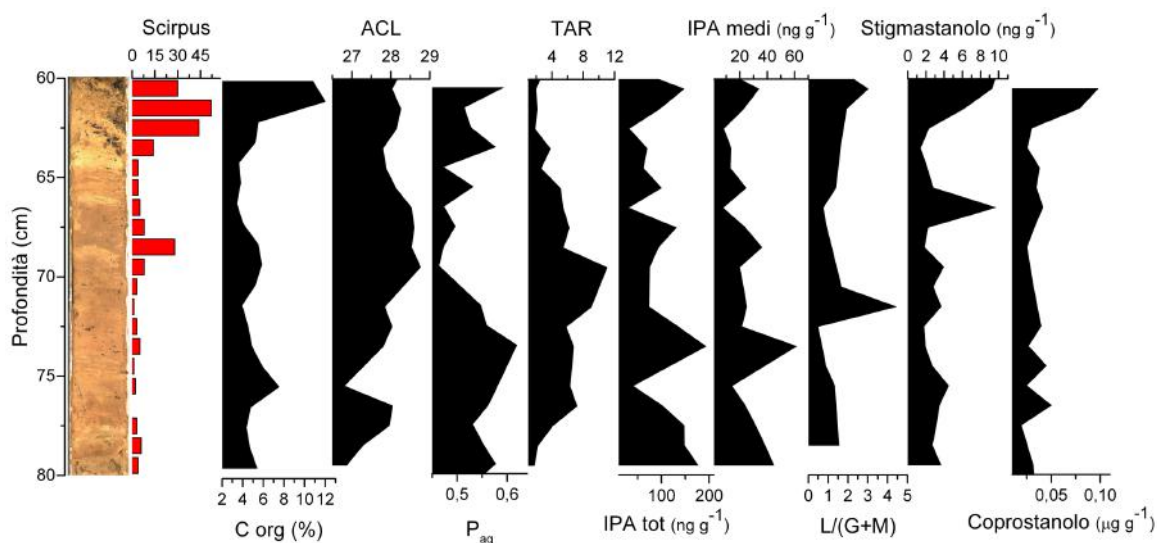


Figura 58. Profilo lungo l'unità 3 dei proxies e degli indici significativi.

Questa unità ricopre un periodo storico di circa 200 anni, che precede l'arrivo degli europei sull'isola. I racconti degli olandesi e di tutti gli esploratori successivi fanno menzione della presenza antropica nelle vicinanze di Orongo e Hanga Roa. È quindi molto probabile che, intorno all'inizio del '700, la quasi totalità degli abitanti si trovasse già in quelle località. Le fonti archeologiche raccontano che Rano Raraku fosse attiva fino al '500 circa, poi la popolazione iniziò a spostarsi. Oltre ad una spiegazione culturale si cercherà di indagare quali siano state le concause che hanno spinto gli abitanti di Rano Raraku a migrare ad Orongo.

Il sedimento di questa unità appare omogeneo e costituito da materiale chiaro, l'unità è costituita da 18 campioni.

Negli strati di congiungimento tra questa unità e quella precedente è stata rilevata una grande quantità di resti di *Scirpus* (fig. 58). Nei primi 4 centimetri di questa unità sono stati trovati circa 145 semi riconducibili a questa pianta. Lungo tutti gli altri campioni dell'unità 3 vengono trovati altri frutti del genere *Scirpus* ma raramente in numero maggiore di 10. È quindi probabile che a cavallo tra le due unità (ovvero tra il XIX e XX secolo) si sia verificato un periodo climatico particolarmente secco in cui l'estensione del lago si sia notevolmente ridotta e lo *Scirpus* abbia colonizzato un'area più vasta, tale da raggiungere anche il punto del campionamento. Alla proliferazione abbondante potrebbe essere seguita una fase di

declino molto rapido di queste specie, che avrebbe portato allo stratificarsi di tutto il materiale vegetale la cui decomposizione avrebbe determinato l'aumento improvviso della percentuale di materiale organico, riscontrato alla base dell'unità precedente. L'abbondanza di materiale vegetale in fase di degrado potrebbe aver portato ad una parziale eutrofizzazione del bacino e quindi allo sviluppo di condizioni di parziale anossia dell'unità 1 e 2 in seguito al rimescolamento.

All'interno della terza unità, la percentuale di carbonio organico subisce un rapidissimo declino già dai primi campioni (fig. 58), la concentrazione è circa il 5% in peso e rimane intorno a questo valore per tutto il resto della carota. Lo scarso apporto di materiale organico al bacino potrebbe essersi verificato per una diminuzione delle piante acquatiche dovuta ad uno scarso livello d'acqua del lago o ad una maggiore ossidazione del materiale organico.

n-Alcani

La minor presenza di vegetazione acquatica viene confermata dai valori di TAR (fig. 58) e LHC/SHC, che presentano entrambi valori elevati all'interno dell'unità. Anche P_{aq} , con un andamento decrescente soprattutto nella prima parte dell'unità (fig. 58), supporta l'ipotesi di una più abbondante vegetazione terrestre rispetto a quella acquatica.

La lunghezza media delle catene (ACL) raggiunge i valori più elevati di tutto il profilo.

Idrocarburi policiclici aromatici

La somma degli idrocarburi policiclici aromatici presenta un andamento crescente (fig. 58) che culmina nell'unità successiva (fig. 60). Sulla somma totale degli IPA l'influenza maggiore è data dalle molecole leggere e medie. A differenza delle unità 1 e 2, in questa porzione si può ipotizzare che l'origine di queste molecole sia ascrivibile a combustione di biomassa a scarso potere calorifico. La presenza di molecole di IPA a basso e medio peso molecolare supporta l'ipotesi che gli incendi fossero di breve durata e non raggiungessero temperature altissime [65].

Monosaccaridi anidri

I monosaccaridi anidri vengono emessi in grande quantità solamente in processi di combustione a temperature molto elevate. Le concentrazioni basse misurate in questa

unità concordano con le condizioni di combustione dedotte dagli IPA. I parametri L/M e L/M+G (fig. 58) presentano in questa unità una diminuzione rispetto alle due precedenti: ciò potrebbe indicare che venivano utilizzati vegetali contenenti una certa quantità di emicellulose.

Steroli fecali e vegetali

Le concentrazioni di steroli vegetali (β -sitosterolo e stigmastanolo) ricalcano l'andamento della quantità di carbonio organico (fig. 58): in questa porzione si assiste infatti ad una diminuzione drastica della quantità delle due molecole, che rimangono omogeneamente distribuite lungo il resto della carota. È probabile che il clima secco caratteristico di questa unità abbia provocato un impoverimento della biomassa vegetale del lago e accelerato i processi di mineralizzazione del materiale organico [95].

Gli steroli fecali sono presenti in concentrazioni molto basse e non riconducibili a particolare attività antropica o di animali nell'area intorno al lago.

4.4 Unità 4: ~1456 – 1708

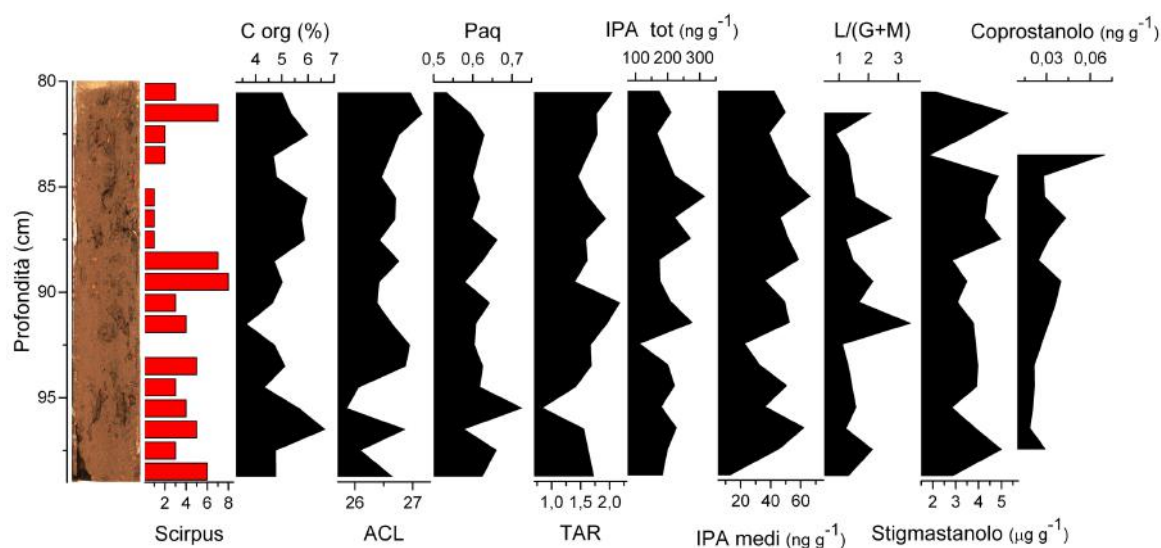


Figura 59. Profilo lungo l'unità 3 dei *proxies* e degli indici significativi.

L'ultimo punto per cui è disponibile una datazione si trova circa a metà dell'ultima unità, quindi la base della carota è in realtà antecedente al 1456. Il periodo temporale comprende teoricamente due momenti importanti per la storia dell'isola: 1) la fase di produzione dei *moai*, in cui la cava era ancora largamente utilizzata e 2) il periodo in cui gli abitanti iniziarono a spostarsi nell'estremità meridionale dell'isola. Solo all'interno dei campioni di questa unità sono stati trovati frammenti di carbone e abbondantissimi pezzetti di selce nera. Con buona probabilità queste prime evidenze indicano che il lago era un luogo di fiorente attività antropica: gli scultori di Rapa Nui fabbricavano i loro attrezzi in pietra, scolpivano il tufo e accendevano fuochi sulle sponde del lago.

L'unità comprende i 19 campioni più profondi della carota. Il sedimento di questa porzione ha un colore rossastro e non presenta stratificazione (fig. 59). Ciò che appare molto evidente in questa unità è la differente tipologia di materiale che sedimenta rispetto a quello precedente. Dato che tra la fine del '600 e l'inizio del '700 l'area intorno al lago si spopolò, appare decisivo cercare di comprendere il motivo della transizione tra le unità 3 e 4.

Il carbonio organico è presente in concentrazioni più basse rispetto alle unità 1 e 2, la media è circa del 5% in peso come per l'unità 3. La scarsa percentuale di carbonio organico potrebbe essere dovuta a una concomitanza di due fattori: 1) uno scarso apporto di

materiale organico nel bacino e 2) una rapida degradazione batterica del materiale per elevata ossigenazione dell'acqua.

Le piante di *Scirpus* che crescevano sulle sponde, e di cui si ha traccia per il ritrovamento dei suoi frutti, venivano usate in fascine per costruire i tetti degli *hare paenga*, numerosi oggetti e piccole imbarcazioni. Quindi l'impoverimento di materiale vegetale sulle sponde del lago potrebbe essere correlato allo sfruttamento antropico delle risorse.

n-Alcani

L'andamento degli indici diagnostici calcolati sugli idrocarburi lineari (fig. 59) tende a far prevalere fonti vegetali acquatiche: è quindi probabile che il livello del lago fosse più alto e tale da favorire la proliferazione di queste specie. L'andamento del P_{aq} e quello di ACL infatti indicano che nella parte più profonda della carota la vegetazione fosse prevalentemente acquatica. Come per ACL, anche i valori di LHC/SHC e TAR sono i più bassi e costanti della carota. I parametri sono regolati principalmente dall'andamento delle catene idrocarburiche a 20-25 atomi di carbonio, descrittive delle piante acquatiche, che sono maggiormente presenti in questa unità.

Idrocarburi policiclici aromatici

Le combustioni vengono descritte in modo significativo dalle concentrazioni di idrocarburi policiclici aromatici. Al contrario dell'unità 1 e 2, in questa porzione la somma totale degli IPA è influenzata dalla concentrazione dei composti medi e leggeri che raggiungono un picco massimo in questa sezione (fig. 59 e 60). Questo forte segnale, accompagnato dal ritrovamento di microcarbone, è descrittivo dell'abbondante presenza di fuochi nell'area. Come è stato descritto per l'unità precedentemente, la presenza di IPA a basso peso molecolare è descrittiva di fuochi non imponenti, di durata limitata e con temperature che non superano i 600-650 °C.

Monosaccaridi anidri

Nelle unità 3 e 4 si registra un andamento dei monosaccaridi anidri differente da quello delle unità precedenti. I rapporti L/M e L/(M+G) (fig. 59) presentano valori più bassi rispetto a quelli delle unità 1 e 2. L'ipotesi è che sia cambiata la fonte vegetale combustibile: nell'unità 3, e più evidentemente nella 4, vengono bruciate piante più ricche di emicellulosa,

e quindi costituite da strutture vegetali più complesse (alberi). Successivamente vengono bruciati resti vegetali più poveri di emicellulosa, ovvero piante erbacee e piccoli arbusti. Un segnale riferito ai fuochi così intenso in un'area piccola e caratterizzata da una certa umidità concorre a provare che gli incendi fossero volontari e antropici.

Steroli fecali e vegetali

Le concentrazioni degli steroli vegetali (β -sitosterolo e stigmastanolo) sono basse e molto simili tra di loro, anche questi risultati sottolineano lo scarso apporto vegetale al lago.

La presenza umana a Rano Raraku non è supportata da un segnale inequivocabile degli steroli fecali. L'assenza di questa conferma non permette però di escludere che ci fosse presenza umana. La mancanza del segnale può essere ricondotta a tre fattori: 1) Il bacino, essendo descrittivo dell'area immediatamente prossima, potrebbe non raccogliere i biomarcatori fecali per uno scarso ruscellamento dalle pendici interne del cratere. 2) È improbabile che gli abitanti usassero uno dei pochi bacini di acqua dolce disponibili sull'isola come latrina a cielo aperto. 3) Benché presente, la dimensione della popolazione potrebbe non essere stata tale da determinare un segnale sufficientemente alto da poter essere rilevato dal metodo analitico impiegato.

Basandosi sulle informazioni storiche e provenienti dai *proxy* dei fuochi è probabile che nel periodo concomitante al passaggio da un'unità all'altra si sia verificata la migrazione degli abitanti della cava (fig. 60). Questa ipotesi è supportata da una progressiva diminuzione dei segnali relativi agli incendi.

Le vegetazione nel periodo di transizione subisce un cambiamento drastico a sfavore delle specie acquatiche, come è stato descritto dai parametri TAR e LHC/SHC. Un cambiamento così repentino della vegetazione potrebbe essere dovuto ad un periodo climatico più secco. A favore di questa ipotesi bisogna ricordare che al periodo cui ci si riferisce (tra il '600 e il '700), si fanno risalire il declino e l'estinzione delle palme sull'isola [37]. La diminuzione di specie arboree può aver ulteriormente aggravato l'aridità, diminuendo la capacità del suolo di trattenere acqua in un periodo già secco e influenzando negativamente il clima locale e la possibilità di coltivare. Questo fenomeno potrebbe aver agito come agente scatenante o concausa della migrazione degli abitanti della cava.

Per comprendere il passaggio tra le due unità si possono individuare due principali contributi: (a) l'attività antropica, caratterizzata da combustioni da biomasse anche arboree, e (b) la vegetazione acquatica del lago che si riduce. Questi due contributi non sono in contrasto tra loro. Infatti, se gli abitanti di Rapa Nui hanno adoperato gli alberi per il loro sviluppo, la diminuzione delle specie arboree ha anche influito sulla disponibilità di acqua dell'isola. Questo ciclo può avere come punto di inizio un altro fenomeno, ossia una forte variazione climatica che potrebbe aver provocato un periodo particolarmente secco, a cui si è accompagnata una riduzione delle specie arboree sull'isola. Con le informazioni a disposizione non è possibile propendere per l'una o per l'altra ipotesi. Inoltre bisogna ricordare che, se a tutte queste ipotesi si aggiunge la presenza costante dei ratti giunti sull'isola con i primi coloni, che, avrebbero contribuito alla riduzione dei semi di palma cibandosene [26], si delinea un quadro articolato di cause e effetti che spiegherebbero il collasso dell'intero complesso ambientale e sociale dell'isola.

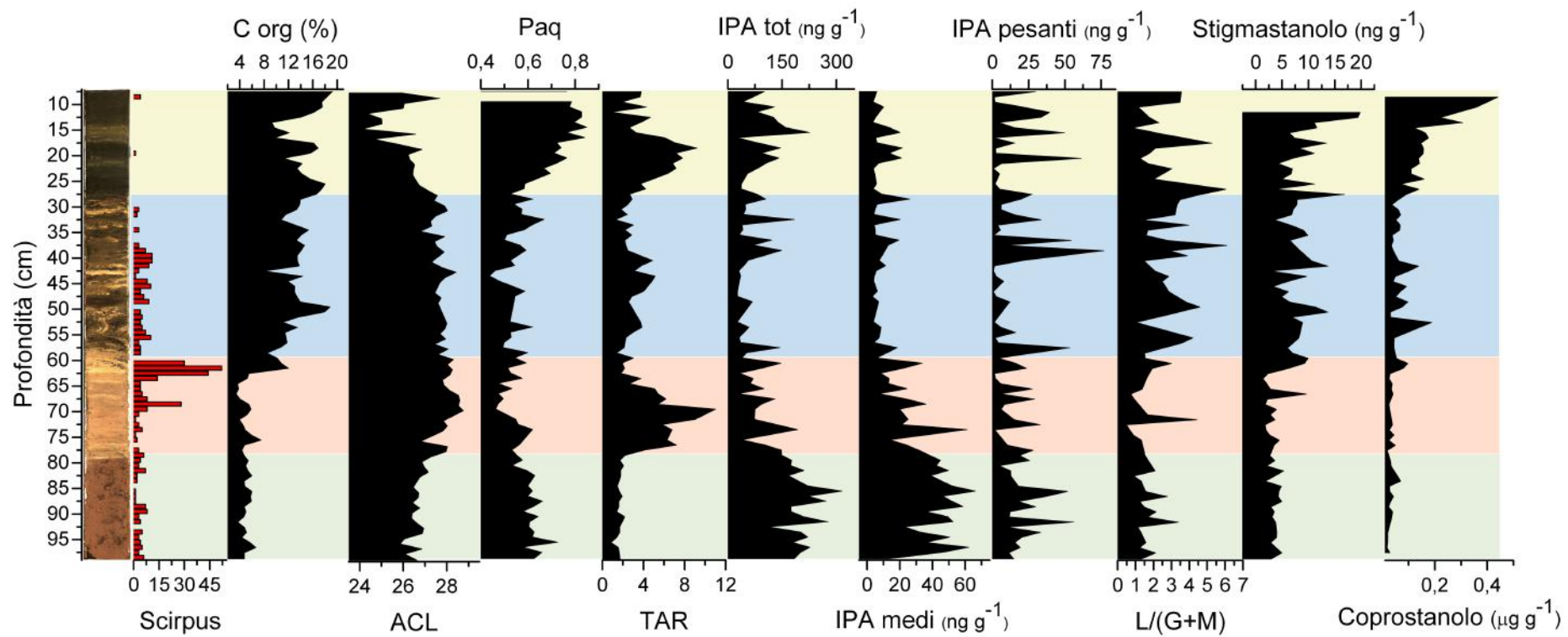


Figura 60. Profilo lungo tutta la carota dei *proxies* e degli indici utilizzati per la discussione.

5 Conclusioni

Le evidenze raccolte dall'analisi *multiproxy* in questa ricerca, supportate da alcune delle numerose fonti bibliografiche sul tema del collasso della società di Rapa Nui, permettono di gettare luce su alcuni degli aspetti che hanno caratterizzato il dibattito fino ad oggi.

La ricerca sulle condizioni ambientali del lago di Rano Raraku è stata indirizzata a comprendere se insistessero sull'isola condizioni climatiche sfavorevoli durante il periodo in cui si verificarono i cambiamenti culturali e politici di Rapa Nui. Attraverso la quantificazione degli alcani lineari e degli steroli vegetali, e il calcolo dei parametri diagnostici, è stato possibile individuare, intorno alla fine del '600, un periodo più arido che avrebbe comportato una diminuzione del livello idrico a Rano Raraku. Su scala locale, questa evidenza porterebbe a pensare che un cambiamento climatico estremo abbia indotto il popolo Rapa Nui ad abbandonare l'insediamento presso la cava di Rano Raraku attorno al 1708 ± 37 A.D. L'abbandono della cava dei *moai* avrebbe quindi permesso la transizione politica e religiosa a favore del culto dell'uomo-uccello in prossimità del cratere di Rano Kau, ed alla costruzione del villaggio di Orongo.

I risultati basati sugli indicatori delle combustioni avvalorano l'ipotesi che il lago rappresentasse un centro culturale prima della fine del '600, e che si sia lentamente spopolato a cavallo tra il XVII e il XVIII secolo. Insieme ai risultati ricavabili dai *proxies*, l'evidenza di intensa attività antropica prima della fine del Seicento è supportata dal ritrovamento di numerosi frammenti di microcarbone. Il segnale relativo ai fuochi permette anche di avanzare delle ipotesi sul materiale combustibile impiegato. Infatti, tra il '600 e l'800 la concentrazione di molecole riconducibili all'emicellulosa permette di individuare come fonte combustibile principale piante superiori (alberi e arbusti). Nell'Ottocento, invece, le tracce di combustione non conducono alla presenza di emicellulose, e nel Novecento si osservano le prime indicazioni dell'utilizzo di combustibili fossili.

Il segnale relativo agli steroli fecali non ha permesso di individuare una netta transizione durante il periodo del collasso. Tuttavia, questo può essere spiegato sulla base del

meccanismo di trasporto degli steroli fecali all'interno del bacino che ha carattere principalmente eolico.

Futuri studi saranno volti all'analisi delle condizioni ambientali e dei segnali antropici nei pressi di altri due siti importanti per l'approvvigionamento di acqua: Rano Kau e Rano Aroi. L'insieme dei risultati ambientali delle diverse aree dell'isola permetterà di avere un quadro più completo sulle cause e gli effetti del cambiamento sociale e culturale di Rapa Nui.

Bibliografia

1. Flenley J, Bahn PG (2003) *The enigmas of Easter Island: island on the edge*, 2nd ed. Oxford University Press, Oxford ; New York
2. Cañellas-Bolta N, Rull V, Saez A, Margalef O, Pla S, Valero-Garcés B, Giralt S (2016) Vegetation dynamics at Raraku Lake catchment (Easter Island) during the past 34,000 years. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 446: . doi: 10.1016/j.palaeo.2016.01.019
3. Lipo C, Hunt T, Horneman R, Bonhomme V (2016) Weapons of war? Rapa Nui mata’á morphometric analyses
4. Mann D, Edwards J, Chase J, Beck W, Reanier R, Mass M, Finney B, Loret J (2008) Drought, vegetation change, and human history on Rapa Nui (Isla de Pascua, Easter Island). *Quaternary Research* 69:16–28 . doi: 10.1016/j.yqres.2007.10.009
5. Vezzoli L, Acocella V (2009) Easter Island, SE Pacific: An end-member type of hotspot volcanism. *Geological Society of America Bulletin* 121:869–886 . doi: 10.1130/B26470.1
6. Hamilton S, Seager Thomas M, Whitehouse R (2011) Say it with stone: constructing with stones on Easter Island. *World Archaeology* 43:167–190 . doi: 10.1080/00438243.2011.586273
7. Primeros resultados definitivos del Censo 2017: un total de 17.574.003 personas fueron efectivamente censadas. <http://www.ine.cl/prensa/detalle-prensa/2017/12/22/primeros-resultados-definitivos-del-censo-2017-un-total-de-17.574.003-personas-fueron-efectivamente-censadas>. Accessed 20 Nov 2018
8. Centre UWH Rapa Nui National Park. In: UNESCO World Heritage Centre. <http://whc.unesco.org/en/list/715/>. Accessed 20 Nov 2018
9. Wilmshurst JM, Hunt TL, Lipo CP, Anderson AJ (2011) High-precision radiocarbon dating shows recent and rapid initial human colonization of East Polynesia. *PNAS* 108:1815–1820 . doi: 10.1073/pnas.1015876108
10. Diamond J (2014) *Collasso. Come le società scelgono di morire o vivere*. Einaudi
11. Mulrooney MA, Ladefoged TN, Stevenson CM, Hao S (2009) THE MYTH OF A.D. 1680: NEW EVIDENCE FROM HANGA HO’ONU, RAPA NUI (EASTER ISLAND). 23:12
12. Hunt T, Lipo C (2012) *Ecological Catastrophe and Collapse: The Myth of “Ecocide” on Rapa Nui (Easter Island)*. Social Science Research Network, Rochester, NY
13. Hunt TL, Lipo CP (2013) *The Human Transformation of Rapa Nui (Easter Island, Pacific Ocean)*. Easter Island 18
14. Relié JB et al. (1982) *Nouveau regard sur l’île de Pâques: Rapa Nui*. Moana
15. DiNapoli RJ, Lipo CP, Brosnan T, Hunt TL, Hixon S, Morrison AE, Becker M (2019) Rapa Nui (Easter Island) monument (ahu) locations explained by freshwater sources. 27
16. Mulloy W (1970) *A Speculative Reconstruction of Techniques of Carving Transporting and Erecting*

- Easter Island Statues. *Archaeology & Physical Anthropology in Oceania* 5:1–23
17. Routledge K (2005) *The Mystery of Easter Island*. Cosimo, Inc.
 18. Rull V (2016) Natural and anthropogenic drivers of cultural change on Easter Island: Review and new insights. *Quaternary Science Reviews* 150:31–41 . doi: 10.1016/j.quascirev.2016.08.015
 19. Orliac C (2005) The Rongorongo tablets from Easter Island: botanical identification and 14C dating. *Archaeology in Oceania* 40:115–119 . doi: 10.1002/j.1834-4453.2005.tb00597.x
 20. Ayres WS (1971) Radiocarbon dates from Easter Island. *The Journal of the Polynesian Society* 80:497–504
 21. Stevenson CM, Puleston CO, Vitousek PM, Chadwick OA, Hao S, Ladefoged TN (2015) Variation in Rapa Nui (Easter Island) land use indicates production and population peaks prior to European contact. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112:1025–1030 . doi: 10.1073/pnas.1420712112
 22. Hunt TL (2006) Late Colonization of Easter Island. *Science* 311:1603–1606 . doi: 10.1126/science.1121879
 23. Flenley JR, King ASM, Jackson J, Chew C, Teller JT, Prentice ME (1991) The Late Quaternary vegetational and climatic history of Easter Island. *Journal of Quaternary Science* 6:85–115 . doi: 10.1002/jqs.3390060202
 24. Flenley JR, King SM (1984) Late Quaternary pollen records from Easter Island. *Nature* 307:47
 25. Dumont HJ, Cocquyt C, Fontugne M, Arnold M, Reyss J-L, Bloemendal J, Oldfield F, Steenbergen CL, Korthals HJ, Zeeb BA (1998) The end of moai quarrying and its effect on Lake Rano Raraku, Easter Island. *Journal of Paleolimnology* 20:409–422
 26. Hunt TL (2007) Rethinking Easter Island’s ecological catastrophe. *Journal of Archaeological Science* 34:485–502 . doi: 10.1016/j.jas.2006.10.003
 27. Porteous JD (1981) *The Modernization of Easter Island*. Victoria
 28. Haberzettl T, Corbella H, Fey M, Janssen S, Lücke A, Mayr C, Ohlendorf C, Schäbitz F, Schleser GH, Wille M, Wulf S, Zolitschka B (2007) Lateglacial and Holocene wet–dry cycles in southern Patagonia: chronology, sedimentology and geochemistry of a lacustrine record from Laguna Potrok Aike, Argentina. *The Holocene* 17:297–310 . doi: 10.1177/0959683607076437
 29. Haberzettl T, Fey M, Lücke A, Maidana N, Mayr C, Ohlendorf C, Schäbitz F, Schleser GH, Wille M, Zolitschka B (2005) Climatically induced lake level changes during the last two millennia as reflected in sediments of Laguna Potrok Aike, southern Patagonia (Santa Cruz, Argentina). *J Paleolimnol* 33:283–302 . doi: 10.1007/s10933-004-5331-z
 30. Villalba R (1990) Climatic fluctuations in northern Patagonia during the last 1000 years as inferred from tree-ring records. *Quaternary Research* 34:346–360 . doi: 10.1016/0033-5894(90)90046-N
 31. Villalba, R, Cook ER, Jacoby GC, D’Arrigo RD, Veblen TT, Jones PD (1998) Tree-ring based reconstructions of northern Patagonia precipitation since AD 1600. *The Holocene* 8:659–674 . doi: 10.1191/095968398669095576
 32. Maldonado A, Villagrán C (2002) Paleoenvironmental Changes in the Semiarid Coast of Chile (~32°S)

- during the Last 6200 cal Years Inferred from a Swamp–Forest Pollen Record. *Quaternary Research* 58:130–138 . doi: 10.1006/qres.2002.2353
33. Cook E, Bird T, Peterson M, Barbetti M, Buckley B, D’arrigo R, Francey R, Tans P (1991) Climatic Change in Tasmania Inferred from a 1089-Year Tree-Ring Chronology of Huon Pine. *Science* 253:1266–1268 . doi: 10.1126/science.253.5025.1266
 34. Genz J, Hunt TL (2003) El Nino/southern oscillation and Rapa Nui prehistory. 17:8
 35. Rull V, Cañellas-Boltà N, Sáez A, Giralt S, Pla S, Margalef O (2010) Paleoeology of Easter Island: Evidence and uncertainties. *Earth-Science Reviews* 99:50–60 . doi: 10.1016/j.earscirev.2010.02.003
 36. Bork H-R (2003) The key role of Jubaea palm trees in the history of Rapa Nui: a provocative interpretation. 17:5
 37. Cañellas-Boltà N, Rull V, Sáez A, Margalef O, Giralt S, Pueyo JJ, Birks HH, Birks HJB, Pla-Rabes S (2012) Macrofossils in Raraku Lake (Easter Island) integrated with sedimentary and geochemical records: towards a palaeoecological synthesis for the last 34,000 years. *Quaternary Science Reviews* 34:113–126 . doi: 10.1016/j.quascirev.2011.12.013
 38. Horrocks M, Baisden WT, Flenley J, Feek D, Nualart LG, Haoa-Cardinali S, Gorman TE (2012) Fossil plant remains at Rano Raraku, Easter Island’s statue quarry: evidence for past elevated lake level and ancient Polynesian agriculture. *Journal of Paleolimnology* 48:767–783 . doi: 10.1007/s10933-012-9643-0
 39. Rull V, Montoya E, Seco I, Cañellas-Boltà N, Giralt S, Margalef O, Pla-Rabes S, D’Andrea W, Bradley R, Sáez A (2018) CLAFS, a Holistic Climatic-Ecological-Anthropogenic Hypothesis on Easter Island’s Deforestation and Cultural Change: Proposals and Testing Prospects. *Frontiers in Ecology and Evolution* 6: . doi: 10.3389/fevo.2018.00032
 40. Rull V, Cañellas-Boltà N, Margalef O, Pla-Rabes S, Sáez A, Giralt S (2016) Three Millennia of Climatic, Ecological, and Cultural Change on Easter Island: An Integrative Overview. *Frontiers in Ecology and Evolution* 4: . doi: 10.3389/fevo.2016.00029
 41. Bradley RS (2015) *Paleoclimatology: reconstructing climates of the quaternary*, Third edition. Elsevier, Amsterdam
 42. Ruddiman WF (2000) *Earth’s Climate: Past and Future*
 43. Oros DR, Abas MR bin, Omar NYMJ, Rahman NA, Simoneit BRT (2006) Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 3. Grasses. *Applied Geochemistry* 21:919–940 . doi: 10.1016/j.apgeochem.2006.01.008
 44. Mazurek MA, Simoneit BRT (1997) Higher Molecular Weight Terpenoids as Indicators of Organic Emissions from Terrestrial Vegetation - ACS Symposium Series (ACS Publications). <https://pubs.acs.org/doi/pdfplus/10.1021/bk-1997-0671.ch007>. Accessed 2 Jan 2019
 45. D’Anjou RM, Bradley RS, Balascio NL, Finkelstein DB (2012) Climate impacts on human settlement and agricultural activities in northern Norway revealed through sediment biogeochemistry. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109:20332–20337 . doi: 10.1073/pnas.1212730109

46. Whitlock C, Larsen C (2001) Charcoal as a Fire Proxy. In: Smol JP, Birks HJB, Last WM, Bradley RS, Alverson K (eds) *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments: Terrestrial, Algal, and Siliceous Indicators*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp 75–97
47. Zocatelli R, Lavrieux M, Guillemot T, Chassiot L, Le Milbeau C, Jacob J (2017) Fecal biomarker imprints as indicators of past human land uses: Source distinction and preservation potential in archaeological and natural archives. *Journal of Archaeological Science* 81:79–89 . doi: 10.1016/j.jas.2017.03.010
48. Herrera C, Custodio E (2008) Conceptual hydrogeological model of volcanic Easter Island (Chile) after chemical and isotopic surveys. *Hydrogeol J* 16:1329–1348 . doi: 10.1007/s10040-008-0316-z
49. Saez A, Giralt S, Valero-Garcés B, Moreno A, Bao R, Pueyo JJ, Hernández A (2009) Glacial to Holocene climate changes in Easter Island (SE Pacific, 27°S). *Quaternary Science Reviews* 2743–2759
50. Callegaro A, Battistel D, Kehrwald NM, Matsubara Pereira F, Kirchgeorg T, Villoslada Hidalgo M del C, Bird BW, Barbante C (2018) Fire, vegetation, and Holocene climate in a southeastern Tibetan lake: a multi-biomarker reconstruction from Paru Co. *Climate of the Past* 14:1543–1563 . doi: 10.5194/cp-14-1543-2018
51. Dubois N, Jacob J (2016) Molecular Biomarkers of Anthropogenic Impacts in Natural Archives: A Review. *Frontiers in Ecology and Evolution* 4: . doi: 10.3389/fevo.2016.00092
52. Castañeda IS, Schouten S (2011) A review of molecular organic proxies for examining modern and ancient lacustrine environments. *Quaternary Science Reviews* 30:2851–2891 . doi: 10.1016/j.quascirev.2011.07.009
53. Cranwell PA (1981) Diagenesis of free and bound lipids in terrestrial detritus deposited in a lacustrine sediment. *Organic Geochemistry* 3:79–89 . doi: 10.1016/0146-6380(81)90002-4
54. Schwark L, Zink K, Lechterbeck J (2002) Reconstruction of postglacial to early Holocene vegetation history in terrestrial Central Europe via cuticular lipid biomarkers and pollen records from lake sediments. *Geology* 30:463 . doi: 10.1130/0091-7613(2002)030<0463:ROPTEH>2.0.CO;2
55. Wang M, Zhang W, Hou J (2015) Is average chain length of plant lipids a potential proxy for vegetation, environment and climate changes? *Biogeosciences Discussions* 12:5477–5501 . doi: 10.5194/bgd-12-5477-2015
56. Freeman KH, Pancost RD (2014) Biomarkers for Terrestrial Plants and Climate. In: *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, pp 395–416
57. Battistel D, Argiriadis E, Kehrwald N, Spigariol M, Russell JM, Barbante C (2017) Fire and human record at Lake Victoria, East Africa, during the Early Iron Age: Did humans or climate cause massive ecosystem changes? *The Holocene* 27:997–1007 . doi: 10.1177/0959683616678466
58. Birk JJ, Teixeira WG, Neves EG, Glaser B (2011) Faeces deposition on Amazonian Anthrosols as assessed from 5β-stanols. *Journal of Archaeological Science* 38:1209–1220 . doi: 10.1016/j.jas.2010.12.015
59. Daughton CG (2012) Real-time estimation of small-area populations with human biomarkers in sewage. *Science of The Total Environment* 414:6–21 . doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.11.015

60. Vane CH, Kim AW, McGowan S, Leng MJ, Heaton THE, Kendrick CP, Coombs P, Yang H, Swann GEA (2010) Sedimentary records of sewage pollution using faecal markers in contrasting peri-urban shallow lakes. *Science of The Total Environment* 409:345–356 . doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.09.033
61. Bull ID, Lockheart MJ, Elhmmali MM, Roberts DJ, Evershed RP (2002) The origin of faeces by means of biomarker detection. *Environment International* 27:647–654 . doi: 10.1016/S0160-4120(01)00124-6
62. Goudie A (2013) *The human impact on the natural environment: past, present and future*, Seventh edition. Wiley-Blackwell, Chichester, West Sussex [England] ; Hoboken, NJ
63. Lima ALC, Farrington JW, Reddy CM (2005) Combustion-Derived Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment—A Review. *Environmental Forensics* 6:109–131 . doi: 10.1080/15275920590952739
64. McGrath TE, Chan WG, Hajaligol MR (2003) Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 66:51–70 . doi: 10.1016/S0165-2370(02)00105-5
65. Argiriadis E, Battistel D, McWethy DB, Vecchiato M, Kirchgeorg T, Kehrwald NM, Whitlock C, Wilmshurst JM, Barbante C (2018) Lake sediment fecal and biomass burning biomarkers provide direct evidence for prehistoric human-lit fires in New Zealand. *Scientific Reports* 8: . doi: 10.1038/s41598-018-30606-3
66. Denis EH, Toney JL, Tarozo R, Scott Anderson R, Roach LD, Huang Y (2012) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in lake sediments record historic fire events: Validation using HPLC-fluorescence detection. *Organic Geochemistry* 45:7–17 . doi: 10.1016/j.orggeochem.2012.01.005
67. Simoneit BRT (2002) Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry* 17:129–162 . doi: 10.1016/S0883-2927(01)00061-0
68. Oros DR, Simoneit BRT (1999) Identification of Molecular Tracers in Organic Aerosols from Temperate Climate Vegetation Subjected to Biomass Burning. *Aerosol Science and Technology* 31:433–445 . doi: 10.1080/027868299303986
69. Oros DR, Simoneit BRT (2001) Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 2. Deciduous trees. *Applied Geochemistry* 16:1545–1565 . doi: 10.1016/S0883-2927(01)00022-1
70. Andreae MO, Merlet P (2001) Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global Biogeochemical Cycles* 15:955–966 . doi: 10.1029/2000GB001382
71. Rubin EM (2008) Genomics of cellulosic biofuels. *Nature* 454:841–845 . doi: 10.1038/nature07190
72. Elias VO, Simoneit BRT, Cordeiro RC, Turcq B (2001) Evaluating levoglucosan as an indicator of biomass burning in Carajás, Amazonia: A comparison to the charcoal record. 6
73. Simoneit BRT, Schauer JJ, Nolte CG, Oros DR, Elias VO, Fraser MP, Rogge WF, Cass GR (1999) Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment* 33:173–182 . doi: 10.1016/S1352-2310(98)00145-9
74. Oros DR, Simoneit BRT (2000) Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke

- particulate matter. *Fuel* 79:515–536 . doi: 10.1016/S0016-2361(99)00153-2
75. Ward TJ, Hamilton RF, Dixon RW, Paulsen M, Simpson CD (2006) Characterization and evaluation of smoke tracers in PM: Results from the 2003 Montana wildfire season. *Atmospheric Environment* 40:7005–7017 . doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.06.034
 76. Pasqua G, Abbate G, Forni C (2010) *Botanica generale e diversità vegetale*. Piccin
 77. Kuo L-J, Louchouart P, Herbert BE (2011) Influence of combustion conditions on yields of solvent-extractable anhydrosugars and lignin phenols in chars: Implications for characterizations of biomass combustion residues. *Chemosphere* 85:797–805 . doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.06.074
 78. Battistel D, Piazza R, Argiriadis E, Marchiori E, Radaelli M, Barbante C (2015) GC-MS method for determining faecal sterols as biomarkers of human and pastoral animal presence in freshwater sediments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 407:8505–8514 . doi: 10.1007/s00216-015-8998-2
 79. Piazza R, Gambaro A, Argiriadis E, Vecchiato M, Zambon S, Cescon P, Barbante C (2013) Development of a method for simultaneous analysis of PCDDs, PCDFs, PCBs, PBDEs, PCNs and PAHs in Antarctic air. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 405:917–932 . doi: 10.1007/s00216-012-6464-y
 80. Vecchiato M, Bonato T, Bertin A, Argiriadis E, Barbante C, Piazza R (2017) Plant Residues as Direct and Indirect Sources of Hydrocarbons in Soils: Current Issues and Legal Implications. *Environ Sci Technol Lett* 4:512–517 . doi: 10.1021/acs.estlett.7b00464
 81. Kirchgeorg T, Schüpbach S, Kehrwald N, McWethy DB, Barbante C (2014) Method for the determination of specific molecular markers of biomass burning in lake sediments. *Organic Geochemistry* 71:1–6 . doi: 10.1016/j.orggeochem.2014.02.014
 82. Barbaro E, Kirchgeorg T, Zangrando R, Vecchiato M, Piazza R, Barbante C, Gambaro A (2015) Sugars in Antarctic aerosol. *Atmospheric Environment* 118:135–144 . doi: 10.1016/j.atmosenv.2015.07.047
 83. Heiser C (1978) The Totora (*Scirpus Californicus*) in Ecuador and Peru. *Econ Bot* 32:222–236 . doi: 10.1007/BF02864698
 84. Gossen C (2007) Report: The mystery lies in the *Scirpus*. 21:6
 85. Best KF (1975) The biology of canadian weeds: 10. *Iva axillaris* Pursh. *Canadian Journal of Plant Science* 55:293–301 . doi: 10.4141/cjps75-040
 86. Birks HH (2013) Plant Macrofossil Introduction. DOI: 10.1016/B978-0-444-53643-3.00203-X
 87. Derrien M, Yang L, Hur J (2017) Lipid biomarkers and spectroscopic indices for identifying organic matter sources in aquatic environments: A review. *Water Research* 112:58–71 . doi: 10.1016/j.watres.2017.01.023
 88. El Nemr A, Moneer AA, Ragab S, El Sikaily A (2016) Distribution and sources of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in shellfish of the Egyptian Red Sea coast. *The Egyptian Journal of Aquatic Research* 42:121–131 . doi: 10.1016/j.ejar.2016.05.003
 89. Bush RT, McInerney FA (2013) Leaf wax n-alkane distributions in and across modern plants: Implications for paleoecology and chemotaxonomy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 117:161–179 . doi: 10.1016/j.gca.2013.04.016

90. Ficken KJ, Li B, Swain DL, Eglinton G (2000) An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry* 5
91. Nicosia C, Ertani A, Vianello A, Nardi S, Brogiolo GP, Arnau AC, Becherini F (2018) Heart of darkness: an interdisciplinary investigation of the urban anthropic deposits of the Baptistery of Padua (Italy). *Archaeological and Anthropological Sciences*. doi: 10.1007/s12520-018-0646-2
92. Fabbri D, Torri C, Simoneit BRT, Marynowski L, Rushdi AI, Fabiańska MJ (2009) Levoglucosan and other cellulose and lignin markers in emissions from burning of Miocene lignites. *Atmospheric Environment* 43:2286–2295 . doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.01.030
93. Wellington GM, Glynn PW, Strong AE, Navarrete SA, Wieters E, Hubbard D (2001) Crisis on coral reefs linked to climate change. *Eos, Transactions American Geophysical Union* 82:1–5 . doi: 10.1029/01EO00001
94. Silliman JE, Meyers PA, Eadie BJ (1998) Perylene: an indicator of alteration processes or precursor materials? *Organic Geochemistry* 29:1737–1744 . doi: 10.1016/S0146-6380(98)00056-4
95. Tranvik LJ, Downing JA, Cotner JB, Loiselle SA, Striegl RG, Ballatore TJ, Dillon P, Finlay K, Fortino K, Knoll LB, Kortelainen PL, Kutser T, Larsen S, Laurion I, Leech DM, McCallister SL, McKnight DM, Melack JM, Overholt E, Porter JA, Prairie Y, Renwick WH, Roland F, Sherman BS, Schindler DW, Sobek S, Tremblay A, Vanni MJ, Verschoor AM, Wachenfeldt E von, Weyhenmeyer GA (2009) Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnology and Oceanography* 54:2298–2314 . doi: 10.4319/lo.2009.54.6_part_2.2298

Ringraziamenti

Desidero ringraziare il professor Dario Battistel, che circa un anno fa mi ha raccontato la storia bellissima e affascinante, che mi ha permesso di entrare in contatto con un gruppo di ricerca appassionato e professionale.

Il ringraziamento più grande va alla dottoressa Elena Argiriadis, in lei ho trovato un “uomo” come me. La sua guida e il suo sostegno in tutti questi mesi mi hanno permesso di imparare più di quanto avrei potuto immaginare. Le auguro di cuore di poter continuare a essere, come lo è stata per me, un esempio di dedizione e passione per la ricerca scientifica.

Un grazie va anche alla dottoressa Fabiana Corami e al dottor Evans Osayuki Erhenhi per aver sopportato le lunghe ore di affollamento dell’ufficio a causa mia.

Ringrazio inoltre, per il supporto alle analisi e alle strumentazioni, la dottoressa Elena Barbaro e il dottor Matteo Feltracco, il prof. Giulio Pojana e la dottoressa Lavinia De Ferri, il prof. Paolo Ugo e la dottoressa Maria Angela Stortini.

Ringrazio tutte le persone che ho incontrato all’interno dell’Edificio Delta e che hanno contribuito a rendere questo periodo uno dei più stimolanti della mia vita.

Ringrazio i miei amici, colleghi e coinquilini, da quelli molto vicini a quelli più lontani, per avermi fatto sentire sempre il loro appoggio. Ringrazio Gianfilippo per avermi ascoltata quando avevo bisogno del suo aiuto.

Un grazie enorme va ai miei genitori e a mia sorella, non ci sono parole per descrivere quanto sia grata della loro presenza in questi anni universitari. Spero che possano essere fieri del risultato di questa fatica che non sarebbe stata possibile senza di loro.