

# LINEE GUIDA SULLE ANALISI GRANULOMETRICHE DEI SEDIMENTI MARINI

Delibera del Consiglio SNPA. Seduta del 03.10.18. Doc. n. 40/18



# LINEE GUIDA SULLE ANALISI GRANULOMETRICHE DEI SEDIMENTI MARINI

Delibera del Consiglio SNPA. Seduta del 03.10.18. Doc. n. 40/18

## Informazioni legali

Il Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (SNPA) è operativo dal 14 gennaio 2017, data di entrata in vigore della Legge 28 giugno 2016, n.132 "Istituzione del Sistema nazionale a rete per la protezione dell'ambiente e disciplina dell'Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale".

Esso costituisce un vero e proprio Sistema a rete che fonde in una nuova identità quelle che erano le singole componenti del preesistente Sistema delle Agenzie Ambientali, che coinvolgeva le 21 Agenzie Regionali (ARPA) e Provinciali (APPA), oltre all'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA).

Attraverso il Consiglio dell'SNPA, il Sistema esprime il proprio parere vincolante sui provvedimenti del Governo di natura tecnica in materia ambientale e segnala al MATTM e alla Conferenza permanente per i rapporti tra lo Stato, le regioni e le province autonome di Trento e Bolzano l'opportunità di interventi, anche legislativi, ai fini del perseguimento degli obiettivi istituzionali.

Tale attività si esplica anche attraverso la produzione di documenti, prevalentemente linee guida o rapporti, che diffondono tali pareri, tramite la pubblicazione nell'ambito delle rispettive Collane Editoriali, a cura delle singole Agenzie o dell'ISPRA.

L'ISPRA, le ARPA, le APPA e le persone che agiscono per loro conto non sono responsabili per l'uso che può essere fatto delle informazioni contenute in questa pubblicazione.

Citare questo documento come segue:

Romano E., Ausili A., Bergamin L., Celia Magno M., Pierfranceschi G., Venti F., 2018. Analisi granulometriche dei sedimenti marini. Linee Guida SNPA 18/2018.

ISBN 978-88-448-0925-6

© LINEE GUIDA SNPA, 18/2018

Riproduzione autorizzata citando la fonte.

Coordinamento della pubblicazione online:

Daria Mazzella – ISPRA

Copertina: Ufficio Grafica ISPRA

Novembre 2018

### Abstract

L'elevata eterogeneità del territorio italiano dal punto di vista geologico e geomorfologico è la causa principale della grande variabilità tessiturale dei sedimenti lungo la fascia costiera italiana. Le loro caratteristiche granulometriche rivestono un ruolo importante in diverse attività di monitoraggio e controllo ambientale e, quindi, è importante definire metodologie corrette per l'esecuzione di queste analisi. L'esigenza di una Linea Guida deriva dalla necessità di fornire indicazioni aggiornate e corrette sui criteri per l'esecuzione di tali analisi, in mancanza di una metodica ufficiale di riferimento. La Linea Guida, predisposta sulla base di criteri scientificamente validi, riporta le metodiche per l'analisi granulometrica e la successiva elaborazione e interpretazione dei risultati.

*The high heterogeneity of geological and geomorphological characteristics of the Italian territory is the main reason of the great grain size variability of marine coastal sediments. Their textural characteristics play an important role in different environmental monitoring and control activities and, consequently, it is important to define correct methodologies for their analyzes. This guideline is important because, in absence of an official method of reference, it provide updated and correct technical indications about the criteria to be followed for carrying out such analyzes. The Guideline, prepared on the basis of scientifically valid criteria, shows the methodological procedure for the grain size analysis and the successive elaboration and interpretation of the results.*

Parole chiave: Sedimenti marini, analisi granulometriche, metodi analitici basati su criteri scientifici

*Marine sediments, grain size analysis, methods on scientific criteria*

---

## **Autori**

Elena Romano (ISPRA)  
Antonella Ausili (ISPRA)  
Luisa Bergamin (ISPRA)  
Maria Celia Magno (ISPRA)  
Giancarlo Pierfranceschi (ISPRA)  
Francesco Venti (ISPRA)

## **Hanno collaborato in qualità di membri del Gruppo di Lavoro 4 - Area 1:**

Laura Aguzzi (ARPA Lazio)  
Sonia Albanese (ARPA Liguria)  
Maria Grazia Aquila (ARPA Campania)  
Fabio Caporale (ARTA Abruzzo)  
Massimo Celio (ARPA Friuli Venezia Giulia)  
Manuela Ercolessi (ARPA Marche)  
Jari Falomo (ARPA Friuli Venezia Giulia)  
Carla Rita Ferrari (ARPAE)  
Mirco Leoni (ARPA Lazio)  
Paola Martini (ARPAE)  
Lucia Mura (ARPA Sardegna)  
Francesco Tamberlich (ARPA Friuli Venezia Giulia)

## **Ringraziamenti**

Si ringraziano il **prof. Giovanni Battista La Monica** e la **d.ssa Bruna Landini** del Dipartimento di Scienze della Terra della Sapienza, Università di Roma, per la revisione critica del documento e i preziosi suggerimenti.

---

# INDICE

|                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. PREMESSA.....                                                                  | 4  |
| 2. OBIETTIVO DELLE LINEE GUIDA .....                                              | 5  |
| 3. CARATTERISTICHE TESSITURALI DEI SEDIMENTI COSTIERI ITALIANI .....              | 6  |
| 3.1 Mar Ligure e Mar Tirreno settentrionale .....                                 | 7  |
| 3.2 Mar Tirreno centro meridionale .....                                          | 8  |
| 3.3 Mar Jonio .....                                                               | 9  |
| 3.4 Mar Adriatico meridionale.....                                                | 10 |
| 3.5 Mar Adriatico centro-settentrionale .....                                     | 10 |
| 3.6 Mari di Sicilia.....                                                          | 12 |
| 3.7 Mari di Sardegna.....                                                         | 13 |
| 4. PANORAMICA DELLE METODICHE UTILIZZATE .....                                    | 14 |
| 4.1 Pretrattamento del campione.....                                              | 14 |
| 4.2 Separazione a 63 $\mu\text{m}$ .....                                          | 14 |
| 4.3 Analisi per setacciatura .....                                                | 14 |
| 4.4 Analisi per sedimentazione .....                                              | 15 |
| 4.4.1 <i>Analisi tramite pipetta di Andreasen e/o picnometro</i> .....            | 15 |
| 4.4.2 <i>Analisi a raggi X</i> .....                                              | 16 |
| 4.5 Altre metodologie analitiche .....                                            | 16 |
| 4.5.1 <i>Analisi per diffrazione laser</i> .....                                  | 16 |
| 4.5.2 <i>Analisi per elettroresistenza delle particelle</i> .....                 | 17 |
| 4.5.3 <i>Analisi automatizzata di immagine</i> .....                              | 17 |
| 4.6 Elementi di confronto tra le diverse tecniche di analisi .....                | 17 |
| 4.7 Interpretazione e rappresentazione dei dati granulometrici .....              | 18 |
| 5. METODICHE ANALITICHE ADOTTATE DALLE AGENZIE .....                              | 19 |
| 6. CIRCUITO DI INTERCALIBRAZIONE IEGAS .....                                      | 22 |
| 6.1 Gli esercizi di intercalibrazione .....                                       | 23 |
| 6.2 I risultati del circuito d'intercalibrazione .....                            | 24 |
| 7. PROCEDURA METODOLOGICA PER L'ANALISI GRANULOMETRICA.....                       | 26 |
| 7.1 Pretrattamento del campione.....                                              | 26 |
| 7.2 Analisi del campione.....                                                     | 26 |
| 7.2.1 <i>Separazione a 63 <math>\mu\text{m}</math></i> .....                      | 26 |
| 7.2.2 <i>Analisi frazione grossolana (&gt; 63 <math>\mu\text{m}</math>)</i> ..... | 26 |
| 7.2.3 <i>Analisi frazione fine (&lt; 63 <math>\mu\text{m}</math>)</i> .....       | 27 |
| 7.3 Curve granulometriche.....                                                    | 27 |
| 7.4 Calcolo dei parametri statistici.....                                         | 28 |
| 7.5 Classificazione del sedimento .....                                           | 30 |
| 7.6 Rappresentazione dei dati .....                                               | 32 |
| 8. INDAGINI A SUPPORTO DEL DATO GRANULOMETRICO .....                              | 33 |
| 8.1 Analisi mineralogiche qualitative .....                                       | 33 |
| 8.2 Analisi diffrattometrica .....                                                | 34 |
| 9. BIBLIOGRAFIA .....                                                             | 35 |
| ALLEGATO 1. Relazione conclusiva I circuito di intercalibrazione IEGAS.....       | 40 |

---

## 1. PREMESSA

Il Programma Triennale 2014-2016 del Sistema Nazionale di Protezione Ambientale (SNPA) ha previsto tre macroaree che raggruppano aree tematiche funzionali alle necessità del Sistema, soprattutto in termini di priorità connesse all'evoluzione normativa.

Tra queste, la Macroarea A “*Regolamentazione e uniformazione*” prevede attività orientate a regolamentare e uniformare le modalità operative del Sistema con prodotti essenzialmente relativi a linee guida, guide tecniche e manuali, procedure tecniche e analitiche.

In particolare, nell'area 1 “*Formazione del dato*” è stato definito un Gruppo di Lavoro specifico su le metodiche di campo e analitiche relative al comparto marino con la finalità di armonizzare, ove necessario, i metodi analitici conosciuti e/o individuare specifici criteri per la loro esecuzione.

Tra le tematiche di questo Gruppo di Lavoro, la “*Linea Guida sulle analisi granulometriche dei sedimenti marini*”, oggetto di questo volume, è stata predisposta proprio in linea con gli obiettivi del Programma Triennale, stabilendo criteri scientificamente validi e condivisi tra ISPRA, Agenzie e mondo scientifico, per una corretta esecuzione delle analisi granulometriche dei sedimenti marini e una successiva garanzia di validità e confrontabilità dei risultati ottenuti.

Questa Linea Guida ha l'obiettivo di fornire indicazioni sulle procedure metodologiche da seguire per una corretta analisi granulometrica di sedimenti marini. Il documento, aggiornato e condiviso dal SNPA, è rivolto a tutti quei soggetti pubblici e privati che, nell'ambito della normativa vigente, debbano eseguire una caratterizzazione o un monitoraggio ambientale in ambito marino.

---

## 2. OBIETTIVO DELLE LINEE GUIDA

La Linea Guida per le *Analisi granulometriche nei sedimenti marini* costituisce il documento di sintesi di una delle attività condotte dal Gruppo di Lavoro 4 dell'Area 1 "Formazione del dato" all'interno del programma triennale 2014-2016 del Sistema Nazionale di Protezione dell'Ambiente (SNPA).

L'esigenza di una Linea Guida per le analisi granulometriche di sedimenti marini deriva dalla necessità di fornire indicazioni aggiornate e corrette sull'approccio da seguire per l'esecuzione di tali analisi in mancanza di una metodica ufficiale di riferimento. Tali analisi si rendono necessarie nell'ambito di diverse attività di controllo e monitoraggio (ai sensi del D.M. 56/2009 e successivi D.M. 260/2010 e D.Lgs. 172/2015) che le Agenzie si trovano a dover eseguire.

Lo scopo di questa Linea Guida è, quindi, quello di stabilire criteri scientificamente validi e condivisi tra le Agenzie territoriali e il mondo scientifico, per una corretta definizione delle caratteristiche granulometriche dei sedimenti marini presenti lungo le coste italiane.

La struttura della Linea Guida segue un percorso logico che inizia con una panoramica delle caratteristiche tessiturali dei sedimenti marini lungo la costa italiana (capitolo 3) funzionale a una prima descrizione a scala regionale delle diverse tipologie di sedimenti marini presenti lungo la costa.

Nel capitolo 4 si riporta una revisione bibliografica delle metodologie e strumentazioni utilizzate per questo tipo di analisi, evidenziando vantaggi e svantaggi di ciascun aspetto.

Nella selezione della migliore procedura analitica son stati presi in considerazione i risultati emersi dal I esercizio d'intercalibrazione IEGAS (*1<sup>st</sup> Intercalibration Exercise for Grain size Analyses in Sediments*), organizzato dall'Università Ca' Foscari di Venezia e dall'Istituto di Ricerca Gruppo CSA, in collaborazione con CNR ISMAR, ARPAE, CNR Oristano e ISPRA, sintetizzati nel capitolo 5. La documentazione completa viene riportata come allegato al presente documento.

Il capitolo 6 entra nel vivo della Linea Guida delineando, per i diversi aspetti, le fasi analitiche e di classificazione, valutazione ed elaborazione dei dati granulometrici dei sedimenti marini. In aggiunta vengono fornite anche indicazioni tecniche di supporto alla valutazione dei singoli dati granulometrici; un esempio è relativo allo studio dell'analisi mineralogica e diffrattometrica dei sedimenti stessi, di particolare importanza nell'ambito di una caratterizzazione ambientale marina (capito 7).

---

### 3. CARATTERISTICHE TESSITURALI DEI SEDIMENTI COSTIERI ITALIANI

L'Italia, con uno sviluppo costiero di circa 8000 km, presenta un'estrema variabilità morfologica delle coste costituite per il 59% da coste alte e/o rocciose e per il resto da coste basse e sabbiose. Questa variabilità è, in parte, influenzata dalle caratteristiche geologiche e geomorfologiche dell'entroterra che, insieme ai processi erosivi di dilavamento e trasporto, determinano un ampio spettro di sedimenti con caratteristiche mineralogiche e tessiturali diverse (Ferretti *et al.*, 2003).

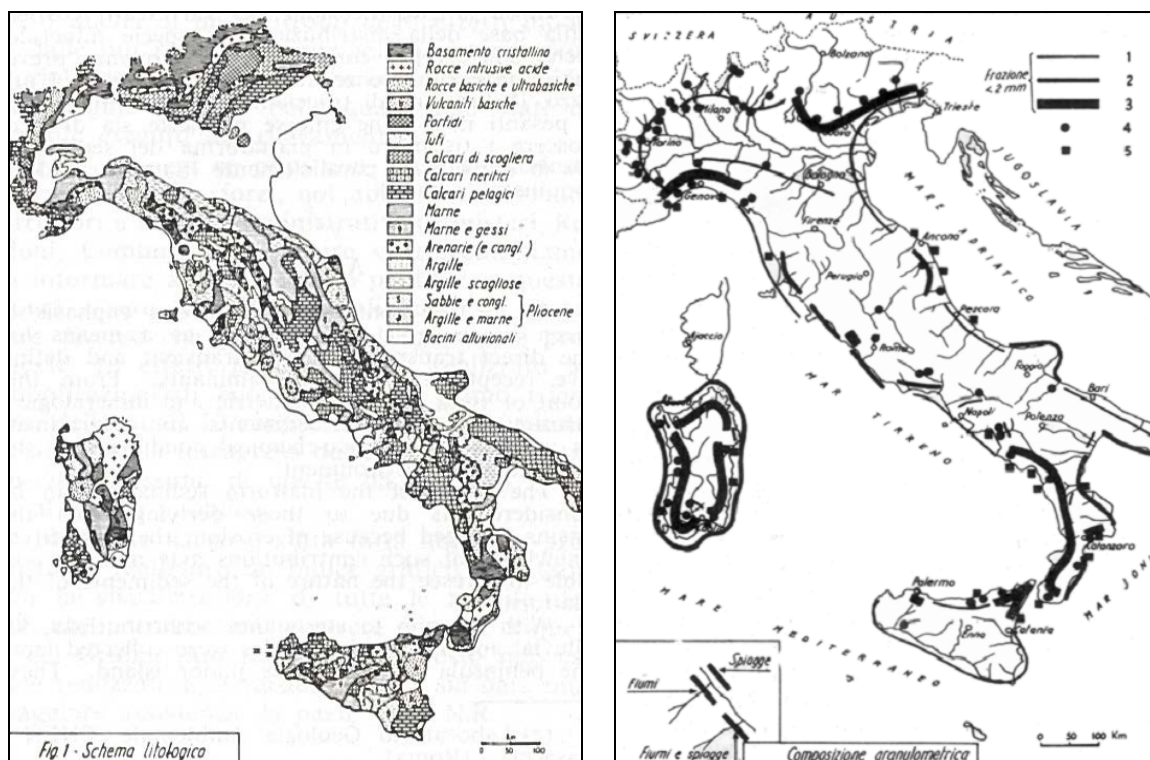
La deposizione dei sedimenti marini e le loro caratteristiche tessiturali sono influenzate da molteplici fattori come, ad esempio, condizioni idrodinamiche, presenza o meno di foci fluviali, caratteristiche delle rocce affioranti, morfologia dei fondali, ecc. (Ricci Lucchi, 1980). I sedimenti tendono a depositarsi secondo un gradiente granulometrico generalmente decrescente da costa verso largo con sedimenti più grossolani in prossimità della costa (spiaggia sommersa) e granulometrie più fini allontanandosi dalla costa (AA.VV., 1997). Questo andamento generale viene modificato dalle condizioni idrodinamiche (correnti e maree) e morfologiche locali, che possono determinare inversione del gradiente di deposizione come anche la formazione di zone a bassa energia in aree altrimenti caratterizzate da elevata energia. La presenza di eventuali opere di difesa costiera può alterare lo schema generale di trasporto e deposizione dei sedimenti marini lungo la costa, come anche gli eventi di tempesta possono alterare significativamente i processi sedimentari.

A grandi linee si può affermare che da rocce granitiche, tufacee e arenacee derivano sedimenti prevalentemente sabbiosi, mentre la componente più grossolana deriva soprattutto da rocce calcaree, laviche e scistose. I sedimenti che si depositano lungo la fascia costiera italiana sono riconducibili a ghiaie, sabbie e peliti con percentuali variabili in funzione delle caratteristiche energetiche dell'ambiente di deposizione (Anselmi *et al.*, 1978).

Dal punto di vista tessiturale i sedimenti della Calabria tirrenica, della Sicilia occidentale, della Sardegna e della Liguria, risultano prevalentemente grossolani, mentre sedimenti molto fini si rinvencono lungo le coste del Veneto, della Toscana, del Molise e dell'area campana.

Dal punto di vista mineralogico, invece, la composizione varia in funzione delle caratteristiche petrografiche dei bacini a monte: ad esempio, l'area ligure e tirrenica è prevalentemente di natura silicatica e vulcanica; lungo il versante ionico calabrese e la maggior parte della costa orientale siciliana si trovano sedimenti quarzoso-feldspatici; nel Golfo di Taranto e in Sicilia meridionale si trovano sedimenti di origine calcitica; nell'area medio adriatica e romagnola sono presenti sabbie quarzoso-feldspatiche, mentre il settore veneto è caratterizzato da sedimenti di origine prevalentemente dolomitica (Figura 1).





**Figura 1.** Schema litologico d'Italia (a sinistra); composizione granulometrica dei sedimenti lungo la fascia costiera italiana (a destra). Legenda: 1) sabbie sottili; 2) sabbie medie; 3) sabbie grossolane; 4) ghiaie e ciottoli (fiumi); 5) ghiaie e ciottoli (spiagge) (Anselmi *et al.*, 1978).

Nei paragrafi seguenti è fornita una descrizione generale delle caratteristiche sedimentologiche dei fondali marino-costieri italiani, suddivisi per macroaree.

### 3.1 Mar Ligure e Mar Tirreno settentrionale

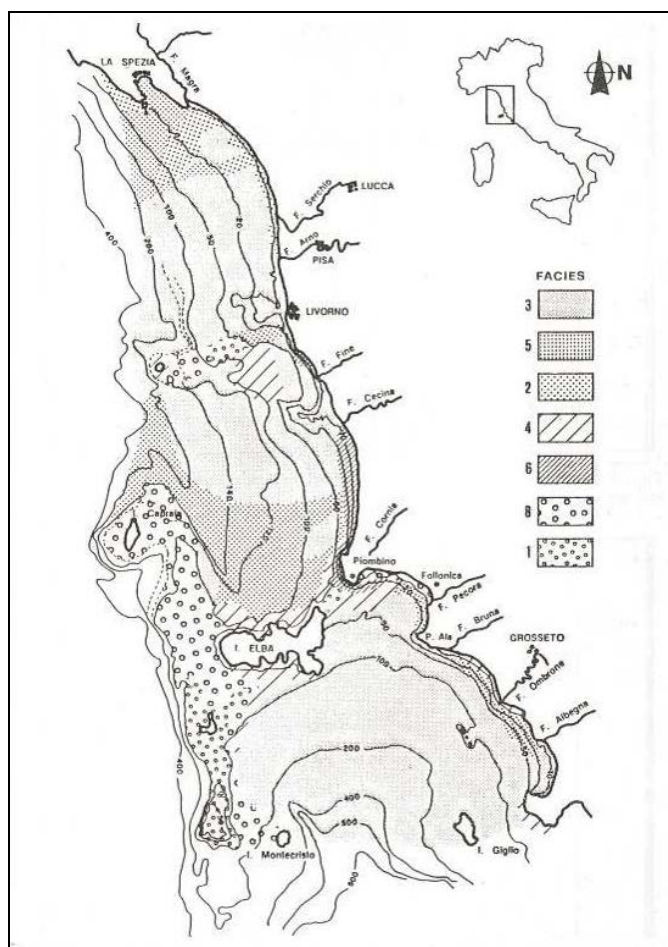
I sedimenti che si ritrovano lungo piattaforma continentale ligure derivano dal disfacimento di rocce prevalentemente cristalline, soprattutto nel settore di ponente. Nel settore di levante sono presenti rocce da cristalline ad arenacee, a carbonatico-marnose. I sedimenti marini che ne derivano sono tendenzialmente sabbiosi, talora grossolani, con le frazioni fini che aumentano con l'aumentare della profondità dei fondali.

Lungo la costa ligure, da Ovest verso Est, i sedimenti variano da sabbie grossolane a sabbie molto fini nella zona di Alassio, con tendenza alla diminuzione delle dimensioni verso il largo (Ferrari *et al.*, 2014). Tra Capo Noli e Varazze la distribuzione è eterogenea, con prevalenza di litotipi più grossolani a causa delle condizioni idrografiche e morfologiche dell'entroterra, mentre tra Capo Noli e Arenzano la sedimentazione diventa localmente di natura pelitica (Fierro *et al.*, 1979). Tra Lavagna e Sestri Levante i sedimenti più grossolani si trovano esclusivamente sottocosta, ad eccezione di alcuni settori dove i depositi sabbiosi, da grossolani a molto grossolani, progradano verso largo. Tra Portofino e La Spezia si ha una distribuzione di sedimenti regolare e parallela alla linea di costa, con granulometrie sempre più fini spostandosi verso il largo (Corradi *et al.*, 2003). Tra Punta Mesco e il Promontorio della Spezia i sedimenti sono, invece, prevalentemente fini.

Procedendo lungo la piattaforma continentale toscana i sedimenti hanno una granulometria variabile da molto fine a grossolana (Figura 2). Essi derivano dal disfacimento di rocce di varia origine, da metamorfiche a carbonatiche e vulcaniche. Gli apporti fluviali sono notevoli a causa della presenza di numerosi corsi d'acqua, tra cui i principali sono il Fiume Arno e il Fiume Ombrone. In particolare, nella fascia costiera compresa tra la foce del Fiume Arno e quella del Fiume Serchio, i sedimenti variano tra sabbie grossolane e sabbie molto fini (Pranzini, 1998) mentre tra la foce del Fiume Magra e Marina di Carrara sono presenti sabbie e sedimenti più grossolani (Delbono *et al.*, 2016).

Nel settore meridionale dell'area antistante Marina di Pisa, invece, si riscontra una significativa presenza di depositi ghiaiosi (Ciampalini *et al.*, 2015). Spostandosi verso Viareggio si rinvencono sabbie da medie a molto fini, con eccezioni di sabbie grossolane (Regione Toscana, 2015). Infine, la foce del Fiume Ombrone è

caratterizzata da sedimenti sabbiosi e limo-argillosi: i primi sul fronte deltizio e i secondi sul prodelta (Tortora, 1999).



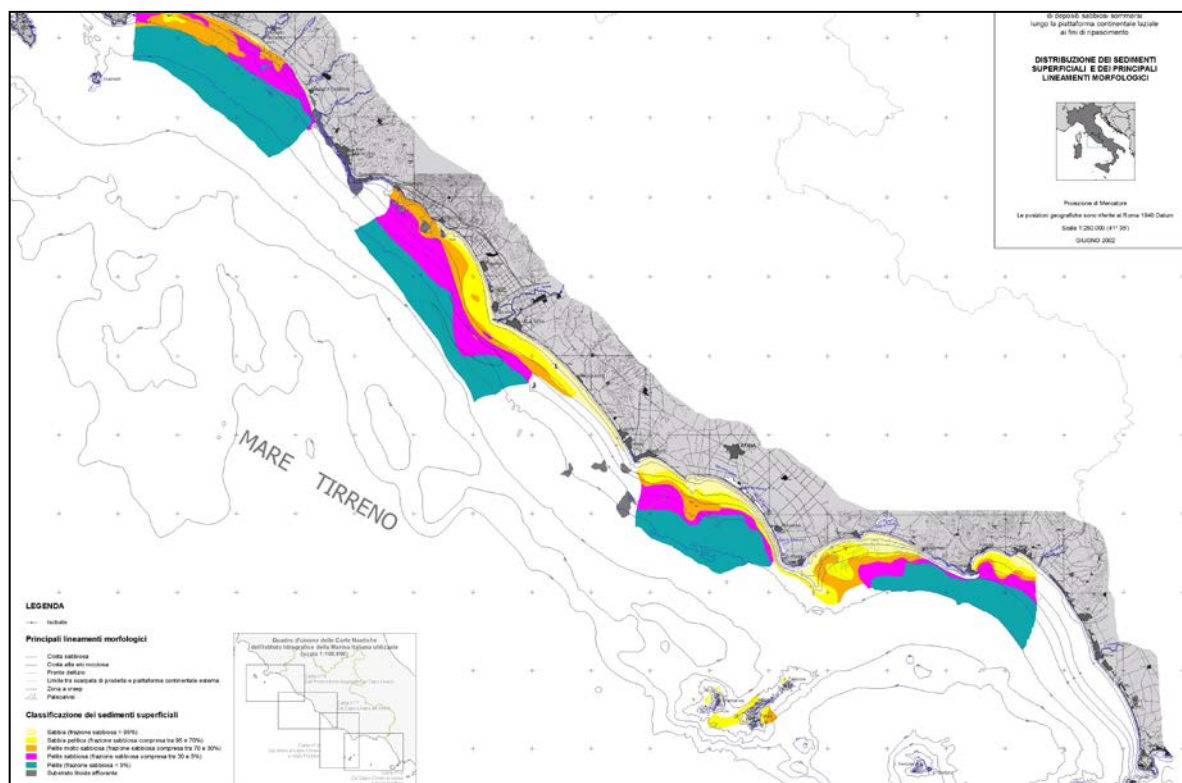
**Figura 2.** Distribuzione areale delle facies granulometriche dell'area toscana (De Simone et al., 1993). Legenda: 1) ghiaia e sabbia grossolana; 2) sabbia pelitica; 3) argilla; 4) limo; 5) limo sabbioso; 6) sabbia medio-fine; 8) sabbia medio-grossolana.

### 3.2 Mar Tirreno centro meridionale

Procedendo verso Sud, tra Ansedonia e la foce del Fiume Mignone, i sedimenti hanno caratteristiche generalmente grossolane sottocosta, con un gradiente tessiturale che diminuisce verso il largo (Ardizzone et al., 1996).

I sedimenti marini lungo la costa laziale derivano dal disfacimento di affioramenti rocciosi prevalentemente di natura carbonatica e vulcanica (Figura 3, ICRAM, 2002). La Monica e Raffi (1996) hanno evidenziato, fino alla batimetrica dei 10 m, sedimenti prevalentemente sabbiosi a tessitura media e fine, ad eccezione del settore settentrionale dove sono presenti, invece, sedimenti da molto grossolani a finissimi; i sedimenti più fini derivano principalmente dal Fiume Tevere, con contributi, nel settore meridionale, del Fiume Garigliano. Tra Capo Linaro e Ladispoli prevale pelite sabbiosa, con sabbie grossolane tra Capo Linaro e Palo fino alla batimetrica dei 10 m. Nel settore settentrionale del delta del Fiume Tevere prevalgono peliti molto sabbiose, mentre nel suo lato meridionale queste si riducono drasticamente a vantaggio delle sabbie pelitiche e delle sabbie. Al contrario, la costa rocciosa e le forti pendenze del fondale che caratterizzano la costa fra Monte Circeo e Scauri non sembrano influenzare la granulometria dei sedimenti di spiaggia, costituiti da sabbie fini.

Tra Sabaudia e la foce del Fiume Garigliano, l'elemento di spicco è dato dalla presenza di sabbie al traverso del Lago di Sabaudia, fino a oltre l'isobata dei 50 m. A Sud Est di Terracina i fondali sono caratterizzati da sabbie che passano da sabbie pelitiche a peliti sabbiose solo in corrispondenza della costa alta. Sedimenti pelitici sono invece presenti al traverso di Sperlonga (Ardizzone et al., 1996).



**Figura 3.** Distribuzione dei sedimenti superficiali e dei principali lineamenti morfologici lungo la piattaforma continentale laziale (ICRAM, 2002).

I sedimenti presenti lungo la piattaforma continentale campana derivano principalmente da depositi vulcanici, tranne che nel settore meridionale dove prevalgono quelli carbonatici. La loro tessitura è generalmente sabbiosa, da medio-fine a grossolana, con diminuzione della granulometria all'aumentare della profondità.

In particolare, lungo la fascia costiera del Litorale Domizio i sedimenti sono di natura sabbiosa a granulometria media (Autorità di bacino nord-occidentale della Campania, 2008), mentre nel Golfo di Pozzuoli risultano predominanti le sabbie fini e molto fini. Localmente (Baia, Bagnoli, Pozzuoli) si rinvencono sabbie da medie a grossolane (Cocco *et al.*, 1988); la granulometria dei sedimenti tra Portici e Torre Annunziata è prevalentemente sabbiosa a grana variabile da medio-fine a grossolana (Regione Campania & Autorità di bacino del Sarno, 2012).

Nei golfi di Salerno e Policastro i fondali sono costituiti prevalentemente da sedimenti limoso-sabbiosi fino a 50 m di profondità, mentre a batimetrie maggiori diventano prevalentemente limosi (Ferraro *et al.*, 2012). Proseguendo lungo la costa calabro-lucana, sono presenti sabbie e ghiaie fino a profondità variabili tra 5 e 8 m, che passano a sabbie medio-grossolane fino alla batimetrica dei 30 m. Sabbie e ghiaie caratterizzano anche i tratti costieri prospicienti la Catena Costiera Calabra, con una generale riduzione della granulometria con la profondità.

### 3.3 Mar Jonio

Il settore ionico calabro-lucano è caratterizzato prevalentemente da sedimenti sabbiosi nella fascia più costiera e sabbie fini a profondità maggiori. In prossimità della foce del Fiume Neto (tra Crotone e Cirò Marina) i sedimenti si distribuiscono secondo fasce batimetriche diventando progressivamente più fini (da sabbie medio-grossolane a limi e argille) allontanandosi da costa (Veltri & Critelli, 2010). La composizione dei sedimenti è principalmente quarzoso-carbonatica o quarzoso-feldspatica, con un apporto prevalente derivante dalla disaggregazione di litotipi metamorfici e granitoidi. Arricchimenti in minerali pesanti si osservano tra Soverato e Squillace.



Nel Golfo di Taranto, tra i 5 e i 25 m di profondità, si rinvenivano sabbie e sabbie pelitiche fino a peliti, o peliti molto sabbiose, derivanti dall'erosione sia di carbonati mesozoici sia di arenarie, conglomerati e argille plio-quadernarie.

A Sud di Taranto i sedimenti sono costituiti in prevalenza da materiale bioclastico e possono presentare locali arricchimenti in minerali pesanti, dovuti agli apporti ofiolitiferi del bacino del Fiume Sinni e vulcanici del Fiume Bradano (Fiore *et al.*, 2010).

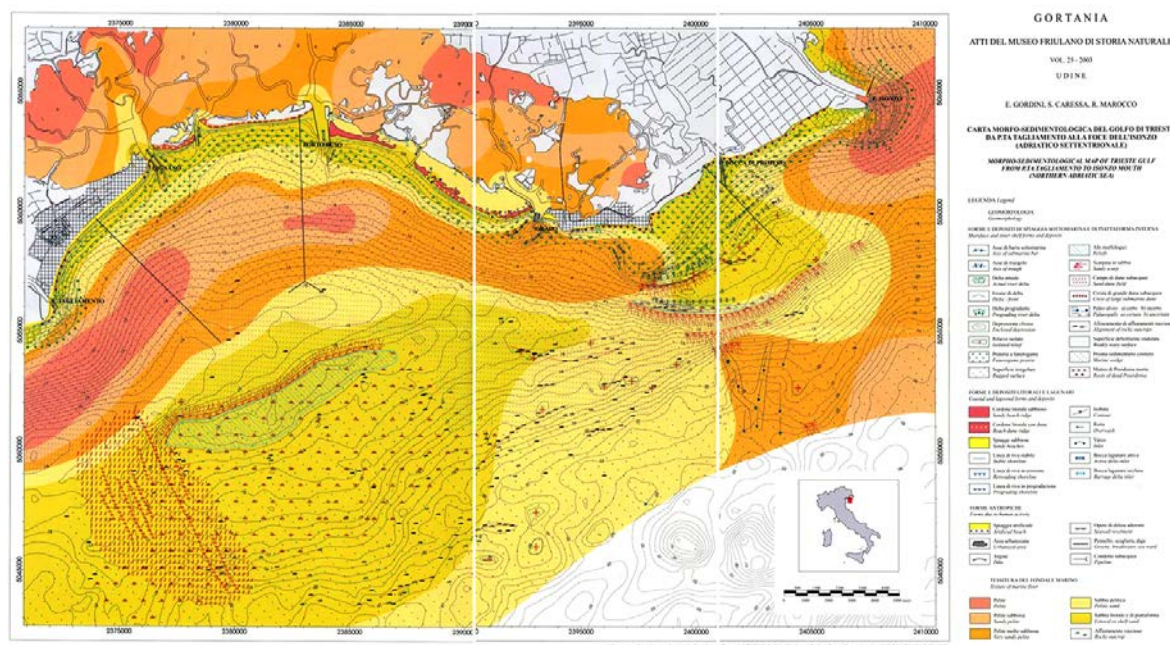
### 3.4 Mar Adriatico meridionale

Nel settore pugliese i sedimenti costieri sono generalmente alimentati dagli apporti dei fiumi che drenano calcari mesozoici e calcareniti plio-quadernari. Nel Golfo di Manfredonia prevalgono limi e argille, mentre sedimenti più grossolani, con tenori in sabbia > 30%, predominano lungo solo due aree della fascia costiera tra le foci dei fiumi Ofanto e Carapelle e alla foce del Fiume Candelaro (Spagnoli *et al.*, 2010).

I fondali antistanti la costa molisana, invece, risentono della sedimentazione medio-adriatica, con sedimenti disposti a bande sub-parallele alla linea di riva. Dal punto di vista tessiturale questi fondali si caratterizzano per una prevalenza di sabbie fini e medio-fini (AA.VV., 2005).

### 3.5 Mar Adriatico centro-settentrionale

I sedimenti costieri dell'area nord orientale del Mar Adriatico decrescono progressivamente da peliti sabbiose, in prossimità delle foci fluviali, a peliti nel settore centrale del Golfo di Trieste e, a profondità superiori ai 6-7 m, nella Baia di Panzano (Figura 4); il litorale veneto è caratterizzato da sedimenti prevalentemente sabbiosi nella fascia costiera e da peliti verso il largo (Brambati & Venzo, 1967; Brambati *et al.*, 1982; Brambati *et al.*, 1988; Brambati & Catani, 1988).

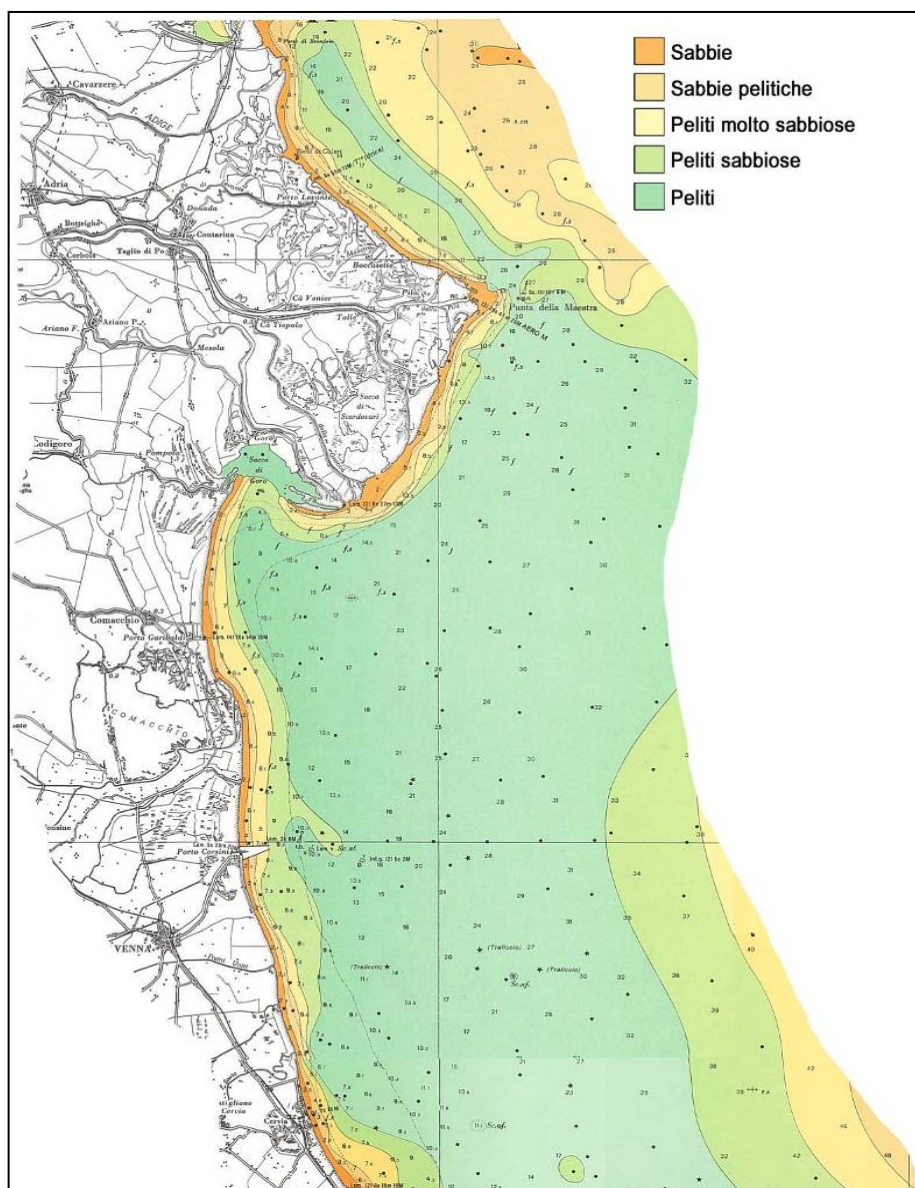


**Figura 4.** Carta morfo-sedimentologica del Golfo di Trieste da P.ta Tagliamento alla foce del Fiume Isonzo (Gordini *et al.*, 2004).

Secondo diversi Autori (Van Straaten, 1965; Brambati *et al.*, 1988; Gordini *et al.*, 2004) i sedimenti nell'Alto Adriatico si distribuiscono prevalentemente per fasce batimetriche con una successione, da costa verso largo, di sabbie costiere, materiali fini (fascia limosa), sabbie limose, limi sabbiosi e loam e, infine, sabbie e sabbie limose, conosciute con il termine di "sabbie relitte" (Figura 5). In quest'ultima area la sedimentazione attuale

risulta quasi assente (Stefanon, 1984), mentre sono state spesso riscontrate concrezioni biogeniche (AA.VV., 1979).

Nel tratto compreso tra Trieste e Chioggia le sabbie litorali sono costituite da carbonati (dolomite e subordinata calcite), mentre da Chioggia fino al delta padano la composizione è prevalentemente quarzoso-feldspatica.

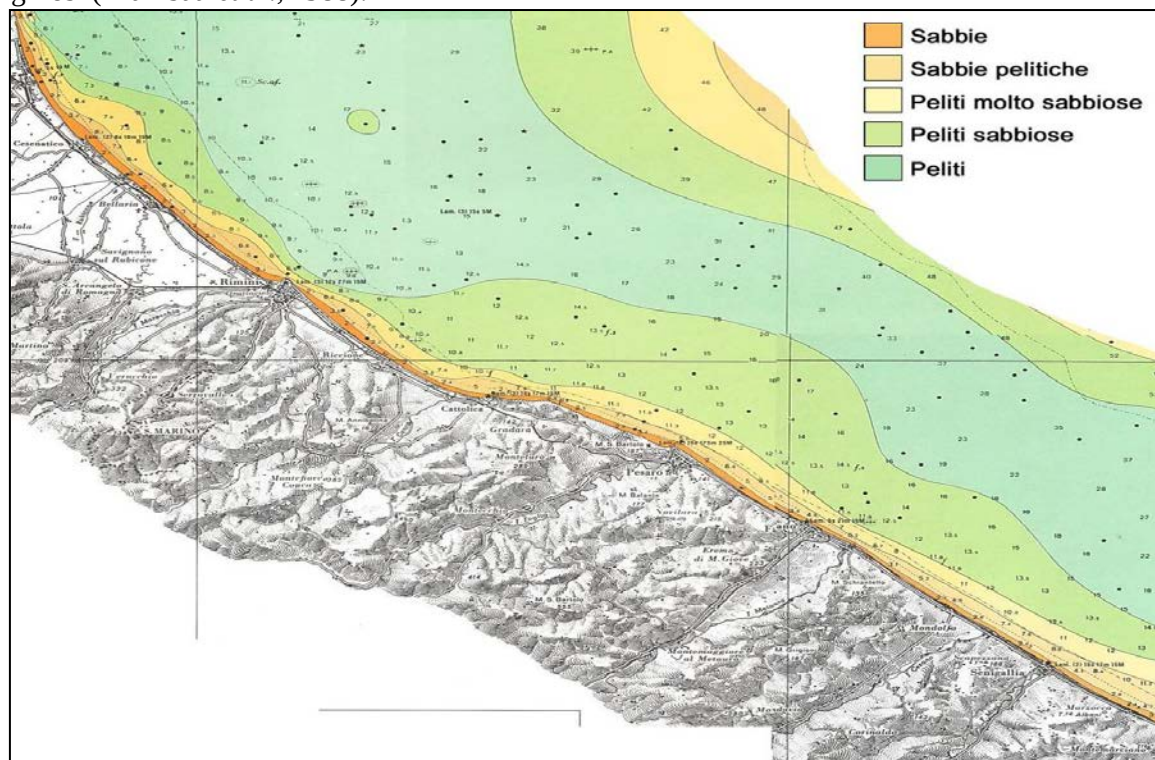


**Figura 5.** Stralcio della Carta sedimentologica dell'Alto Adriatico - tra la foce del Fiume Po e Cervia (Brambati et al., 1988).

Lungo il litorale emiliano-romagnolo, tra Cesenatico e Senigallia, i fondali hanno sedimenti a granulometria variabile da sabbie medie a medio-fini (Figura 6). In particolare, nel tratto tra il delta padano e Porto Garibaldi le sabbie sono prevalentemente quarzoso-feldspatiche con tenori in carbonati < 40%; tra Marina di Ravenna e Pesaro prevalgono ancora quarzo e feldspati, ma aumenta la percentuale di granuli carbonatici, con netta prevalenza della calcite sulla dolomite (Brambati et al., 1988; Gazzi et al., 1973).



Solo lungo il litorale di Rimini, alimentato dagli apporti del Fiume Marecchia, le sabbie mostrano una composizione prevalentemente calcarea, in accordo con la natura carbonatica delle rocce alloctone liguri ed epiliguri che occupano gran parte del bacino a monte (Gazzi *et al.*, 1973). Anche le sabbie di piattaforma sono essenzialmente quarzoso-feldspatiche mentre le peliti sono costituite da granuli di quarzo e minerali argillosi (Brambati *et al.*, 1988).



**Figura 6.** Stralcio della Carta sedimentologica dell'Adriatico centrale - tra Cesenatico e Senigallia (Brambati *et al.*, 1988).

Anche nel settore a Sud di Ancona (Figura 7) la distribuzione dei sedimenti superficiali avviene per fasce parallele alla costa. Le sabbie sono presenti non solo lungo il litorale (sabbie attuali) ma affiorano anche a largo sulla piattaforma continentale a Nord della Depressione Medio Adriatica (DMA) in forma di sabbie relitte.

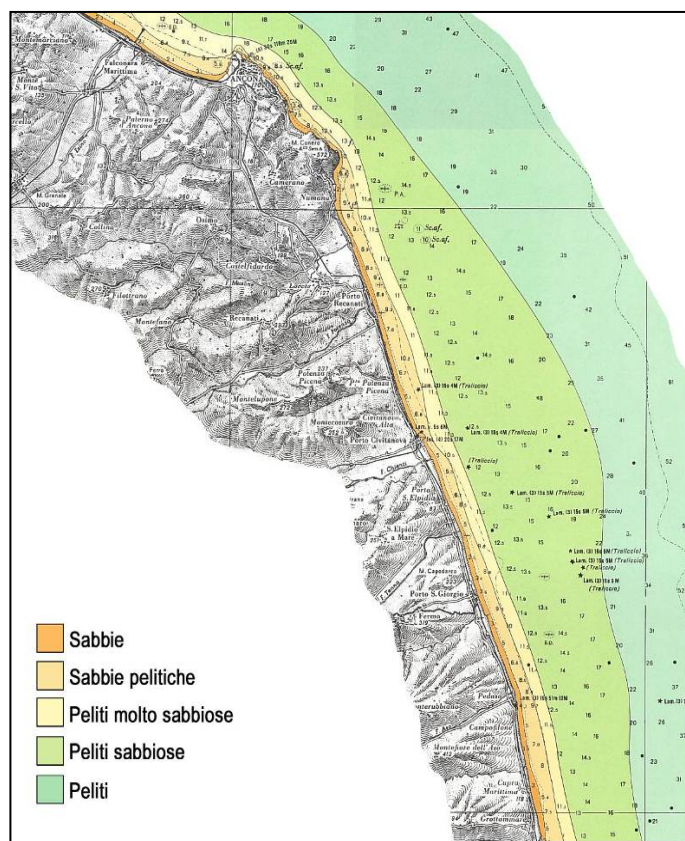
La fascia dei sedimenti fini (limi) mette in evidenza una zona a maggiore percentuale di limo (60-70%) sottocosta, cui segue verso il largo una zona a più elevata percentuale di argilla (40-50%).

Il carico sedimentario trasportato dai corsi d'acqua tende a disperdersi verso NE nella zona sottocosta, e verso S non molto al largo, dove domina la corrente del circuito adriatico; così viene alimentata la stretta fascia limosa caratteristica di tutta la piattaforma adriatica (ARPA Marche, 2003).

### 3.6 Mari di Sicilia

I sedimenti presenti sulla piattaforma continentale siciliana mostrano caratteristiche tessiturali e composizionali estremamente variabili. In particolare, i sedimenti costieri del settore settentrionale sono costituiti da sabbie silicoclastiche e bioclastiche che possono estendersi oltre la batimetrica dei 50 m; la fascia più profonda invece è caratterizzata da limi sabbiosi, limi e fanghi sabbiosi che passano a peliti e argille.

Nel settore orientale i fondali marini sono caratterizzati da sabbie nella fascia più costiera (fino a circa i 30 m di profondità) e sedimenti limosi fino agli 80 m. In particolare, nel tratto antistante il Fiume Simeto, i sedimenti hanno prevalente composizione quarzoso-feldspatica, con subordinati carbonati e minerali pesanti di provenienza etnea. Nel settore meridionale si rinvencono ghiaie, ghiaie-sabbiose e sabbie silicoclastiche fino a circa 20 m di profondità, limo e limi-argillosi fino agli 80 m e, infine, argille e argille siltose a profondità maggiori.



**Figura 7.** Stralcio della Carta sedimentologica dell'Adriatico centrale - tra Ancona e Grottammare (Brambati et al., 1988).

### 3.7 Mari di Sardegna

I sedimenti presenti sui fondali delle coste sarde sono estremamente variabili sia in termini di tessitura sia di composizione. Nel settore settentrionale sabbie quarzoso-feldspatiche caratterizzano le spiagge sommerse, mentre i depositi di piattaforma (fascia batimetrica compresa tra 7 e 35 m) sono costituiti essenzialmente da sabbie bioclastiche. I sedimenti più profondi sono principalmente limi sabbiosi di natura quarzosa (Oggiano et al., 2005).

Nel settore orientale la sedimentazione recente è data da limi sabbiosi nella zona esterna della piattaforma, sabbie organogene a litotamni e briozoi nell'area centrale e sabbie calcaree e quarzoso-feldspatiche o limi alluvionali nel tratto costiero (Grillo et al., 1984). Nel tratto costiero meridionale, sui fondali prospicienti Perd'e Sali e Cagliari, si rinvenivano sabbie fini ben classate; sedimenti quasi esclusivamente sabbiosi con presenza di livelli ghiaiosi e la quasi totale assenza di pelite si ritrovano nel settore tra Piscinas e Nebida; infine, sabbie fini con presenza di pelite, sono documentate nell'area di Sant'Antioco (ISPRA, 2015).

---

## 4. PANORAMICA DELLE METODICHE UTILIZZATE

Le caratteristiche granulometriche dei sedimenti marini e la loro distribuzione sono tra i fattori chiave in sedimentologia, ma hanno un ruolo molto importante anche nella valutazione delle caratteristiche ambientali dei fondali marini, con particolare riguardo alla potenziale contaminazione dei sedimenti. Nonostante ciò, non sono ancora state definite procedure analitiche sufficientemente dettagliate in grado di fornire la necessaria qualità del dato ai fini di una corretta definizione delle caratteristiche granulometriche dei sedimenti.

L'analisi granulometrica di sedimenti marini generalmente prevede una fase di pretrattamento del campione, volta a "discretizzare" le particelle, e una fase di analisi per la determinazione delle singole classi dimensionali che costituiscono il sedimento. I risultati analitici permettono quindi di classificare il sedimento secondo specifiche tipologie esistenti in letteratura (Wentworth, 1922; Shepard, 1954; Nota, 1958) per un successivo confronto e valutazione.

Le metodologie analitiche si sono evolute nel tempo, sia in funzione della finalità dell'indagine che del progresso tecnologico della strumentazione utilizzata. Nel seguito si riporta una breve panoramica delle metodologie utilizzate per le diverse fasi analitiche con strumentazioni diverse.

### 4.1 Pretrattamento del campione

La fase di pretrattamento del campione è comune a quasi tutte le metodologie analitiche ed è fondamentale per l'eliminazione del contenuto salino e del materiale organico, eventualmente presente nel sedimento, che tende ad aggregare le particelle alterando la reale composizione granulometrica. Solitamente si utilizzano soluzioni di acqua distillata e acqua ossigenata in cui si immergono i campioni per un tempo sufficiente a eliminare tutto il materiale organico ed eventuali residui salini (Buchanan, 1984; Huayu & Zhisheng, 1998; Poppe *et al.*, 2000).

Spesso nei campioni di sedimento marino si possono ritrovare componenti bioclastiche recenti estranee alla mera composizione dello stesso. La frazione calcitica biogenica può essere rimossa mediante trattamento con HCl prima della setacciatura (Huayu & Zhisheng, 1998); tuttavia, quando questa è sotto forma di frammenti grossolani di gusci, questi possono essere rimossi più facilmente e velocemente in modo manuale prima della vagliatura (Poppe *et al.*, 2000).

Una volta completata la fase di pretrattamento si può procedere alla fase analitica del campione che prevede l'utilizzo di una strumentazione variabile in funzione della tessitura del sedimento.

### 4.2 Separazione a 63 $\mu\text{m}$

La separazione a 63  $\mu\text{m}$ , che rappresenta per convenzione il limite dimensionale inferiore per la sabbia, si rende necessaria per la quasi totalità dei sedimenti marini e viene generalmente eseguita ad umido utilizzando un setaccio con vuoti di maglia della dimensione sopracitata (Krumbein & Pettjohn, 1938). Questa separazione è essenziale in quanto identifica due frazioni con granuli aventi forma e comportamento sedimentario diversi: la frazione grossolana (> 63  $\mu\text{m}$ ) costituita essenzialmente da sabbie e ghiaie, e la frazione fine (< 63  $\mu\text{m}$ ) costituita da limi e argille. Fino a qualche decennio fa la frazione grossolana si analizzava mediante setacciatura, mentre la componente fine era analizzata con strumenti che utilizzano il principio della sedimentazione come, ad esempio, la pipetta di Andreasen (Andreasen *et al.*, 1929) o il picnometro. Più recentemente, la strumentazione disponibile consente anche analisi dell'intero spettro granulometrico.

### 4.3 Analisi per setacciatura

La setacciatura, o vagliatura, prevede l'utilizzo di una pila di setacci con dimensioni delle maglie variabili tra un minimo di 50  $\mu\text{m}$  e un massimo di 2000  $\mu\text{m}$  (Glendon & Dani, 2002), posta su un agitatore meccanico vibro-basculante. Lo spettro dimensionale coperto dalla vagliatura può sicuramente comprendere sabbie e ghiaie, mentre è poco fattibile per le classi del limo e dell'argilla; in particolare, il numero di setacci utilizzati



e il relativo intervallo dimensionale dipendono dal dettaglio delle classi granulometriche in cui si vuole suddividere il campione.

Il tempo di setacciatura gioca un ruolo importante per l'analisi: si passa da un minimo di 10-15 minuti (Krumbein & Pettjohn, 1938; Royse, 1970; Poppe *et al.*, 2000) fino a un massimo di 35 minuti (Mizutani, 1963; McManus, 1963, 1965). Krumbein & Pettjohn (1938), mettendo in relazione i tempi di setacciatura con la quantità di materiale trattenuta da ciascun setaccio, hanno evidenziato che tempi di analisi lunghi non aumentano significativamente la quantità di particelle trattenute (Figura 8).

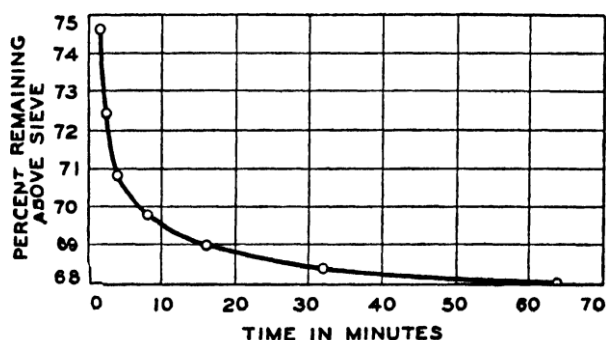


Figura 8. Progressione temporale della setacciatura (Krumbein & Pettjohn, 1938).

Sono evidenti alcuni limiti sui tempi e modalità di setacciatura; la probabilità di una particella di attraversare un setaccio in un determinato tempo secondo diversi Autori dipende dalla natura e forma della particella, dal numero di particelle di una determinata dimensione e dalle proprietà del setaccio (Day, 1965; Sahu, 1965; Kennedy *et al.*, 1985). In considerazione di tutte le variabili coinvolte in questa fase, è necessaria un'attenta standardizzazione delle procedure al fine di ottenere una buona riproducibilità del dato (Glendon & Dani, 2002).

Al termine della setacciatura, ciascuna classe dimensionale deve essere pesata per il successivo calcolo delle abbondanze percentuali da integrare, successivamente, con i pesi relativi alla frazione fine e, se presente, alla frazione ghiaiosa.

## 4.4 Analisi per sedimentazione

L'analisi granulometrica per sedimentazione si basa sul principio meccanico della Legge di Stokes che prevede la separazione di particelle di dimensioni diverse per caduta in un fluido fermo (Stokes, 1851). Tale separazione avviene sfruttando la forza di gravità e risulta tanto più efficace quanto più le particelle in sospensione hanno densità maggiore rispetto al liquido in cui sono immerse. Quest'approccio è adottato prevalentemente per l'analisi della frazione fine.

Gli strumenti tradizionali maggiormente utilizzati sono la pipetta di Andreasen e il picnometro; le strumentazioni più recenti che si avvalgono di questo principio sono apparecchiature a raggi X.

### 4.4.1 Analisi tramite pipetta di Andreasen e/o picnometro

L'analisi della frazione fine, originariamente eseguita tramite pipetta di Andreasen e/o picnometro, è stata ampiamente accettata nelle scienze della terra come metodo standard per l'analisi granulometrica (i.e. Standards Association of New Zealand, 1980) in quanto si avvale della legge di Stokes in maniera diretta e meno complicata rispetto ad altre metodiche (Coates *et al.*, 1985). L'analisi si basa sulla preparazione di una sospensione omogenea del campione in una soluzione disperdente (solitamente 0.5% di sodio esametafosfato in 1000 ml) e la successiva sedimentazione delle particelle all'interno di un cilindro graduato. La procedura è relativamente semplice e completamente manuale, ma richiede un elevato grado di precisione e competenza da parte dell'operatore.

La pipetta di Andreasen, anche conosciuta come RSA (*Rapid Sediment Analyser*), può essere utilizzata per analizzare campioni di sedimento ad ampio spettro di granulometria (Zeigler *et al.*, 1960, 1964; Schlee, 1966; Syvitski *et al.*, 1991). Tuttavia, il suo utilizzo è stato sospeso, o limitato, a causa di numerosi problemi tecnici relativi al suo funzionamento: ad esempio, lo stesso principio di sedimentazione, la convezione

---

termica, la forma irregolare delle particelle, la quantità di sedimento da disperdere, l'effetto trascinamento delle particelle più grossolane e di rallentamento di quelle più fini, nonché l'elevato tempo necessario a eseguire un'analisi specialmente in campioni argillosi (Poppe *et al.*, 2000). Infatti, per sedimenti molto fini i tempi di esecuzione si allungano sensibilmente, fino a superare in alcuni casi le 24 ore (Krumbein & Pettijohn, 1938; Milner, 1962).

Il metodo del picnometro (densimetro) è stato introdotto da Bouyoucos (1927) e misura la densità della sospensione a una data profondità in funzione del tempo (Krumbein & Pettijohn, 1938). La misura di densità viene poi convertita in grandezza delle particelle attraverso una formula matematica. Il suo utilizzo è abbastanza semplice tuttavia, come per la pipetta di Andreasen, è limitato a causa di alcune imprecisioni insite nel metodo stesso.

#### **4.4.2 Analisi a raggi X**

Il più noto tra gli strumenti che utilizzano il principio di attenuazione dei raggi X è sicuramente il sedigrafo; nelle scienze della terra questo strumento è solitamente utilizzato per l'analisi della frazione fine ( $< 63 \mu\text{m}$ ). I risultati sono, per granulometrie inferiori a  $16 \mu\text{m}$ , generalmente paragonabili a quelli derivanti dall'analisi con la pipetta di Andreasen o il picnometro, mentre per granulometrie più grossolane si rileva una sottostima dei dati; questo fa presupporre quindi una maggior idoneità del sedigrafo a raggi X a essere utilizzato per campioni prevalentemente fini (Coates *et al.*, 1985).

L'analisi con questo strumento ha come punti di forza la rapidità di esecuzione e il ridotto quantitativo di sedimento necessario, anche se si richiede una particolare accuratezza operativa nella preparazione di subcampioni rappresentativi del sedimento originale (Coates *et al.*, 1985).

### **4.5 Altre metodologie analitiche**

Lo sviluppo delle tecniche di analisi granulometrica, alternative o complementari alla setacciatura e ai metodi "per sedimentazione", ha portato alla produzione di nuovi strumenti ad ampio spettro di risoluzione, basati su principi diversi. Ciascuno strumento ha caratteristiche tecniche specifiche che devono essere valutate al momento della scelta come, ad esempio, la finalità dell'analisi, l'idoneità dello strumento rispetto alle proprietà fisico-chimiche dei sedimenti da analizzare, il loro intervallo dimensionale, la riproducibilità, il tempo d'analisi e, non secondariamente, il costo della strumentazione.

Negli ultimi decenni sono stati sviluppati strumenti diversi in grado di analizzare intervalli dimensionali più o meno ampi e che si basano su principi spesso molto diversi tra loro: attenuazione dei raggi X (i.e. Sedigrafo) di cui abbiamo parlato nel paragrafo precedente (rif. par. 4.4.2); diffrazione laser (i.e. Microtrac, Malvern Laser Sizer, Coulter LS, ecc.), elettroresistenza delle particelle (i.e. Coulter Counter), analisi automatizzata di immagini (Beuselinck *et al.*, 1998).

#### **4.5.1 Analisi per diffrazione laser**

La diffrazione laser è diventata una delle tecniche più riconosciute (ISO, ASTM, USP, EP, JP) e utilizzate per l'analisi granulometrica in diverse matrici (cementi, polveri, alimenti, ecc.); esistono diversi strumenti (Beckam Coulter, Sympatec Helos, Malvern Mastersizer, ecc.) i cui punti di forza sono velocità di analisi e possibilità di utilizzare quantitativi ridotti di campione.

I campioni possono essere analizzati sia in una sospensione liquida sia in una dispersione a secco. Il campione è attraversato da un fascio laser i cui raggi sono deviati di un angolo proporzionale alle dimensioni della singola particella. È quindi applicato un modello matematico, basato sulle leggi di Mie (1908) o Fraunhofer (1817), che genera una distribuzione dimensionale delle particelle, fornendo un risultato riferito al diametro sferico equivalente (*Equivalent Spherical Diameter Volume*).

Gli strumenti che utilizzano la diffrazione laser sono in grado di analizzare sedimenti a tessitura composita; campioni di sedimento poco omogenei dal punto di vista granulometrico e mineralogico possono tuttavia dare luogo a risultati inesatti a causa della forma delle particelle che lo costituiscono. Il Coulter LS-100, ad esempio, sottostima il contenuto in argilla di campioni naturali limosi, mentre lo sovrastima nel caso di campioni di riferimento costituiti da quarzo macinato. Questo conferma l'importanza della morfologia delle particelle; i granuli di quarzo macinato sono molto angolosi e leggermente allungati, mentre i minerali argillosi della frazione fine di campioni naturali solitamente hanno una forma lamellare (Beuselinck *et al.*, 1998).

---

Facendo un confronto con il metodo della pipetta di Andreasen si può notare come con quest'ultima si abbia una sovrastima dei quantitativi (Buurman *et al.*, 2001).

Anche se la diffrazione laser può teoricamente essere applicata ad un intervallo dimensionale che va dalle argille alle sabbie, alcuni studi (Blott & Pye, 2006) hanno dimostrato che è preferibile limitare l'analisi con questo strumento alle frazioni inferiori ai 1400  $\mu\text{m}$ , integrando poi i risultati ottenuti con le frazioni più grossolane derivanti dalla setacciatura (Rodríguez & Uriarte, 2009).

#### **4.5.2 Analisi per elettroresistenza delle particelle**

Strumenti che basano il proprio funzionamento sull'elettroresistenza delle particelle sono originariamente stati ideati per rilevare il numero e le dimensioni delle cellule del sangue (Coulter, 1957; Berg, 1958). I metodi EMPSA (*Electroresistance Multichannel Particle Size Analyzer*) hanno trovato applicazioni in altri ambiti grazie alla velocità di analisi e alla possibilità di utilizzare ridotti quantitativi di campione.

Questi dispositivi, attualmente forniti da Coulter/Beckman (Coulter Counter) e Particle Data (Elzone, ora affiliato con Micromeritics), sono utilizzati anche nell'industria, nelle scienze biologiche (Sheldon & Parsons, 1967) e geologiche. In campo sedimentologico, in particolare, sono utilizzati per analizzare le caratteristiche granulometriche dei sedimenti attraverso le differenze di resistività elettrica prodotta dalle dimensioni delle particelle stesse (McCave & Jarvis, 1973; Shideler, 1976; Kranck & Milligan, 1979; Muerdter *et al.*, 1981; Milligan & Kranck, 1991).

#### **4.5.3 Analisi automatizzata di immagine**

Alcune tecniche molto recenti utilizzano la microscopia e l'analisi automatizzata di immagini per descrivere la dimensione delle particelle attraverso l'analisi di parametri multipli. Un sistema di analisi di immagine, ad esempio, può descrivere la particella non sferica utilizzando il diametro maggiore e minore, il perimetro, l'area proiettata o ancora, il diametro sferico equivalente. La distribuzione granulometrica del campione in questo caso si ottiene semplicemente "contando" il numero di granuli appartenenti a ciascuna classe dimensionale, oppure stimandone il peso dopo aver fatto l'assunzione che tutti i granuli presentino la stessa composizione, per esempio quarzosa, e che ogni granulo possa essere descritto come un ellissoide, con asse maggiore uguale alla sua lunghezza e due assi minori uguali alla sua larghezza (Urbanski *et al.*, 2011).

Tra i diversi sistemi di analisi di immagini per analisi granulometriche di sedimenti, OBIA (*Object-Based Image Analysis*) è quello più veloce, e anche più efficiente, rispetto alla setacciatura nel caso di analisi di grandi quantitativi di campioni. I risultati che tale sistema produce sono coerenti e facilmente comparabili con gli altri metodi. Alcuni studi hanno dimostrato, inoltre, che l'algoritmo utilizzato da questo sistema consente di distinguere gli aggregati dai granuli singoli con una precisione di pochi punti percentuali (Urbanski *et al.*, 2011).

### **4.6 Elementi di confronto tra le diverse tecniche di analisi**

La maggior parte degli studi in cui sono messe a confronto le tecniche di analisi granulometrica dei sedimenti, insieme ai relativi pre-trattamenti, prendono in considerazione solo specifiche classi dimensionali, ad esempio sabbie a grana media e fine (Rodríguez & Uriarte, 2009) o sedimenti fini (Allen & Thornley, 2004; Vaasma, 2008). Appare evidente, tuttavia, che le discrepanze maggiori tra i vari strumenti in termini di risultati diventano rilevanti per sedimenti le cui particelle siano caratterizzate da eterogeneità morfologica, tessiturale e mineralogica (De Falco *et al.*, 1999).

Molte delle tecniche di misura usate attualmente si basano, infatti, sull'assunzione che ogni particella sia assimilabile a una sfera e che tutte abbiano la medesima densità. Il valore dimensionale riportato è quindi tipicamente un diametro sferico equivalente. Così il valore fisico misurato (tramite raggi luminosi, velocità di sedimentazione, ecc.) è posto in relazione diretta con la dimensione e densità della sfera che ha prodotto quei dati. Sebbene quest'approccio sia semplicistico e non perfettamente accurato, le caratteristiche delle particelle generate dalla maggior parte dei processi industriali sono tali da non causare gravi incongruenze. I problemi sorgono, invece, con sedimenti naturali in cui le singole particelle presentano una morfologia particolare (fibre, aghi, lamelle, ecc.) e una densità disomogenea dovuta alla loro natura mineralogica.

Il "fattore forma" può produrre importanti incongruenze quando le particelle sono misurate con strumenti diversi. Ogni tecnica di misura, infatti, rileva le dimensioni dei granuli basandosi sul proprio principio fisico di funzionamento. Ad esempio, un setaccio tenderà a enfatizzare la dimensione minore delle particelle

---

poiché queste tenderanno a “orientarsi” per passare attraverso l’apertura delle maglie. Nel caso del sedigrafo, che misura il tasso di sedimentazione della particella attraverso un mezzo viscoso, la misura sarà influenzata, oltre che dalla forma, anche dalle interazioni che questa ha con le altre particelle e con le pareti del contenitore, che tendono ad accelerarne o rallentarne il movimento; particelle lamellari o lastriformi si orienteranno in modo da massimizzare la resistenza alla sedimentazione, determinando quindi una sottostima delle loro reali dimensioni. Inoltre, una particella la cui densità sia superiore o inferiore a quella media ipotizzata, può sedimentare all’interno della cella di analisi rispettivamente in tempi minori o maggiori.

Anche i dispositivi che basano il proprio funzionamento sull’emissione di fasci luminosi possono sicuramente risentire della forma delle particelle tanto più quanto questa si discosta da quella sferica. Così, ad esempio, le differenze nei risultati prodotti dal granulometro laser e dal sedigrafo possono essere attribuite a peculiari proprietà fisiche, forma, densità e composizione delle particelle dei sedimenti analizzati. Le diversità aumenteranno con l’aumentare dell’eterogeneità del campione. Tali ostacoli potrebbero essere superati utilizzando metodi differenti e complementari, ma una soluzione di questo tipo è difficilmente realizzabile sia in termini di tempi di analisi che di costi e risulta quindi, nella maggior parte dei casi, non giustificata in relazione ai benefici ottenuti in termini di precisione del risultato.

Anche se appare confermata la fattibilità di un’analisi granulometrica solo mediante elaborazione di immagini digitali (Balagurunathan *et al.*, 2001; Urbanski *et al.*, 2011) resta più idonea, sia in termini di tempi sia di costi, un’analisi separata e con metodi differenti delle due frazioni (superiore e inferiore ai 63  $\mu\text{m}$ ) (Gee & Bauder, 1986).

## 4.7 Interpretazione e rappresentazione dei dati granulometrici

L’interpretazione e rappresentazione dei risultati dell’analisi granulometrica deve tener conto della strumentazione con cui questa è stata effettuata e dei fondamenti di calcolo utilizzati. Ogni metodologia genera un risultato diverso poiché misura differenti proprietà fisiche delle particelle. Una volta ottenuto il parametro fisico investigato, un’elaborazione matematica permetterà di generare la distribuzione granulometrica del campione. Alcune tecniche riportano solo un punto centrale e una nuvola di distribuzione, altri forniscono invece maggiori dettagli sullo spettro dimensionale rilevato.

I risultati granulometrici sono spesso forniti come percentuali in peso delle diverse classi dimensionali. In particolare, negli studi di carattere ambientale, dove si devono confrontare diverse serie di dati, è importante comprendere il metodo con cui tali dati sono stati ottenuti e rappresentati (Royse, 1970).

La distribuzione granulometrica può essere calcolata e definita basandosi su modelli diversi, la maggior parte dei quali la esprime come numero (analisi per immagini) o distribuzione di volume e/o massa (granulometro laser, sedigrafo, ecc). I *software* in dotazione ai diversi strumenti consentono la conversione dei risultati ottenuti in grandezze diverse (es. da volumetrici a numerici) ma in alcuni casi si possono produrre errori difficilmente quantificabili.

La distribuzione granulometrica del campione può essere rappresentata con metodi grafici o numerici; le più comuni rappresentazioni grafiche sono la curva di frequenza semplice, cumulata e probabilistica.

Tramite formule matematiche basate sull’elaborazione di determinati percentili, opportunamente scelti sulla curva di frequenza cumulata, possono essere calcolati alcuni parametri statistici che consentono di caratterizzare ulteriormente il campione: Media, Moda, Mediana, Coefficiente di asimmetria, Coefficiente di appuntimento e Classazione (Folk & Ward, 1957), illustrati in maggior dettaglio nel paragrafo 7.4. I dati numerici così ricavati consentono il confronto tra dati e la stesure di carte tematiche.

Per la classificazione del sedimento le più utilizzate sono quelle Shepard (1954), Folk (1954, 1956) e Nota (1958).

---

## 5. METODICHE ANALITICHE ADOTTATE DALLE AGENZIE

Le attività del Gruppo di Lavoro sono iniziate nel febbraio 2015, con una prima fase di ricognizione delle metodologie analitiche utilizzate dalle Agenzie per la determinazione delle caratteristiche granulometriche dei sedimenti marini.

A tal fine è stato predisposto un questionario per ottenere informazioni sulle procedure adottate, sulle frazioni generalmente analizzate, sul tipo di strumentazione e relativa procedura di pretrattamento, nonché su eventuali software per la realizzazione delle curve di frequenza granulometrica e il calcolo dei parametri statistici (Figura 9).

| QUESTIONARIO SULLE ANALISI GRANULOMETRICHE DI SEDIMENTI MARINI                                                                                                                          |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Frazioni granulometriche analizzate                                                                                                                                                  |
| <input type="checkbox"/> maggiore di 63 micron                                                                                                                                          |
| <input type="checkbox"/> minore di 63 micron                                                                                                                                            |
| <input type="checkbox"/> entrambe                                                                                                                                                       |
| <input type="checkbox"/> altro (specificare) _____                                                                                                                                      |
| 2. Strumento di analisi utilizzato                                                                                                                                                      |
| <input type="checkbox"/> Setacci                                                                                                                                                        |
| <input type="checkbox"/> Sedigrafo a raggi X                                                                                                                                            |
| <input type="checkbox"/> Granulometro laser                                                                                                                                             |
| <input type="checkbox"/> Malvern Mastersizer                                                                                                                                            |
| <input type="checkbox"/> Coulter Counter                                                                                                                                                |
| <input type="checkbox"/> altro (specificare) _____                                                                                                                                      |
| 3. Quale serie certificata di setacci                                                                                                                                                   |
| <input type="checkbox"/> ASTM (USA)                                                                                                                                                     |
| <input type="checkbox"/> UNI (Italia)                                                                                                                                                   |
| <input type="checkbox"/> ISO (Internazionali)                                                                                                                                           |
| <input type="checkbox"/> altro (specificare) _____                                                                                                                                      |
| 4. Quale procedura di pretrattamento del campione                                                                                                                                       |
| <input type="checkbox"/> acqua naturale                                                                                                                                                 |
| <input type="checkbox"/> acqua ossigenata                                                                                                                                               |
| <input type="checkbox"/> acqua ossigenata + acqua naturale/distillata                                                                                                                   |
| <input type="checkbox"/> aggiunta di ultrasuoni                                                                                                                                         |
| <input type="checkbox"/> altro (specificare) _____                                                                                                                                      |
| 5. Software utilizzato per la gestione dei dati                                                                                                                                         |
| <input type="checkbox"/> _____                                                                                                                                                          |
| 6. Determinazione dei parametri statistici secondo Folk & Ward, 1954 (media, mediana, moda, classamento, asimmetria, kurtosis) e rappresentazione grafica (curva semplice e/o cumulata) |
| <input type="checkbox"/> SI                                                                                                                                                             |
| <input type="checkbox"/> NO                                                                                                                                                             |

**Figura 9.** Questionario sulle analisi granulometriche di sedimenti marini

I risultati del questionario, cui hanno risposto tutte le Agenzie insieme a ISPRA, hanno evidenziato come, nella quasi totalità dei laboratori, le analisi granulometriche si limitino all'analisi della sola frazione grossolana ( $> 63 \mu\text{m}$ ) eseguita mediante setacciatura (Tabella 1, Tabella 2).



**Tabella 1.** Risultati del questionario. Frazioni granulometriche analizzate.

| Agenzia             | > 63 $\mu\text{m}$ | < 63 $\mu\text{m}$                |
|---------------------|--------------------|-----------------------------------|
| ARPA Calabria       | X                  |                                   |
| ARPA Campania       | X                  |                                   |
| ARPA Emilia Romagna | X                  | X                                 |
| ARPA Lazio          | X                  |                                   |
| ARPA Liguria        | X                  |                                   |
| ARPA Marche         | X                  | X                                 |
| ARPA Puglia         | X                  | Se richiesto affidato all'esterno |
| ARPA Sardegna       | X                  | X                                 |
| ARPA Sicilia        | X                  |                                   |
| ARPA Toscana        | X                  |                                   |
| ARPA Veneto         | X                  |                                   |
| ARTA Abruzzo        | X                  |                                   |
| ISPRA               | X                  | X                                 |

**Tabella 2.** Risultati del questionario. Strumentazione utilizzata.

| Agenzia             | Setacci | Sedigrafo a raggi X | Granulometro laser      | Altro |
|---------------------|---------|---------------------|-------------------------|-------|
| ARPA Calabria       | X       |                     |                         |       |
| ARPA Campania       | X       |                     |                         |       |
| ARPA Emilia Romagna | X       | X                   |                         |       |
| ARPA Lazio          | X       |                     |                         |       |
| ARPA Liguria        | X       |                     |                         |       |
| ARPA Marche         | X       | X                   |                         |       |
| ARPA Puglia         | X       |                     |                         |       |
| ARPA Sardegna       | X       |                     | X (Malvern Mastersizer) |       |
| ARPA Sicilia        | X       |                     |                         |       |
| ARPA Toscana        | X       |                     |                         |       |
| ARPA Veneto         | X       |                     |                         |       |
| ARTA Abruzzo        | X       |                     |                         |       |
| ISPRA               | X       | X (Micromeritics)   | X (FKV)                 |       |

**Tabella 3.** Questionario analisi granulometriche. Serie certificata setacci.

| Agenzia             | ASTM | UNI | ISO | Altro |
|---------------------|------|-----|-----|-------|
| ARPA Calabria       | X    |     |     |       |
| ARPA Campania       |      |     | X   |       |
| ARPA Emilia Romagna | X    |     |     |       |
| ARPA Lazio          | X    |     |     |       |
| ARPA Liguria        |      | X   |     |       |
| ARPA Marche         | X    |     |     |       |
| ARPA Puglia         | X    |     |     |       |
| ARPA Sardegna       | X    |     |     |       |
| ARPA Sicilia        | X    |     |     |       |
| ARPA Toscana        |      |     |     | X     |
| ARPA Veneto         |      |     | X   |       |
| ARTA Abruzzo        |      |     | X   |       |
| ISPRA               | X    |     |     |       |

Soltanto ARPAE, ARPA Marche e ARPA Sardegna analizzano anche la frazione fine ( $< 63 \mu\text{m}$ ); le prime due mediante sedigrafo a raggi X e la terza mediante granulometro laser (Tabella 1, Tabella 2). Anche ISPRA analizza entrambe le frazioni granulometriche mediante sedigrafo a raggi X (Micromeritics) o granulometro laser (FKV). Le uniche Agenzie che, a quanto risulta, non eseguono analisi granulometriche sono ARPA Friuli Venezia Giulia, che solitamente affida le analisi granulometriche all'Università di Trieste, ARPA Basilicata e ARPA Molise.

Relativamente alla fase di pretrattamento del campione, la quasi totalità delle agenzie utilizza la miscela di acqua ossigenata con acqua naturale/distillata ad eccezione di ARPA Calabria, ARPA Puglia e ARPA Sardegna. Solo ISPRA e ARPA Puglia prevedono l'utilizzo di ultrasuoni nella fase di disaggregamento dei singoli granuli componenti il sedimento (Tabella 4).

**Tabella 4.** Questionario analisi granulometriche. Procedure di pretrattamento.

| Agenzia             | Acqua naturale | Acqua ossigenata | Acqua ossigenata + acqua naturale/distillata | Ultrasuoni | Altro |
|---------------------|----------------|------------------|----------------------------------------------|------------|-------|
| ARPA Calabria       |                |                  |                                              |            | X     |
| ARPA Campania       |                |                  | X                                            |            |       |
| ARPA Emilia Romagna |                |                  | X                                            |            |       |
| ARPA Lazio          |                |                  | X                                            |            |       |
| ARPA Liguria        |                |                  | X                                            |            |       |
| ARPA Marche         |                |                  | X                                            |            |       |
| ARPA Puglia         |                |                  |                                              | X          | X*    |
| ARPA Sardegna       |                |                  |                                              |            | X**   |
| ARPA Sicilia        |                |                  | X                                            |            |       |
| ARPA Toscana        |                | X                |                                              |            |       |
| ARPA Veneto         | X              |                  |                                              |            |       |
| ARTA Abruzzo        |                |                  | X                                            |            |       |
| ISPRA               |                |                  | X                                            | X          |       |

\* sedimenti a secco, pretrattati in stufa

\*\* acqua distillata (con eventuale aggiunta di acqua ossigenata in presenza di materiale organico)

Infine, la fase di elaborazione dei dati per la realizzazione della curva granulometrica e il successivo calcolo dei parametri statistici viene eseguita da circa la metà delle Agenzie (Tabella 5). La maggior parte di queste si avvale di un semplice foglio excel; solo poche utilizzano un software dedicato (ISPRA, ARPA Sardegna e ARPA Veneto).

**Tabella 5.** Questionario analisi granulometriche. Utilizzo software e calcolo parametri statistici.

| Agenzia             | Utilizzo software         |    | Calcolo parametri statistici |    |
|---------------------|---------------------------|----|------------------------------|----|
|                     | SI                        | NO | SI                           | NO |
| ARPA Calabria       | X (excel)                 |    | X                            |    |
| ARPA Campania       |                           | X  |                              | X  |
| ARPA Emilia Romagna | X (Micromeritics + excel) |    | X                            |    |
| ARPA Lazio          |                           | X  |                              | X  |
| ARPA Liguria        |                           | X  |                              | X  |
| ARPA Marche         | X (excel)                 |    | X                            |    |
| ARPA Puglia         | X (excel)                 |    |                              | X  |
| ARPA Sardegna       | X (Malvern)               |    | X                            |    |
| ARPA Sicilia        |                           | X  |                              | X  |
| ARPA Toscana        |                           | X  |                              | X  |
| ARPA Veneto         | X (excel)                 |    | X (su richiesta)             |    |
| ARTA Abruzzo        | X (excel)                 |    |                              | X  |
| ISPRA               | X (specifico)             |    | X                            |    |

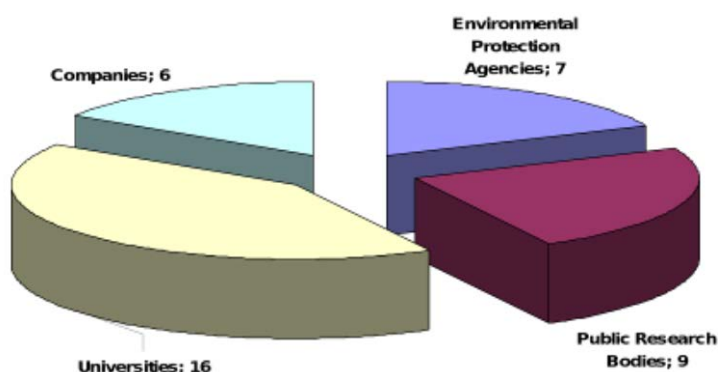
## 6. CIRCUITO DI INTERCALIBRAZIONE IEGAS

Il problema del confronto tra analisi granulometriche basate su tecniche e principi fisici diversi è stato discusso da diversi Autori, ma poche sono state le prove d'intercalibrazione finalizzate a dimostrarne la riproducibilità e relativa validazione.

Per questo motivo è stato organizzato dall'Università Ca' Foscari di Venezia e l'Istituto di Ricerca Gruppo CSA, in collaborazione con CNR ISMAR, ARPAE, CNR Oristano e ISPRA, un esercizio d'intercalibrazione che ha coinvolto laboratori nazionali e internazionali, denominato IEGAS (*1<sup>st</sup> Intercalibration Exercise for Grain size Analyses in Sediments*) e i cui risultati sono riportati in Allegato alla presente Linea Guida. Tale esercizio è finalizzato a:

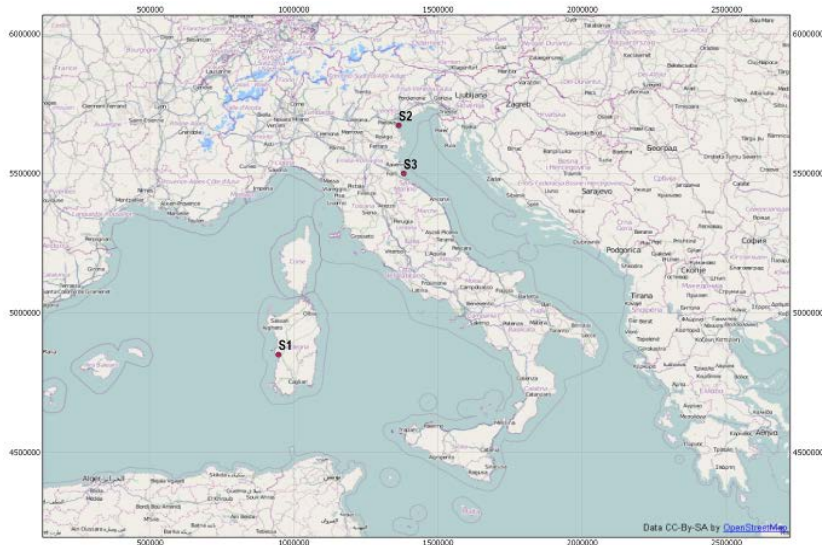
- coinvolgere laboratori di analisi con estrazione diversa (enti di ricerca, università, agenzie pubbliche, laboratori privati) per creare una rete internazionale;
- analizzare campioni di sedimento di origine diversa (marina, lagunare, fluviale) e di diverse caratteristiche granulometriche e mineralogiche;
- confrontare i dati granulometrici ottenuti dai singoli laboratori con strumenti e metodi analitici diversi.

Al circuito di intercalibrazione hanno partecipato 38 laboratori provenienti da tutto il mondo, 25 dei quali di nazionalità italiana, 4 provenienti dalla Croazia, 1 dalla Francia, 4 dal Regno Unito, 1 dal Portogallo, 1 dai Paesi Bassi e 2 dal Giappone. Di questi, il 42% sono laboratori universitari, il 23% enti di ricerca pubblica, il 18% agenzie di protezione ambientale e il 15% società private (Figura 10).



**Figura 10.** Tipologia dei laboratori che hanno partecipato al circuito IEGAS

Il circuito di intercalibrazione ha previsto analisi di sedimenti provenienti da diverse aree marine italiane (Figura 11) con caratteristiche mineralogiche e tessiture differenti (S1 quarzoso-feldspatica; S2 carbonatica; S3 allumino-silicatica). L'analisi è consistita di due esercizi descritti di seguito.



**Figura 11.** Aree marine di prelievo dei campioni utilizzati per l'intercalibrazione.

---

I campioni sono stati pretrattati con acqua ossigenata e acqua distillata per la rimozione della materia organica e successivamente omogeneizzati e suddivisi in aliquote da destinare ai diversi laboratori.

In questo capitolo è riportata una breve sintesi delle attività svolte durante il circuito di intercalibrazione e dei risultati raggiunti (Allegato 1), da utilizzare come base di lavoro per la definizione di linee guida per uno svolgimento corretto delle analisi granulometriche in sedimenti marini, indipendentemente dalla strumentazione utilizzata e di un relativo affidabile risultato analitico.

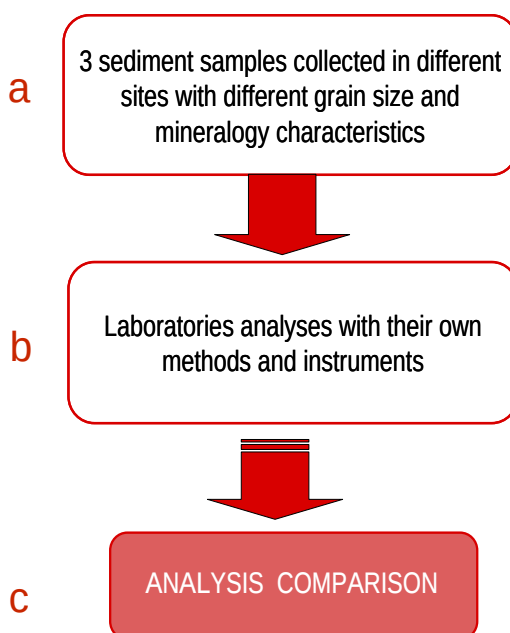
## 6.1 Gli esercizi di intercalibrazione

Il circuito di intercalibrazione ha previsto due esercizi: il primo riguarda l'esecuzione dell'analisi granulometrica, ciascuno con la propria metodica e strumentazione analitica; il secondo, invece, è entrato nel dettaglio delle singole classi granulometriche. Non tutti i partecipanti all'intercalibrazione hanno eseguito entrambi gli esercizi.

### Esercizio 1

L'esercizio ha previsto la semplice analisi granulometrica secondo le metodiche e con gli strumenti in possesso di ciascun laboratorio (Figura 12). Gli strumenti utilizzati per questo esercizio sono stati:

- Setacci di marche diverse (Giuliani, ASTM, Endecotts, Shaker Analysette 3, Retsch AS 200)
- Sedigrafo (Sedigraph mod. 5100 e 5120)
- Picnometro
- Granulometro laser (mod. Helos, TDF Midel)
- Coulter LS (mod. 230 e 13320)
- Malvern Mastersizer (mod. 1000 e 2000 S, Micro)
- Spettrometro (Mod. Helos/kf)
- Micromeritics Digisizer
- LISST 100X
- Galai CIS-1
- Coulter Counter.



**Figura 12.** Schema di lavoro dell'Esercizio 1.

## Esercizio 2

Questo esercizio è stato più complesso e ha richiesto la suddivisione dei campioni in aliquote a granulometria diversa, alcune delle quali analizzate in parte dopo trattamento a ultrasuoni (Figura 13). A questo esercizio hanno partecipato prevalentemente Enti di ricerca e Università.

In questo esercizio sono stati utilizzati i seguenti strumenti:

- Sedigrafo (Sedigraph mod. 5100 e 5120)
- Coulter LS (mod. 230 e 13320)
- Granulometro laser (mod. Helos, TDF Midel)
- Malvern Mastersizer (mod. 1000 e 2000 S, Micro)
- Spettrometro (mod. Helos/kf)
- Galai CIS-1
- Coulter Counter.

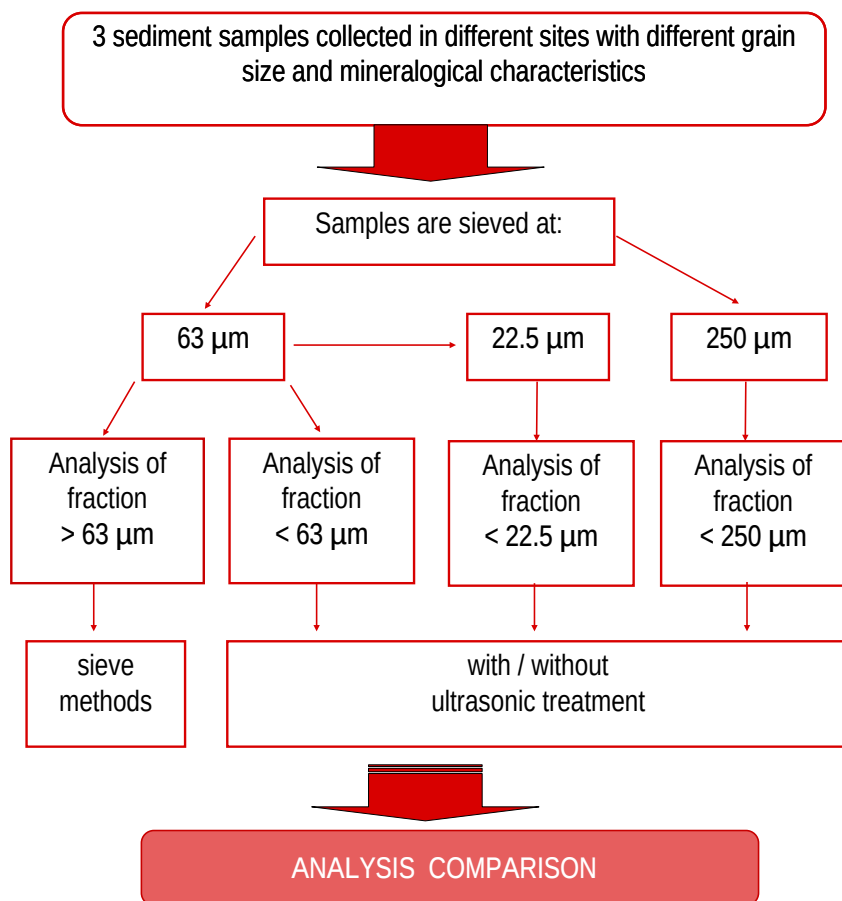


Figura 13. Schema di lavoro dell'Esercizio 2.

## 6.2 I risultati del circuito d'intercalibrazione

I risultati prodotti dai diversi laboratori sono stati elaborati statisticamente mediante applicazione dello *z-score*. Lo *z-score* rappresenta la differenza tra i valori ricavati da ciascun laboratorio e i valori di riferimento stimati considerando le mediane dei dati di tutti i laboratori, normalizzati attraverso variabili statistiche. La *performance* di ogni laboratorio è stata considerata accettabile quando il valore assoluto di questa differenza risultava minore o uguale a 2. Se il valore era compreso tra 2 e 3 la *performance* risultava dubbia, insoddisfacente se maggiore di 3.

Per quanto riguarda il risultato dell'Esercizio 1, l'84% dei laboratori ha ottenuto risultati soddisfacenti, il 4% discutibili e il 12% insoddisfacenti.

L'Esercizio 2, ha prodotto per l'86% risultati soddisfacenti, per il 9% risultati discutibili e solo per il 5% risultati insoddisfacenti.

L'esito principale dell'intercalibrazione è stato la conferma dell'influenza del pretrattamento e della metodologia di analisi utilizzata.

Dall'Esercizio 1 è emerso che non vi sono effetti significativi derivanti dall'uso di ultrasuoni e disperdente per entrambe le frazioni analizzate ( $> 63 \mu\text{m}$  e  $< 63 \mu\text{m}$ ); mentre per la frazione fine questi fattori possono avere un effetto unitamente alla tipologia di campione e al metodo di analisi utilizzato.

Considerando le medie c'è una progressiva riduzione dei valori di pelite ( $< 63 \mu\text{m}$ ) dalle determinazioni eseguite con strumentazione laser rispetto a quelle eseguite con strumentazione a sedimentazione e gravità; questa tendenza è meno evidente utilizzando le mediane (Tabella 6). Da questo si può dedurre che strumenti che utilizzano il principio di gravità tendono a sottostimare il contenuto argilloso.

**Tabella 6.** Valori di media e mediana della percentuale di pelite misurata con i tre principali metodi utilizzati durante l'Esercizio 1.

| Pelite (%)            | n.<br>laboratori | S 1   |         | S 2   |         | S 3   |         |
|-----------------------|------------------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|
|                       |                  | media | mediana | media | mediana | media | mediana |
| <b>Laser</b>          | 12-13            | 19.7  | 15.3    | 77.7  | 77.5    | 58.9  | 58.7    |
| <b>Sedimentazione</b> | 10               | 12.4  | 13.7    | 69.3  | 75.5    | 50.2  | 54.2    |
| <b>Gravità</b>        | 4                | 7.8   | 7.7     | 56.8  | 58.4    | 43.2  | 47.4    |
| <b>Tutti</b>          | 27               | 15.1  | 13.5    | 71.5  | 76.8    | 53.3  | 54.4    |

I risultati dell'Esercizio 2 hanno evidenziato differenze maggiori per la frazione  $< 4 \mu\text{m}$  quando analizzata dopo trattamento con ultrasuoni. Le maggiori differenze si osservano nel caso di analisi con strumenti a sedimentazione e, in particolare, per le frazioni  $< 8$  e  $< 4 \mu\text{m}$  (Tabella 7).

**Tabella 7.** Medie dei risultati (%) ottenuti con i due principali metodi utilizzati nell'Esercizio 2.

|            |                       | n.<br>laboratori | UT* | $<22.5 \mu\text{m}$ | $<16 \mu\text{m}$ | $<8 \mu\text{m}$ | $<4 \mu\text{m}$ |
|------------|-----------------------|------------------|-----|---------------------|-------------------|------------------|------------------|
| <b>S 1</b> | <b>Laser</b>          | 4-6              | SI  | 5.7                 | 4.4               | 2.7              | 1.6              |
|            |                       |                  | NO  | 5.2                 | 4.1               | 2.5              | 1.5              |
|            | <b>Sedimentazione</b> | 5-6              | SI  | 6.7                 | 5.7               | 4.3              | 3.6              |
|            |                       |                  | NO  | 6.1                 | 4.7               | 2.6              | 1.6              |
| <b>S 2</b> | <b>Laser</b>          | 4-6              | SI  | 47.0                | 40.1              | 27.8             | 17.9             |
|            |                       |                  | NO  | 48.0                | 41.0              | 28.2             | 18.0             |
|            | <b>Sedimentazione</b> | 5-6              | SI  | 50.6                | 45.5              | 34.6             | 25.6             |
|            |                       |                  | NO  | 50.0                | 44.5              | 33.7             | 24.5             |
| <b>S 3</b> | <b>Laser</b>          | 4-6              | SI  | 31.2                | 26.5              | 18.8             | 12.2             |
|            |                       |                  | NO  | 31.5                | 26.7              | 18.8             | 12.2             |
|            | <b>Sedimentazione</b> | 5-6              | SI  | 29.3                | 25.9              | 19.9             | 15.4             |
|            |                       |                  | NO  | 29.0                | 25.3              | 18.5             | 13.8             |

\* trattamento con ultrasuoni

I risultati di questi esercizi hanno evidenziato la necessità di approfondire alcuni aspetti relativi a: composizione del sedimento (mineralogia), procedure analitiche quali setacciatura, pretrattamento del campione (uso di  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), tipologia di disperdente e durata di trattamento con ultrasuoni.



---

## 7. PROCEDURA METODOLOGICA PER L'ANALISI GRANULOMETRICA

### 7.1 Pretrattamento del campione

Per l'analisi granulometrica di sedimenti marini è generalmente sufficiente un quantitativo di campione tal quale pari a 50/100 g, a seconda della sua granulometria.

Prima di procedere con l'analisi, è necessario eseguire un trattamento del sedimento per la rimozione di sostanza organica e sali, la cui presenza potrebbe provocare flocculazione delle particelle più fini, alterando di conseguenza la risposta analitica in termini di caratteristiche dimensionali delle particelle. Questo trattamento può essere eseguito con soluzione di perossido di idrogeno (30% w/v - 100 vol) e acqua distillata in proporzione 1:4 per 24/48 ore a temperatura ambiente. In considerazione della reazione che si sviluppa in questa fase, e in particolar modo nel caso di sedimenti contaminati, si consiglia di eseguire questa operazione sotto cappa utilizzando un contenitore di dimensioni idonee ad evitare fuoriscita di materiale, di solito le particelle più fini del sedimento.

Nel caso di sedimenti molto fini, che tendono ad aggregare più facilmente le singole particelle, o di sedimenti particolarmente ricchi in materiale antropico, può essere necessario ripetere questo trattamento più volte fino all'ottenimento di un campione idoneo all'analisi.

Al termine di ogni fase di trattamento e del successivo lavaggio in acqua naturale, è necessario far decantare completamente il sedimento immerso nella soluzione prima di procedere alla rimozione di quest'ultima tramite aspirazione, assicurandosi di non rimuovere parte del sedimento.

La stessa fase di lavaggio può essere ripetuta più volte, se necessario.

### 7.2 Analisi del campione

#### 7.2.1 Separazione a 63 $\mu\text{m}$

Al termine del pretrattamento e prima dell'analisi vera e propria, il campione deve essere suddiviso in due aliquote mediante separazione a umido con setaccio di apertura della maglia a 63  $\mu\text{m}$ ; la frazione grossolana rimarrà trattenuta dal setaccio mentre quella fine confluirà, insieme all'acqua utilizzata per la separazione, in un contenitore. Questa dovrà poi essere privata dell'acqua mediante carta da filtro di dimensioni idonee a raccogliere il quantitativo di sedimento. La carta da filtro, preventivamente pesata, deve essere in cellulosa resistente, a filtrazione media.

Al termine della separazione, la frazione grossolana, privata dell'acqua in eccesso avendo cura di non perdere parte del sedimento, deve essere essiccata in stufa a 40°C e quindi pesata; la frazione raccolta sulla carta da filtro, anch'essa essiccata in stufa a 40°C, dovrà essere in seguito pesata. Dal peso totale dovrà essere sottratto il peso della carta da filtro ottenendo così il peso netto della frazione fine.

#### 7.2.2 Analisi frazione grossolana (> 63 $\mu\text{m}$ )

L'analisi della frazione > 63  $\mu\text{m}$  viene eseguita generalmente tramite setacciatore meccanico a vibrazione/basculamento, con pila di setacci aventi maglie di dimensioni variabili da -1 a +4  $\phi$  ( $\phi = -\log_2$  del diametro dei granuli espresso in mm; Krumbein, 1934) e intervalli di 0.5  $\phi$ . Con questo intervallo si riescono ad analizzare con adeguato dettaglio le sabbie e le ghiaie. Alla base e al top della pila di setacci si trovano, rispettivamente, un contenitore di raccolta e un coperchio al fine di evitare perdita di campione durante la setacciatura.

I setacci sono generalmente in acciaio inossidabile, con il fondo costituito da una serie di fili metallici calibrati a formare delle maglie quadrate di larghezza controllata. La forma e le luci dei setacci sono stabilite da normative nazionali o internazionali (cfr par. 4.3). È periodicamente necessario prevedere un lavaggio in vasca a ultrasuoni per rimuovere eventuali granuli rimasti all'interno delle maglie.

Questa frazione può anche essere analizzata con strumentazione diversa (cfr. cap. 4).

Questa fase prevede la setacciatura della frazione grossolana del sedimento attraverso una pila di setacci a diametro decrescente delle maglie per un tempo di circa 15' - 20', al termine del quale si dovrà procedere alla pesata del trattenuto di ciascun setaccio con bilancia analitica di adeguata precisione (almeno due decimali). In questa fase è importante rimuovere accuratamente tutti i granuli contenuti nel setaccio per garantire una corretta quantificazione delle singole pesate. I dati così ottenuti verranno poi integrati con i risultati dell'analisi della frazione fine.

Nel caso di quantitativi di frazione grossolana inferiori al 5% del peso totale del campione secco, tale analisi non viene eseguita.

### 7.2.3 Analisi frazione fine ( $< 63 \mu\text{m}$ )

Gli strumenti generalmente utilizzati per l'analisi della frazione fine sono il granulometro laser, il sedigrafo a raggi X e il Coulter counter (cfr. cap. 4), che lavorano tutti sul campione in dispersione.

Prima di procedere all'analisi della frazione fine ( $< 63 \mu\text{m}$ ), è necessario quartare il campione al fine di ottenere un'aliquota rappresentativa del campione stesso. Questo è necessario in quanto, per la maggior parte della strumentazione utilizzata, sono richiesti quantitativi molto piccoli. La fase di quartatura può essere eseguita a secco o umido; in quest'ultimo caso con strumentazione specifica. Nel caso invece di quartatura a secco questa deve essere eseguita manualmente attraverso successive suddivisioni del campione fino al raggiungimento del quantitativo richiesto.

L'aliquota da analizzare deve essere preventivamente messa in una soluzione di acqua ed esametafosfato di sodio ( $0.5 \text{ g l}^{-1}$ ) e preferibilmente sottoposta a trattamento con ultrasuoni per un breve intervallo di tempo (solitamente 1') per favorire la disaggregazione delle particelle, evitando al tempo stesso la distruzione dei singoli granuli (Pye & Blott, 2004).

Il tempo di analisi della frazione fine dipende dal tipo di strumento utilizzato e, in alcuni casi, dalle caratteristiche tessiturali del sedimento. Ad esempio, nel caso di utilizzo del sedigrafo a raggi X il tempo medio di analisi è di circa 25' mentre, con il granulometro laser, la medesima analisi viene condotta in circa 1'.

I risultati di questa fase analitica sono generalmente raccolti e gestiti direttamente dal software dello strumento utilizzato. Questi dovranno essere integrati con quelli raccolti manualmente nella fase di setacciatura per ottenere il dato completo per le successive elaborazioni e classificazioni.

Nel caso di quantitativi di frazione fine inferiori al 5% del peso totale del campione secco, tale analisi non viene eseguita.

## 7.3 Curve granulometriche

Tra le rappresentazioni più comuni utilizzate per la descrizione delle caratteristiche granulometriche di un sedimento marino sono da citare l'istogramma, curva di frequenza semplice e quella di frequenza cumulata. Nell'istogramma ogni classe dimensionale viene espressa in percentuale e la curva di frequenza semplice è derivata dal precedente, per interpolazione (Figura 14).

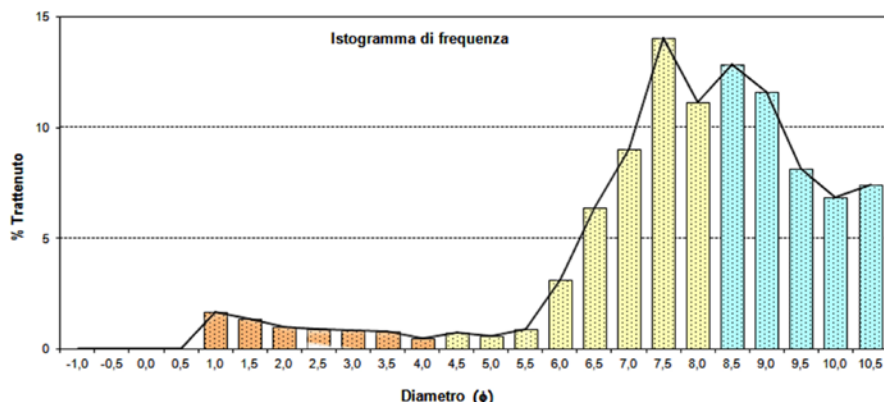


Figura 14. Esempio di istogramma e relativa curva di frequenza semplice.

Nella curva di frequenza cumulata ogni classe è data dalla somma di quella classe con tutte quelle precedenti in modo che la percentuale dell'ultima classe (la più fine) risulti pari al 100%. Sull'asse delle ascisse si riporta il diametro delle particelle espresso in scala logaritmica, sulle ordinate la percentuale di ciascuna classe su scala aritmetica (Figura 15). Dalla curva di frequenza cumulata si ricavano i percentili, ossia la dimensione granulometrica corrispondente a una certa percentuale (ad esempio,  $\phi_{16}$  è la dimensione corrispondente al 16% della distribuzione cumulata).

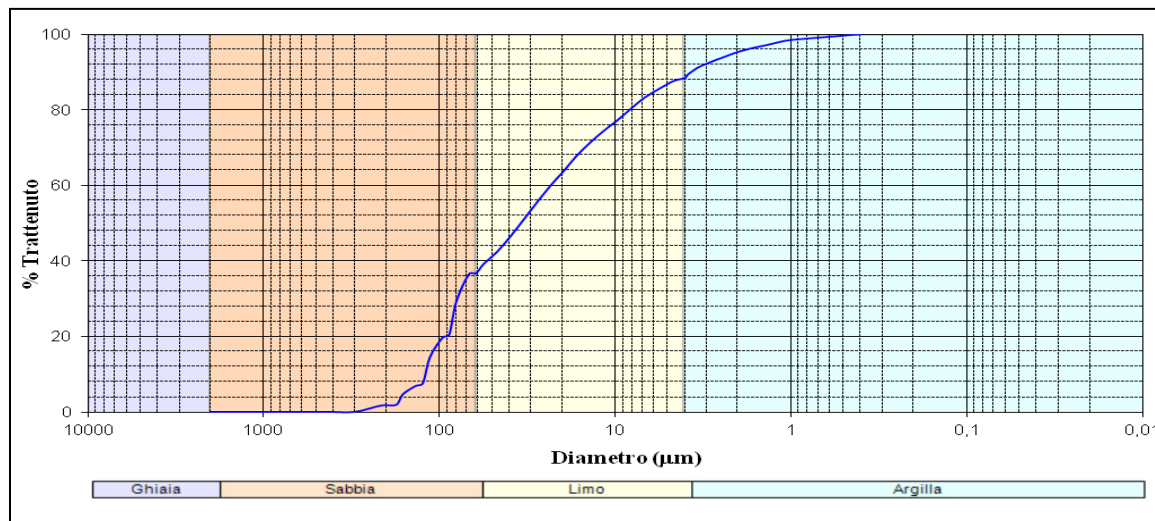


Figura 15. Esempio di curva di frequenza cumulata.

## 7.4 Calcolo dei parametri statistici

I dati granulometrici possono essere utilizzati per il calcolo dei parametri statistici; questi forniscono informazioni sulle condizioni idrodinamiche degli ambienti sedimentari, in funzione anche delle caratteristiche originarie dei sedimenti apportati a mare.

I principali parametri statistici considerati da Folk & Ward (1957) sono: Media, Moda, Mediana, Coefficiente di cernita, Appuntimento e Asimmetria.

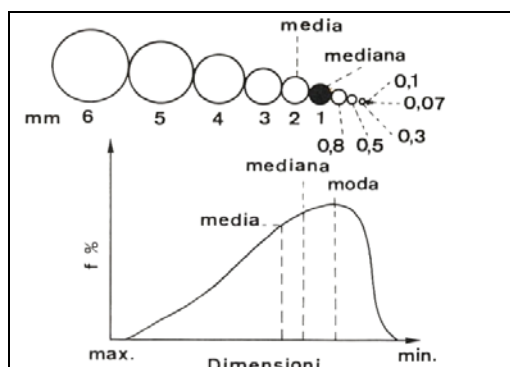
La **Media** (*Mean Size Mz*) rappresenta il valore medio della dimensione dei granuli (media aritmetica) nella parte centrale, più abbondante, della curva di frequenza semplice (Figura 14). Questo parametro, che tiene dunque conto del peso dei granuli, è determinato mediante la formula:

$$Mz = \frac{(\phi_{16} + \phi_{50} + \phi_{84})}{3}$$

La **Moda** (*Mode M*) è la classe dimensionale più rappresentata nel campione, cioè il massimo della frequenza. Oltre alla moda principale possono esservi una o più mode secondarie.

La **Mediana** (*Median Md*) o 50° percentile ( $\phi_{50}$ ) è la dimensione granulometrica corrispondente al 50% dell'intera popolazione ovvero il punto che separa geometricamente a metà la distribuzione dei granuli. Anche questo parametro è calcolato direttamente sulla curva di frequenza cumulata.

Media, Moda e Mediana sono parametri utili per la definizione dell'energia cui questi sedimenti sono stati sottoposti durante o prima della deposizione. In generale, sedimenti più grossolani indicano maggiore energia di quelle più fini (Figura 16).



**Figura 16.** Distinzione tra media, moda e mediana su una curva di frequenza semplice asimmetrica (da Ricci Lucchi, 1980).

Il **Coefficiente di cernita**  $\sigma$ , misura il classamento del sedimento, ovvero l'ampiezza della distribuzione granulometrica (grado di dispersione o variabilità dei singoli granuli dalla dimensione media). È un parametro molto importante poiché indica il grado di elaborazione a cui è stato sottoposto il sedimento, ovvero la capacità selettiva del mezzo di trasporto e dell'ambiente di deposizione.

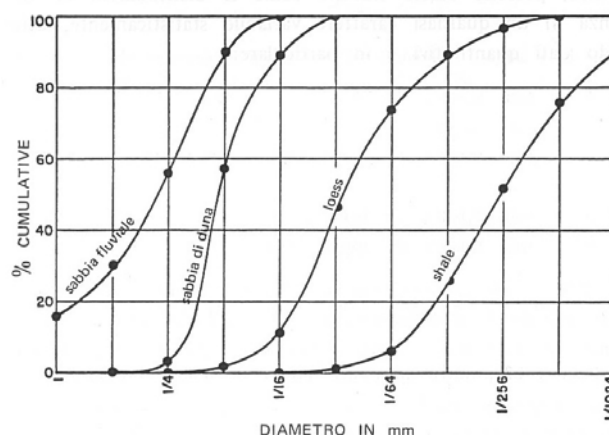
Il coefficiente di cernita  $\sigma$  può essere ricavato mediante la formula:

$$\sigma = \frac{(\phi_{84} - \phi_{16})}{4} + \frac{(\phi_{95} - \phi_5)}{6.6}$$

Sulla base del valore ottenuto il sedimento può definirsi:

|                            |                        |
|----------------------------|------------------------|
| Molto ben classato         | $\sigma < 0.35$        |
| Ben classato               | $0.35 < \sigma < 0.50$ |
| Moderatamente classato     | $0.50 < \sigma < 1.00$ |
| Poco classato              | $1.00 < \sigma < 2.00$ |
| Molto poco classato        | $2.00 < \sigma < 4.00$ |
| Estremamente poco classato | $\sigma > 4.00$        |

Sedimenti ben classati sono costituiti da poche classi granulometriche, distribuite attorno alla moda; quelli scarsamente selezionati (cattiva classazione) mostrano invece granulometrie distribuite in un ampio campo dimensionale (Figura 17).



**Figura 17.** Esempi di curve cumulate di sedimenti con classamento diverso (da Ricci Lucchi, 1980). La distribuzione granulometrica di un sedimento dipende dal materiale sorgente.

Il **Coefficiente di appuntimento** (*Kurtosis KG*) misura il grado di appuntimento della curva di frequenza semplice e mette a confronto il classamento agli estremi della distribuzione granulometrica con quello della parte centrale. In altre parole, rileva la concentrazione o dispersione dei dati attorno al valore centrale della curva, fornendo un'idea del grado di cernita del sedimento rispetto alla classe più rappresentata (moda). Il Kurtosis può essere ricavato utilizzando la formula:

$$KG = \frac{\phi_{95} - \phi_5}{2.44 (\phi_{75} - \phi_{25})}$$

Infine, il **Coefficiente di asimmetria** (*Skewness Sk*) esprime l'asimmetria di una distribuzione granulometrica, cioè lo spostamento del valore della media rispetto a quello della mediana. Curve asimmetriche suggeriscono un eccesso di frazioni fini o grossolane. Lo Skewness si ricava dalla seguente formula la formula:

$$Sk = \frac{(\phi_{16} + \phi_{84} - 2\phi_{50})}{2(\phi_{84} - \phi_{16})} + \frac{(\phi_5 + \phi_{95} - 2\phi_{50})}{2(\phi_{95} - \phi_5)}$$

Nel caso di curve simmetriche i parametri  $M_z$ ,  $M$  e  $M_d$  coincideranno; se  $M_d$  e  $M_z$  sono posizionati a sinistra di  $M$  nella curva di frequenza semplice si avrà una asimmetria negativa, mentre l'asimmetria sarà positiva nel caso in cui i suddetti parametri siano sul lato destro della curva rispetto a  $M$ .

## 7.5 Classificazione del sedimento

I dati ricavati dall'analisi granulometrica sono utilizzati per quantificare le singole frazioni che costituiscono il sedimento (Tabella 8).

**Tabella 8.** Limiti dimensionali delle classi granulometriche.

| Limite superiore | Classe granulometrica | Limite inferiore |
|------------------|-----------------------|------------------|
|                  | <b>Ghiaia</b>         | > 2 mm           |
| 2 mm >           | <b>Sabbia</b>         | > 63 $\mu$ m     |
| 63 $\mu$ m >     | <b>Limo</b>           | > 4 $\mu$ m      |
| 4 $\mu$ m >      | <b>Argilla</b>        |                  |

La suddivisione di queste frazioni deriva da Wentworth (1922) ed è basata sui limiti dimensionali definiti da Udden nel 1898 (Figura 18).

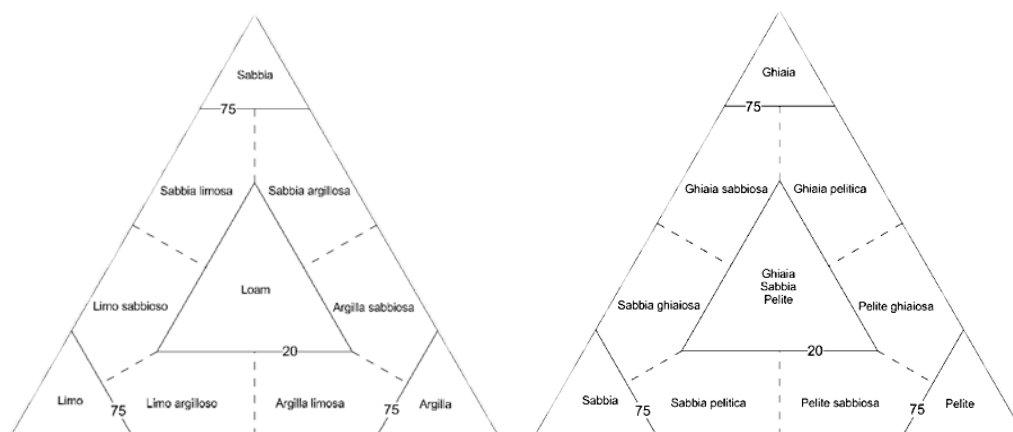
| Millimeters (mm) | Micrometers ( $\mu$ m) | Phi ( $\phi$ ) | Wentworth size class | Rock type                |
|------------------|------------------------|----------------|----------------------|--------------------------|
| 4096             |                        | -12.0          | Boulder              | Conglomerate/<br>Breccia |
| 256              |                        | -8.0           | Cobble               |                          |
| 64               |                        | -6.0           | Pebble               |                          |
| 4                |                        | -2.0           | Granule              |                          |
| 2.00             |                        | -1.0           | Very coarse sand     |                          |
| 1.00             |                        | 0.0            | Coarse sand          | Sandstone                |
| 1/2              | 0.50                   | 1.0            | Medium sand          |                          |
| 1/4              | 0.25                   | 2.0            | Fine sand            |                          |
| 1/8              | 0.125                  | 3.0            | Very fine sand       |                          |
| 1/16             | 0.0625                 | 4.0            | Coarse silt          |                          |
| 1/32             | 0.031                  | 5.0            | Medium silt          | Siltstone                |
| 1/64             | 0.0156                 | 6.0            | Fine silt            |                          |
| 1/128            | 0.0078                 | 7.0            | Very fine silt       |                          |
| 1/256            | 0.0039                 | 8.0            | Clay                 | Claystone                |
| 0.00006          | 0.06                   | 14.0           |                      |                          |

**Figura 18.** Scala di Udden-Wentworth.

Esistono classificazioni diverse per identificare la tipologia di sedimento analizzato; la scelta generalmente dipende dalle finalità dell'indagine, dagli ambienti investigati o dalla necessità di eventuali confronti con dati pregressi.

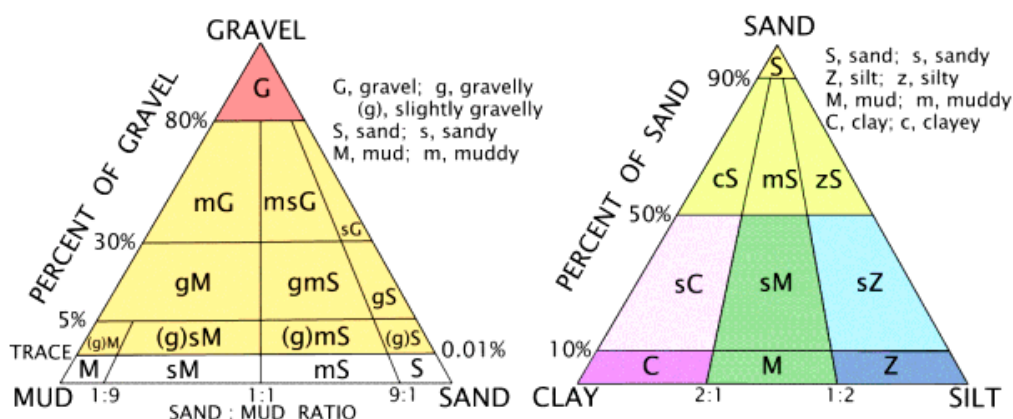
Le classificazioni comunemente utilizzate sono quelle di Shepard (1954), Folk (1954) e Nota (1958).

Shepard utilizza un diagramma di tipo ternario costituito da un triangolo equilatero ai cui vertici si trovano generalmente le principali frazioni granulometriche sabbia, limo e argilla. In funzione delle diverse quantità presenti il sedimento verrà classificato in una del 10 classi previste (Figura 19). Nel caso in cui il sedimento da classificare contenga anche una percentuale inferiore al 20% di ghiaia, questa può essere considerata come parte della frazione sabbiosa; al contrario, se presente con percentuale superiore, il diagramma di Shepard deve necessariamente essere modificato, considerando come frazioni di riferimento del diagramma la ghiaia, la sabbia e la pelite, quest'ultima come somma di limo e argilla.



**Figura 19.** Diagramma ternario della classificazione di Shepard: standard (a sinistra), modificata (a destra).

Anche la classificazione di Folk (1954) utilizza un analogo diagramma ternario con le stesse classi granulometriche considerate da Shepard, ma criteri di suddivisione delle classi diverso (Figura 20). Anche in questo caso c'è la possibilità di modificare il diagramma in funzione della presenza o meno della frazione ghiaiosa.



**Figura 20.** Classificazioni di Folk (<https://pubs.usgs.gov/of/2006/1195/html/docs/nomenclature.htm>).

La classificazione di Nota utilizza invece un criterio binario basato sul rapporto sabbia/pelite. Viene utilizzata soprattutto quando non è possibile eseguire l'analisi della frazione fine, sia per mancanza di strumentazione idonea, che per mancanza di quantitativi sufficienti per le analisi (Figura 21).



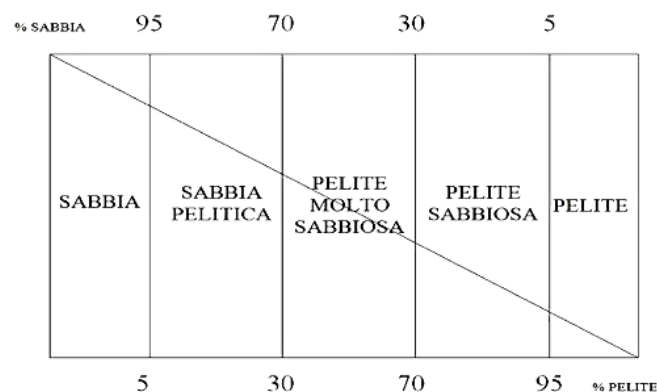


Figura 21. Diagramma della classificazione secondo Nota.

## 7.6 Rappresentazione dei dati

È importante che tutti i dati relativi all'analisi granulometrica del campione (classi principali, parametri statistici, classificazione del sedimento, istogramma o curva di frequenza semplice, curva cumulata, eventuali osservazioni macroscopiche e/o al microscopio) siano raccolti in una scheda riepilogativa (Figura 22) che contenga anche elementi identificativi del campione quali il codice, oltre a area, coordinate geografiche, profondità di prelievo e livello di prelievo.

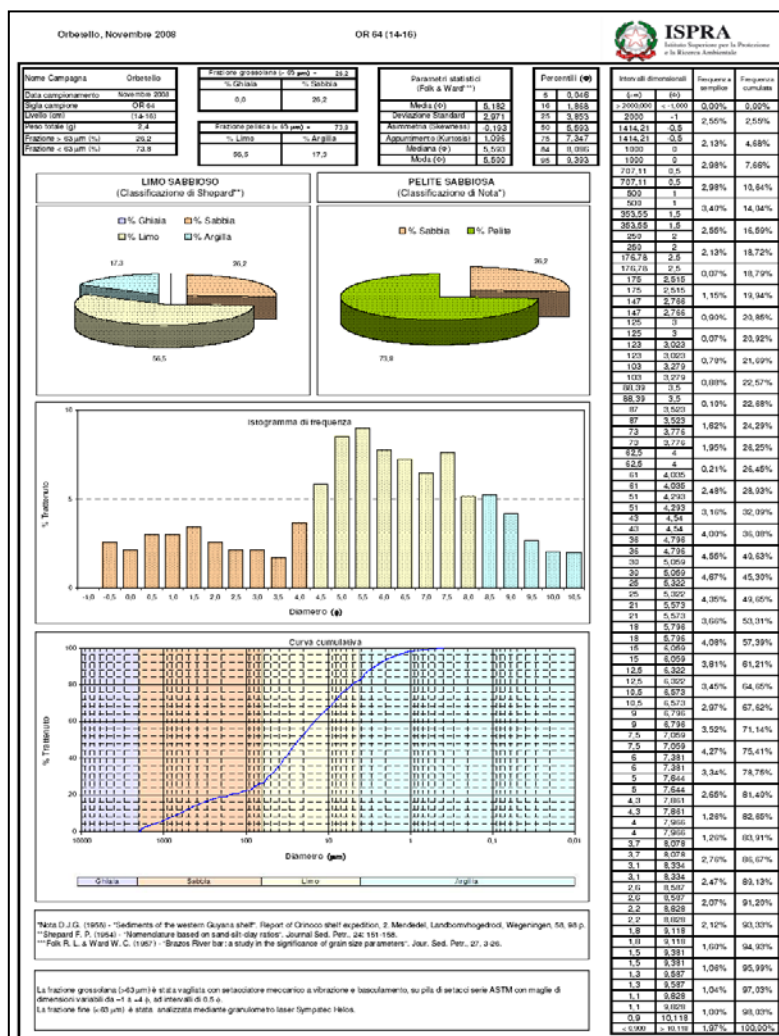


Figura 22. Esempio di scheda riepilogativa.

---

## 8. INDAGINI A SUPPORTO DEL DATO GRANULOMETRICO

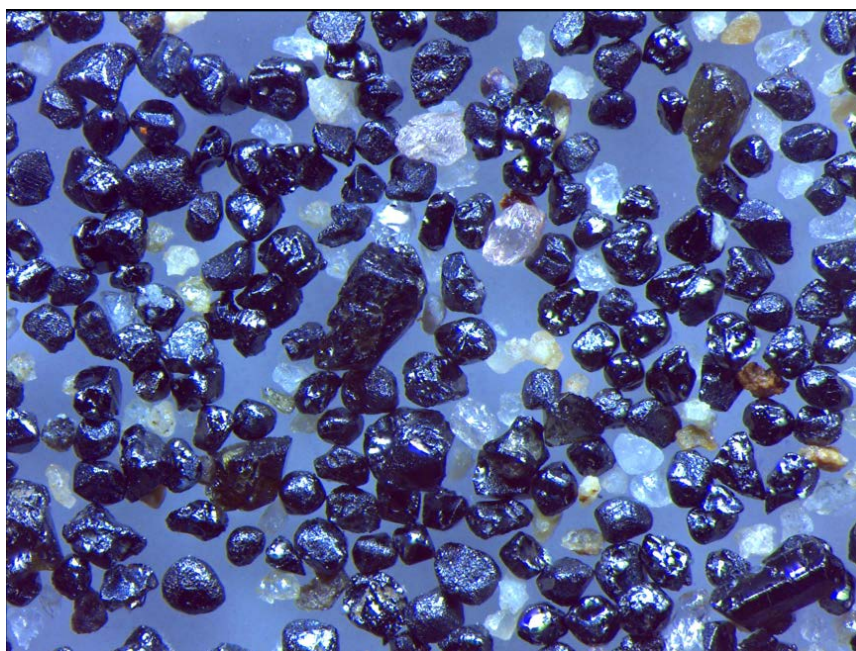
### 8.1 Analisi mineralogiche qualitative

L'analisi microscopica del sedimento costituisce un aspetto integrativo dell'analisi granulometrica; ha particolare importanza per la conoscenza delle caratteristiche dei sedimenti e, quindi, delle condizioni sedimentologiche e ambientali dell'area di studio. Infatti, la composizione dei sedimenti marini riflette generalmente quella delle rocce madri da cui derivano per erosione ed è, quindi, strettamente legata alle litologie dei bacini idrografici di provenienza. Ne consegue un'ampia variabilità sia composizionale, sia tessiturale. Lo studio composizionale, unitamente a quello granulometrico, è estremamente utile per ricostruire la dinamica sedimentaria in quanto consente di individuare le principali fonti di alimentazione dei sedimenti, nonché il verso e l'estensione del *drift* costiero (Castiglione *et al.*, 2007). I minerali pesanti che si rinvenivano nei sedimenti, in particolare, possono essere utilizzati come traccianti naturali della deriva litoranea (Anselmi *et al.*, 1976; Ferretti *et al.*, 1989).

L'analisi mineralogica dei sedimenti fornisce, inoltre, indicazioni utili sull'eventuale arricchimento geochimico di alcuni elementi e sull'eventuale contributo antropico. Spesso concentrazioni anomale di certi metalli sono legate a fenomeni del tutto naturali, come la presenza nei bacini idrografici di litologie a composizioni chimica peculiare. È il caso, ad esempio, di molte sabbie liguri, naturalmente arricchite in Cr e Ni in quanto alimentate dai complessi ofiolitici affioranti diffusamente nell'entroterra (ARPAL, 2014).

Prima di svolgere l'analisi al microscopio è utile procedere a una descrizione macroscopica del sedimento, tesa a definirne soprattutto l'aspetto cromatico. In tal senso sono comunemente utilizzate le tavole comparative di Munsell (Barsanti, 2007) in cui il colore è espresso sulla base di tonalità (Hue), luminosità (Value) e saturazione (Chroma).

Spesso la colorazione di una sabbia fornisce già buone indicazioni circa i minerali che la compongono. Ad esempio, sabbie nerastre, come quelle che caratterizzano vari tratti del litorale laziale (Figura 23), devono il loro colore all'abbondanza di minerali quali magnetite e pirosseni, apportati da corsi d'acqua drenanti litologie vulcaniche (Brondi *et al.*, 1971).



**Figura 23.** Abbondanti granuli di magnetite in una sabbia prelevata sugli arenili di Focene (fonte ISPRA).

Per quanto riguarda l'analisi microscopica, l'utilizzo di un semplice stereo microscopio a luce riflessa, con campi di ingrandimento adeguati, permette di determinare il più delle volte le principali componenti minero-petrografiche, organogene ed, eventualmente, antropiche di un sedimento sabbioso-ghiaioso incoerente; consente, inoltre, di rilevare gli aspetti morfometrici dei granuli: arrotondamento, sfericità e maturità tessiturale.

Nello studio della frazione terrigena è, comunque, necessaria una buona preparazione petrografica e mineralogica dell'operatore, che sfrutterà in primo luogo, per il riconoscimento delle varie specie minerali, le

---

loro proprietà fisico-chimiche quali forma, lucentezza, trasparenza, sfaldatura, frattura, geminazioni, solubilità, colore, ecc. (Figura 24).



**Figura 24.** Sabbia di natura granitoide campionata nei fondali del Golfo di Cagliari (fonte ISPRA).

Lo studio microscopico non può comunque essere mai esaustivo e diventa difficoltoso nel caso di sabbie a grana finissima. Un maggior dettaglio composizionale, in questo caso, si può ottenere preparando sezioni sottili di sabbie, cementate con resina epossidica, da osservare al microscopio polarizzatore o ricorrendo alla diffrattometria a raggi X.

## 8.2 Analisi diffrattometrica

L'analisi diffrattometrica è utile per la comprensione delle caratteristiche mineralogiche della frazione argillosa, che rappresenta la fase più reattiva nell'assorbimento di ioni metallici.

La diffrattometria ai raggi X (X-Ray Diffraction, XRD) rappresenta una delle metodologie più utilizzate nel campo geologico/ambientale per l'analisi mineralogica di campioni di natura diversa; essa misura gli effetti dell'interazione tra un fascio di raggi X e la materia cristallina e policristallina (INGV, 2014).

Quando un fascio di raggi X colpisce un materiale solido a struttura cristallina, provoca la vibrazione degli elettroni che circondano il singolo atomo con emissione di radiazioni elettromagnetiche di lunghezza d'onda  $\lambda$  in tutte le direzioni. Le onde diffuse interferiscono tra loro in modo costruttivo determinando un rinforzo dei raggi X e generando uno spettro di macchie di diffrazione che possono essere registrate da un rivelatore e commutate in un diffrattogramma, o spettro di diffrazione, cioè in un diagramma bidimensionale caratterizzato da una serie di picchi relativi a differenti intensità e posizioni angolari  $2\theta$ , ciascuno dei quali identifica una singola fase mineralogica.

Il diffrattometro a raggi X è lo strumento utilizzato per la determinazione dello spettro di diffrazione e l'identificazione delle specie mineralogiche presenti nei sedimenti. In particolare, i diffrattometri a polveri costituiscono i dispositivi più comunemente usati per le analisi quali-quantitative delle varie fasi cristalline di campioni polimineralici come, ad esempio, i sedimenti marini, da eseguire previa polverizzazione in mortai di agata fino al raggiungimento di granulometrie inferiori a 50  $\mu\text{m}$ .



---

## 9. BIBLIOGRAFIA

- AA.VV., 1979. Ricerche geologiche sulla piattaforma continentale adriatica tra Ancona e la Laguna di Venezia. Convegno Nazionale P. F. Oceanografia e Fondi Marini. Roma, 5-7 Marzo 1979.
- AA.VV., 1997. Atlante delle spiagge italiane. Dinamismo, tendenza evolutiva, opere umane. CNR-MURST.
- AA.VV., 2005. La Dinamica della costa molisana. Convenzione tra Università degli Studi del Molise -Dipartimento S.T.A.T. e Regione Molise. IV e V Relazione semestrale, giugno e dicembre 2005.
- Allen J.R.L., Thornley D.M., 2004. Laser granulometry of Holocene estuarine silts: effects of hydrogen peroxide treatment. *Holocene*, 14, 290-295.
- Andreasen A.H.M., Jensen W., Lundberg J.J.V., 1929. Ein Apparat für die Dispersoidanalyse und einige Untersuchungen damit. *Kolloid Z.*, 49, 253-265.
- Anselmi B., Brondi A., Ferretti O., Rabottino L., 1976. Studio mineralogico e sedimentologico della costa compresa tra Ansedonia e la foce del fiume Mignone. *Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*, XXXII (1), 311-348.
- Anselmi B., Brondi A., Falchi G., Ferretti O., 1978. Lineamenti granulometrici e mineralogici generali dei sedimenti fluviali e costieri del territorio italiano. *Memorie Società Geologica Italiana*, 19, 307-314.
- Ardizzone G.D., La Monica G.B., Raffi R., 1996. Carta della distribuzione dei sedimenti e delle praterie di Posidonia oceanica. In: *Il Mare del Lazio. Elementi di oceanografia fisica e chimica, biologia e geologia marina, clima meteomarinario, dinamica dei sedimenti e apporti continentale. Regione Lazio.*
- ARPA Marche, 2003. Analisi ambientali finalizzate alla redazione del Piano di Gestione Integrata delle Aree Costiere.
- ARPAL, 2014. Linee guida per lo studio dei valori di fondo naturale di alcuni metalli e semimetalli nei suoli della Liguria, 1-17.
- Autorità di bacino nord occidentale della Campania, 2008. Piano per la difesa delle coste. Carta della distribuzione dei sedimenti della spiaggia emersa e sommersa. Scala 1:10.000.
- Balagurunathan Y., Dougherty E.R., Frančišković-Bilinski S., Bilinski H., Vdović N., 2001. Morphological Granulometric Analysis Of Sediment Images. *Image Analysis & Stereology*, 20, 87-99.
- Barsanti M., 2007. Composizione e trasporto delle sabbie delle coste marine italiane. PhD Thesis in Earth Sciences, University of Parma, Cycle XIX, 149 pp.
- Berg R.H., 1958. Electronic size analysis of sub-sieve particles by flowing through a small liquid resistor. *ASTM Special Technical Publication*, 234, 245-258.
- Beuselinck L., Govers G., Poesen J., Degraer G., Froyen F., 1998. Grain-size analysis by laser diffractometry: comparison with the sieve-pipette method. *Catena*, 32 (3-4), 193-208.
- Blott S.J., Pye K., 2006. Particle size distribution analysis of sand-sized particles by laser diffraction: an experimental investigation of instrument sensitivity and the effects of particle shape. *Sedimentology*, 53, 671-685.
- Bouyoucos G. J., 1927. The hydrometer as a new method for the mechanical analysis of soils. *Soil Science*, 23, 343-353.
- Brambati A., Venzo G.A., 1967. Recent sedimentation in the Northern Adriatic Sea between Venice and Trieste. *Studi Trentini di Scienze Naturali*, 44, 202-274.
- Brambati A., Catani G., Marocco R., 1982. Il litorale sabbioso del Friuli-Venezia Giulia: trasporto, dispersione e deposizione dei sedimenti della spiaggia sottomarina. *Bollettino Società Adriatica di Scienze*, 45, 1-32.
- Brambati A., Catani G., 1988. Le coste e i fondali del Golfo di Trieste dall'Isonzo a Punta Sottile: Aspetti geologici, geomorfologici, sedimentologici e geotecnica. *Hydroses*, 5, 13-28.
- Brambati A., Ciabatti M., Fanzutti G.P., Marabini F.E., Marocco R., 1988. Carta sedimentologica dell'Adriatico Settentrionale. Istituto Geografico De Agostini, Novara.
- Brondi A., Benvegna F., Ferretti O., Anselmi B., 1978. Classificazione geomorfologica delle coste italiane come base per l'impostazione di studi sulla contaminazione marina. Atti 3° Convegno Associazione Italiana Oceanologia e Limnologia, 265-277.
- Buchanan J.B., 1984. Sediment analysis. In: *Methods for the Study of Marine Benthos*. Holme N.A. & McIntyre A.D. (Eds.). Oxford: Blackwell Scientific Publications, 41-65.
- Buurman P., Pape T.H., Reijneveld J.A., De Jong F., Van Gelder E., 2001. Laser-diffraction and pipette-method grain sizing of Dutch sediments: correlations for fine fractions of marine, fluvial and loess samples. *Netherlands Journal of Geosciences*, 80 (2), 49-57.
- Castiglione E., Ciavola P., Caleffi S., 2007. Studio del trasporto sedimentario su spiagge a granulometria mista tramite traccianti fluorescenti: applicazioni a Porto Recanati (MC). *Studi costieri*, 13, 37-53.
- Ciampalini A., Consoloni I., Salvatici T., Di Traglia F., Fidolini F., Sarti G., Moretti S., 2015. Characterization of coastal environment by means of hyper- and multispectral techniques. *Applied Geography*, 57, 120-132.
- Coates G.F., Carol A., Hulse C.A., 1985. A comparison of four methods of size analysis of fine-grained sediments. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 28 (2), 369-380.
-

- 
- Cocco E., De Magistris M.A., De Pippo T., 1988. Distribuzione e dispersione dei sedimenti nella piattaforma costiera del Golfo di Pozzuoli. *Memorie Società Geologica Italiana*, 41, 983-993.
- Corradi N., Delbono I., Barsanti M., Morgigni M., Ferretti O., 2003. Caratteri morfologici, sedimentologici ed evoluzione del litorale compreso fra Chiavari e Sestri Levante (Liguria orientale). In: Studi per la creazione di strumenti di gestione costiera. Golfo del Tigullio, ENEA, 21-39.
- Coulter W.H., 1957. High speed automatic blood cell counter and cell size analyzer. *National Electronics Conference*, 3, 1034-1042.
- Day R.P., 1965. Pipette method of particle size analysis. In: Methods of soil analysis. Agronomy 9. ASA USA. 553-562.
- De Falco G., Molinaroli E., Portaro R.A., 1999. Confronto tra granulometro laser, Coulter counter e sedigrafo utilizzando materiali di riferimento e sedimenti marini. *Bollettino Società Geologica Italiana*, 118, 3-12.
- De Simone R., Ferretti O., Manfredi Frattarelli F.M., 1993. Analisi statistica multivariata applicata all'interpretazione dei processi di sedimentazione. In: Arcipelago Toscano. Studio oceanografico, sedimentologico, geochimico e biologico, ENEA, 229-250.
- Delbono I., Barsanti M., Schirone A., Conte F., Delfanti R., 2016.  $^{210}\text{Pb}$  mass accumulation rates in the depositional area of the Magra River (Mediterranean Sea, Italy). *Continental Shelf Research*, 124, 35-48.
- Ferrari M., Ferri S., Pranzini E., Rosa V., Schiaffino C.F., 2014. Dinamica sedimentaria della spiaggia di Alassio e valutazione dell'idoneità dei sedimenti di cava per il suo ripascimento artificiale. *Studi costieri*, 22, 119-132.
- Ferraro L., Alberico I., Lirer F., Vallefucio M., 2012. Distribution of benthic foraminifera from the southern Tyrrhenian continental shelf (South Italy). *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*, 23 (1), 103-119.
- Ferretti O., Setti M., Tortelli M., 1989. Parametri mineralogici come traccianti della dispersione del materiale sospeso sulla piattaforma costiera (Varazze - Capo Noli). In: Studi ambientali dell'area costiera di Vado Ligure. Serie Studi Ambientali, ENEA, 125-134.
- Ferretti O., Barsanti M., Delbono I., Furia S., 2003. Elementi Di Gestione Costiera - Parte I, Tipi morfo-sedimentologici dei litorali italiani. ENEA Technical Report, ISSN: 0393-3016, 44 pp.
- Fierro G., Gabetta M., Tucci S., 1979. Studio di componenti organiche dei sedimenti marini litorali nella Liguria occidentale (Arenzano - Capo Noli). Editore Istituto di Geologia, Università di Genova.
- Fiore A., Gallicchio S., Giandonato P., Iurilli V., Mastronuzzi G., Pieri P., Sabato L., Sansò P., Selleri G., Simone O., Sollitto D., Tropeano M., Valletta S., 2010. Il patrimonio geologico della Puglia - territorio e geositi. *Geologia dell'Ambiente*, suppl. vol. 4, 160 pp.
- Folk R.L., 1954. The distinction between grain size and mineral composition in sedimentary rock nomenclature. *Journal of Geology*, 62 (4), 344-359.
- Folk R.L., 1956. A review of grain-size parameters. *Sedimentology*, 6, 77-93.
- Folk R.L., Ward W.C., 1957. Brazos River bar - a study in the significance of grain size parameters. *Journal Sedimentary Petrology*, 27, 3-26.
- Fraunhofer J., 1817. Bestimmung des Brechungs - und des Farbenzerstreungs - Vermögens verschiedener Glasarten, in Bezug auf die Vervollkommenung achromatischer Fernrohre. *Annalen der Physik*, 56-3, 264. DOI: 10.1002/andp.18170560706
- Gazzi P., Zuffa G.G., Gandolfi G., Paganelli L., 1973. Provenienza e dispersione litoranea delle sabbie delle spiagge adriatiche fra le foci dell'Isonzo e del Foglia: inquadramento regionale. *Memorie Società Geologica Italiana*, 12, 1-37.
- Gee G.W., Bauder J.W., 1986. Particle-size analysis. In: Methods of Soil Analysis: Part 1. Physical and Mineralogical Methods, Agronomy, 9. Klute A. (Ed.). *Soil Science Society of America*, 383-411.
- Glendon W., Dani O., 2002. Particle-Size Analysis. In: Methods of Soil Analysis: Part 4. Physical Methods, chapter 2.4. Dane J.H. & Topp G.C. (Eds.). *Soil Science Society of America*, 255-293.
- Gordini E., Caressa S., Marocco R., 2004. Nuova carta morfo-sedimentologica del golfo di Trieste da Punta Tagliamento alla foce dell'Isonzo. *Gortania Atti Museo Friuli di Storia Naturale*, 25, 5-29.
- Grillo S.M., Lecca L., Leone F., Mazzella A., Palomba M., Porcu R., Ulzega A., Uras I., 1984. La piattaforma continentale da Capo Comino a Capo Coda Cavallo (Sardegna NE): aspetti geomorfologici, mineralogico-sedimentologici e applicativi. *Memorie Società Geologica Italiana*, 27, 361-380.
- Huayu L., Zhisheng A., 1998. Pretreated methods on loess-palaeosol samples granulometry. *Chinese Science Bulletin*, 43 (3), 237-240.
- ICRAM, 2002. Studio per l'impatto ambientale connesso allo sfruttamento di depositi sabbiosi sommersi ai fini di ripascimenti lungo la piattaforma continentale laziale - Fase A, 142 pp.
- INGV, 2014. Il laboratorio di diffratometria a raggi x dell'Osservatorio Vesuviano (Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Napoli): identificazione e stima quantitativa delle fasi in campioni polverizzati. ISSN 2039-7941. Rapporto tecnico, 279.
- ISPRA, 2015. Caratterizzazione ambientale dell'area marino costiera prospiciente il sito di bonifica di interesse nazionale del Sulcis-Iglesiente-Guspinese. Risultati analitici e valutazione dei dati. Relazione tecnica, 120 pp.
-

- 
- Kennedy S.K., Meloy T.P., Durney T.E., 1985. Sieve data-size and shape information. *Journal Sedimentary Petrology*, 55, 356-360.
- Kranck K., Milligan T.G., 1979. The use of the Coulter Counter in studies of particle-size distributions in aquatic environments. Bedford Institute Report Series B1-R, 79, 7.
- Krumbein W.C., 1934. Size frequency distribution of sediments. *Journal Sedimentary Petrology*, 4, 65-77.
- Krumbein W.C., Pettijohn F.J., 1938. Manual of sedimentary petrography. The Century Earth Science Series, Appleton Century-Crofts, 549 pp.
- La Monica G.B., Raffi R., 1996. Morfologia e sedimentologia della spiaggia e della piattaforma continentale interna. In: Il Mare del Lazio. Elementi di oceanografia fisica e chimica, biologia e geologia marina, clima meteomarinario, dinamica dei sedimenti ed apporti continentale, 62-105.
- McCave I.N., Jarvis J., 1973. Use of the Model T Coulter Counter in size analysis of fine to coarse sand. *Sedimentology*, 20, 305-315.
- McManus D.A., 1963. Sieve calibration. *Journal Sedimentary Petrology*, 33, 953-954.
- McManus D.A., 1965. A study of maximum load for small diameter sieves. *Journal Sedimentary Petrology*, 35, 792-796.
- Mie G., 1908. Beitrage zur Optik truber Medien, speziell kolloidaler Metallosungen. *Annales Physics*, 25, 3, 377.
- Milligan T.G., Kranck K., 1991. Electro-resistance particle size analyzers, In Principles, Methods, and Applications of Particle Size Analysis. Syvitski J.P.M. (Ed.). New York, Cambridge University Press, 109-118.
- Milner H.B., 1962. Sedimentary Petrography. New York, Macmillan Company, 643 pp.
- Mizutani S., 1963. A theoretical and experimental consideration on the accuracy of sieving analysis. *Journal Earth Sciences*, 11 (1), 1-27.
- Muerdter D.R., Dauphin J.P., Steele G., 1981. An interactive computerized system for grain size analysis of silt using electro-resistance. *Journal of Sedimentary Petrology*, 51, 647-650.
- Nota D.J.G., 1958. Sediments of the western Guyana shelf. Report of Orinoco shelf expedition, 2, Mendedel. Landbomvhogedrool, Wegeningera, 98 p.
- Oggiano G., Cherchi G.P., Aversano A., Di Pisa A., 2005. Note illustrative F. 428 "Arzachena" della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000, Servizio Geologico d'Italia.
- Poppe L.J., Eliason A.H., Fredericks J.J., Rendigs R.R., Blackwood D., Polloni C.F., 2000. USGS East-coast sediment analysis: procedures, database, and georeferenced displays. Chapter 1: grain-size analysis of marine sediments: methodology and data processing. U.S. Geological survey open-file report 00-358.
- Pranzini E., 1998. Studio morfologico e sedimentologico del litorale pisano. Università degli Studi di Firenze, Dipartimento di Scienze della Terra.
- Pye K., Blott S. J., 2004. Particle size analysis of sediments, soils and related particulate materials for forensic purposes using laser granulometry. *Forensic Science International*, 144, 19-27.
- Regione Campania, Autorità di bacino del Sarno, 2012. Piano stralcio di bacino per la difesa delle coste. Relazione generale, 39 pp.
- Regione Toscana, 2015. Realizzazione di un sistema continuo di dragaggio e trasferimento dei sedimenti. Progetto preliminare. Caratteristiche sedimentologiche ed evoluzione del litorale, 26 pp.
- Ricci Lucchi F., 1980. Sedimentologia. CLUEB Ed..
- Rodríguez J.G., Uriarte A., 2009. Laser diffraction and dry-sieving grain size analyses undertaken on fine and medium-grained sandy marine sediments: a note. *Journal of Coastal Research*, 25, 256-257.
- Royse C.F., 1970. An introduction to sediment analysis. Tempe, Arizona, Arizona State University, 180 pp.
- Sahu B.K., 1965. Theory of sieving. *Journal Sedimentary Petrology*, 35, 750-753.
- Schlee J., 1966. A modified Woods Hole Rapid Sediment Analyzer. *Journal Sedimentary Petrology*, 36 (2), 403-413.
- Sheldon R.W., Parsons T.R., 1967. A practical manual on the use of the Coulter Counter in marine research. Toronto, Coulter Electronics, 66 pp.
- Shepard F.P., 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal Sedimentary Petrology*, 24, 151-158.
- Shideler G.L., 1976. A comparison of electronic particle counting and pipette techniques in routine mud analysis. *Journal Sedimentary Petrology*, 46 (4), 1017-1025.
- Spagnoli F., Dell'Anno A., De Marco A., Dinelli E., Fabiano M., Gadaleta M.V., Ianni C., Loiacono F., Manini E., Marini M., Mongelli G., Rampazzo G., Rivaro P., Vezzulli L., 2010. Biogeochemistry, grain size and mineralogy of the central and southern Adriatic Sea sediments: a review. *Chemistry and Ecology*, 26, 19-44.
- Standards Association of New Zealand, 1980. NZS 4402, Part I: Methods of testing soils for civil engineering purposes. Part I: Soil classification and chemical tests. 2.9.4 Test 9 (D), 57-59.
- Stefanon A., 1984. Sedimentologia del Mare Adriatico: rapporti tra erosione e sedimentazione olocenica. Bollettino di Oceanologia Teorica ed Applicata, 2 (4), 281-324.
-

- 
- Stokes G.G., 1851. On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums. *Transactions of the Cambridge Philosophical Society* 9, 8-106.
- Syvitski J.P.M., Asprey K.W., Clattenburg D.A., 1991. Principles, design, and calibration of settling tubes: In: Principles, methods, and applications of particle size analysis. Syvitski J.P.M. (Ed.). New York, Cambridge University Press, 3-21.
- Tortora, 1999. Sediment distribution on the Ombrone River delta seafloor and related dispersal processes. *Geologica Romana*, 35: 211-218.
- Udden J.A., 1898. Geology of Muscatine County. Iowa Geological Survey Annual Report: Vol. 9.
- Urbanski J., Wochna A., Herman A., 2011. Automated granulometric analysis and grain-shape estimation of beach sediments using object-based image analysis. *Journal of Coastal Research*, SI 64, 1745-1749.
- Vaasma T., 2008. Grain size analysis of lacustrine sediments: a comparison of pretreatment methods. *Estonian Journal of Ecology*, 57, 231-243.
- Van Straaten L.M.J.U., 1965. Sedimentation in the North-Western part of the Adriatic Sea. *Colston Papers*, 17, 143-162.
- Veltri P., Critelli S., 2010. Analisi morfologica del tratto litoraneo alla foce del fiume Savuto e Neto e linee guida sulla tipologia di sedimento da utilizzare per gli interventi di ripascimento. In: POR Calabria 2000-2006, Asse 1 - Risorse naturali. Relazione finale.
- Wentworth C.K., 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *Journal of Geology*, 30 (5), 377-392.
- Zeigler J.M., Whitney G.G. Jr., Hayes C.R., 1960. Woods Hole Rapid Sediment Analyzer. *Journal of Sedimentary Petrology*, 30, 490-495.
- Zeigler J.M., Hayes C.R., Webb D.C., 1964. Direct readout of sediment analyses by settling tube for computer processing. *Science*, 145, 51.



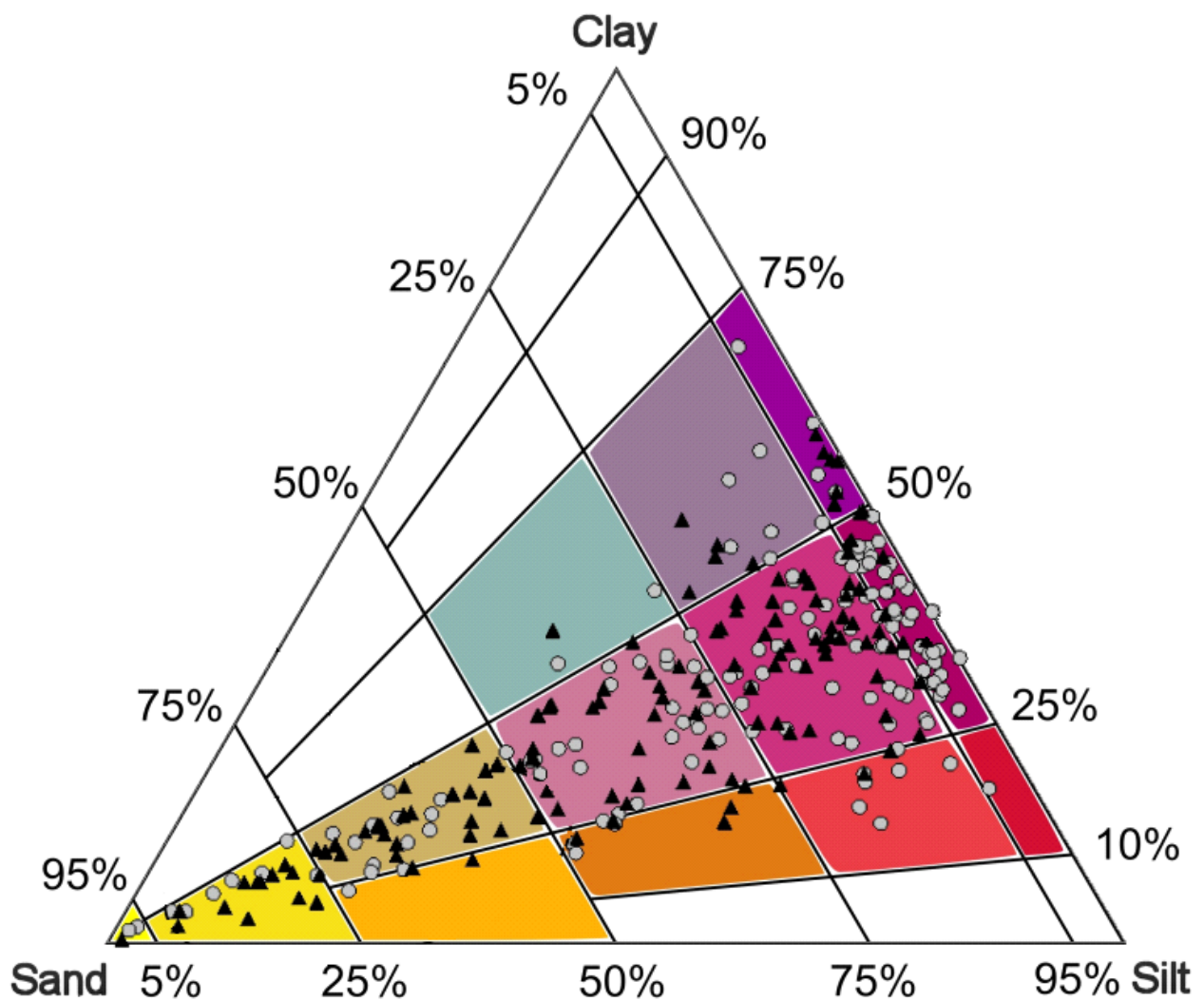
---

## **ALLEGATI**

---

## **ALLEGATO 1. Relazione conclusiva I circuito di intercalibrazione IEGAS**

# Results of the 1<sup>st</sup> Inter-calibration Exercise for Grain Size Analyses in Sediments (1<sup>st</sup> IEGAS)



Modified by Molinaroli et al. (2009)



*Organized by*



Università Ca' Foscari  
Venezia



Istituto di Ricerca  
Gruppo C.S.A



CNR – ISMAR  
Venezia

*Scientific coordinator*

Dr. E. Molinaroli  
Università Cà Foscari Venezia  
Dipartimento di Scienze Ambientali  
[molinaro@unive.it](mailto:molinaro@unive.it)  
Phone and Fax: +39 041 2348583

*Technical coordinator*



ARPA Emilia-Romagna  
SO Daphne

Dr. G. Matteucci  
Istituto di Ricerca Gruppo C.S.A.  
[gmatteucci@csaricerche.com](mailto:gmatteucci@csaricerche.com)  
Phone +39 0541 791050  
Fax +39 0541 791045



CNR – IAMC  
Oristano



ISPRA  
Roma

*Sponsored by*





|          |                                        |           |
|----------|----------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUCTION</b>                    | <b>4</b>  |
| 1.1      | Participant laboratories               | 4         |
| <b>2</b> | <b>MATERIAL AND METHODS</b>            | <b>7</b>  |
| 2.1      | Description of EXERCISE 1              | 8         |
| 2.2      | Description of EXERCISE 2              | 10        |
| 2.3      | Data treatment                         | 13        |
| <b>3</b> | <b>RESULTS AND DISCUSSION</b>          | <b>16</b> |
| 3.1      | Instrument types                       | 16        |
| 3.2      | Evaluation of laboratories performance | 18        |
| <b>4</b> | <b>CONCLUSIONS</b>                     | <b>69</b> |

## 1 Introduction

Grain-size and grain-size distribution are among the key factors in sedimentology and landscape evolution, despite common standards have not yet been set up by the scientific community. These parameters determine the mechanical properties of sediments and provide information on the origin and history of the landscape evolution.

The problem of comparing grain-size analyses based on different techniques and physical principles has been discussed by several authors. Because of the differences in results, many comparative studies of grain-size techniques have been carried out over the last two decades.

Gooseens (2008) published a detailed comparative study analysing four sediments with ten techniques. Although the trends were generally similar, he observed local differences between the results of grain size analyses deriving from different instruments.

Depending on the type of instruments used for grain size analysis, sediments can be classified in different textural classes based on the sand/silt/clay ratios.

What is the scope of the Intercalibration Exercise?

- Involvement of analytical laboratories of Research Centres, Universities, Public Associations and Private Company to develop an international network;
- Analyses of real sediments samples (marine, lagoon, river) with different grain size and mineralogical characteristics;
- Comparison of grain size data determined by different instruments, analytical methods and laboratories.

### 1.1 Participant laboratories

In the Table below are reported the participant laboratories to the 1<sup>st</sup> IEGAS – Intercalibration Exercise for Grain Size Analyses in Sediments.

*Table 1.1 Participant laboratories to the 1<sup>st</sup> IEGAS – Intercalibration Exercise for Grain Size Analyses in Sediments.*

| Laboratory                                                                        | Nation         | Referent                          | Contacts                                                                                                                      |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ARPA - DLL - SLP - TV                                                             | Italy          | Alfredo Mussato                   | <a href="mailto:amussato@arpa.veneto.it">amussato@arpa.veneto.it</a>                                                          |
| ARPA Toscana - Dipartimento Provinciale Grosseto                                  | Italy          | Ivano Gartner                     | <a href="mailto:i.gartner@arpat.toscana.it">i.gartner@arpat.toscana.it</a>                                                    |
| ARPA Sicilia - Laboratorio di Metrologia                                          | Italy          | Michele Fiore                     | <a href="mailto:gmarino@arpa.sicilia.it">gmarino@arpa.sicilia.it</a>                                                          |
| ARPAER - Struttura Oceanografica Daphne *                                         | Italy          | Paola Martini, Carla Rita Ferrari | <a href="mailto:pmartini@arpa.emr.it">pmartini@arpa.emr.it</a> ; <a href="mailto:ferrari@arpa.emr.it">ferrari@arpa.emr.it</a> |
| ARPAM - Dipartimento di Macerata                                                  | Italy          | Tristano Leoni                    | <a href="mailto:tristano.leoni@ambiente.marche.it">tristano.leoni@ambiente.marche.it</a>                                      |
| ARPAM - Dipartimento provinciale di Pesaro                                        | Italy          | Manuela Ercolessi                 | <a href="mailto:manuela.ercolessi@ambiente.marche.it">manuela.ercolessi@ambiente.marche.it</a>                                |
| ARTA Abruzzo - Settore Biotossicologico - Ambiente marino                         | Italy          | Angela Del Vecchio                | <a href="mailto:a.delvecchio@artaabruzzo.it">a.delvecchio@artaabruzzo.it</a>                                                  |
| Cefas Lowestoft Laboratory *                                                      | United Kingdom | Claire Mason                      | <a href="mailto:Claire.Mason@cefas.co.uk">Claire.Mason@cefas.co.uk</a>                                                        |
| Centro de Geologia da Universidade de Lisboa *                                    | Portugal       | Conceição Freitas                 | <a href="mailto:cfreitas@fc.ul.pt">cfreitas@fc.ul.pt</a>                                                                      |
| Centro di Geotecnologie, Università di Siena                                      | Italy          | Assunta Sfalanga                  | <a href="mailto:sfalanga@unisi.it">sfalanga@unisi.it</a>                                                                      |
| CEREGE - Université Aix Marseille I *                                             | France         | Doriane Delanghe-Sabatier         | <a href="mailto:dsabatier@cerege.fr">dsabatier@cerege.fr</a>                                                                  |
| CNR IAMC – Oristano *                                                             | Italy          | Giovanni De Falco                 | <a href="mailto:giovanni.defalco@cnr.it">giovanni.defalco@cnr.it</a>                                                          |
| CNR ISMAR - Venezia                                                               | Italy          | Luca Zaggia                       | <a href="mailto:luca.zaggia@ismar.cnr.it">luca.zaggia@ismar.cnr.it</a>                                                        |
| DiGeoTeCA - Università di Urbino, Laboratorio di Sedimentologia e Geologia Marina | Italy          | Mario Tramontana                  | <a href="mailto:mario.tramontana@uniurb.it">mario.tramontana@uniurb.it</a>                                                    |

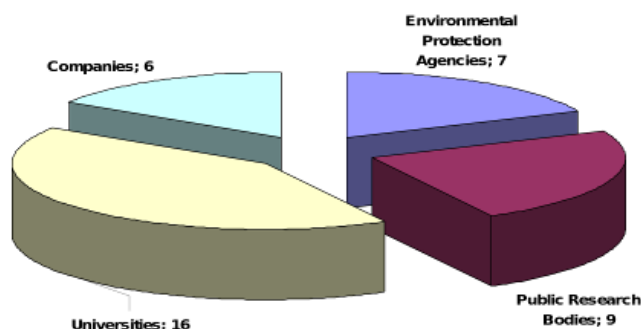




| Laboratory                                                                                                                        | Nation         | Referent               | Contacts                                                                                 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Dipartimento di Geoscienze                                                                                                        | Italy          | Giorgio Fontolan       | <a href="mailto:fontolan@units.it">fontolan@units.it</a>                                 |
| EcotechSystems srl                                                                                                                | Italy          | Claudia Ciotti         | <a href="mailto:ciotti@ecots.it">ciotti@ecots.it</a>                                     |
| EMU LTD, Portsmouth *                                                                                                             | United Kingdom | James Hutchinson       | <a href="mailto:james.hutchinson@emulimited.com">james.hutchinson@emulimited.com</a>     |
| ENEA - La Spezia *                                                                                                                | Italy          | Ivana Del bono         | <a href="mailto:ivana.delbono@enea.it">ivana.delbono@enea.it</a>                         |
| Faculty of Science, Shinshu University *                                                                                          | Japan          | Fujio Kumon            | <a href="mailto:shkumon@shinshu-u.ac.jp">shkumon@shinshu-u.ac.jp</a>                     |
| Geography Labs, University of Exeter                                                                                              | United Kingdom | Rolf Aalto, Jim Grapes | <a href="mailto:Rolf.Aalto@exeter.ac.uk">Rolf.Aalto@exeter.ac.uk</a>                     |
| Geological survey of Hokkaido                                                                                                     | Japan          | Kenji Nishina          | <a href="mailto:nishina-kenji@hro.or.jp">nishina-kenji@hro.or.jp</a>                     |
| Geology Department -Faculty of Science, University of Zagreb *                                                                    | Croatia        | Kristina Pikelj        | <a href="mailto:kpikelj@geol.pmf.hr">kpikelj@geol.pmf.hr</a>                             |
| Gruppo CSA *                                                                                                                      | Italy          | Gabriele Matteucci     | <a href="mailto:gmatteucci@csaricerche.com">gmatteucci@csaricerche.com</a>               |
| Institute of Oceanography and Fisheries                                                                                           | Croatia        | Danijela Bogner        | <a href="mailto:bogner@izor.hr">bogner@izor.hr</a>                                       |
| Institute of Public Health - Department of Health Ecology                                                                         | Croatia        | Jadranka Sangulin      | <a href="mailto:jsangulin@zjz-zadar.hr">jsangulin@zjz-zadar.hr</a>                       |
| Integrated Laboratory -Department of Earth Sciences, Faculty of Geosciences, Utrecht University                                   | Netherlands    | Hemmo A. Abels         | <a href="mailto:abels@geouu.nl">abels@geouu.nl</a>                                       |
| ISPRA - Laboratorio di sedimentologia *                                                                                           | Italy          | Elena Romano           | <a href="mailto:elena.romano@isprambiente.it">elena.romano@isprambiente.it</a>           |
| Laboratorio dei saggi biologici - Consorzio per il Centro Interuniversitario di Biologia Marina ed Ecologica Applicata "G. Bacci" | Italy          | Ludmila Kozinkova      | <a href="mailto:ludmila@cibm.it">ludmila@cibm.it</a>                                     |
| Laboratorio Sedimentologia CNR ISMAR – BO *                                                                                       | Italy          | Patrizia Giordano      | <a href="mailto:patrizia.giordano@bo.ismar.cnr.it">patrizia.giordano@bo.ismar.cnr.it</a> |
| Laboratorio Sedimentologico Dipartimento di Scienze della Terra Università di Ferrara                                             | Italy          | Umberto Tessari        | <a href="mailto:umberto.tessari@unife.it">umberto.tessari@unife.it</a>                   |
| Micromeritics srl                                                                                                                 | Italy          | Orazio Russo           | <a href="mailto:orazio.russo@micromeritics.com">orazio.russo@micromeritics.com</a>       |
| Rudjer Boskovic Institute *                                                                                                       | Croatia        | Neda Vdovic            | <a href="mailto:vdovic@irb.hr">vdovic@irb.hr</a>                                         |
| SELC Soc. Coop. *                                                                                                                 | Italy          | Dante Chiara           | <a href="mailto:dante@selc.it">dante@selc.it</a>                                         |
| Thetis SpA - Laboratorio Ambiente *                                                                                               | Italy          | Fabrizio Perin         | <a href="mailto:info@thetis.it">info@thetis.it</a>                                       |
| Università Ca' Foscari Venezia - Dipartimento di Scienze Ambientali *                                                             | Italy          | Emanuela Molinaroli    | <a href="mailto:molinaro@unive.it">molinaro@unive.it</a>                                 |
| Università Politecnica delle Marche -Dipartimento di Scienze del Mare -Laboratorio Sedimentologia e Paleoecologia                 | Italy          | Alessandra Negri       | <a href="mailto:a.negri@univpm.it">a.negri@univpm.it</a>                                 |

\* Participating laboratories to exercise 2

38 laboratories from all around the world participated at the 1st IEGAS - Intercalibration Exercise for Grain Size Analyses in Sediments: 25 laboratories from Italy, 4 from Croatia, 1 from France, 4 from United Kingdom, 1 from Portugal, 1 from Netherlands and 2 from Japan. Among them, 42% were Universities, 23% were Public Research Bodies, 18% were Environmental Protection Agencies and 15% were Private Companies (Figure 1.1). 38 laboratories participated to the Exercise 1 and 17 laboratories participated to Exercise 2.



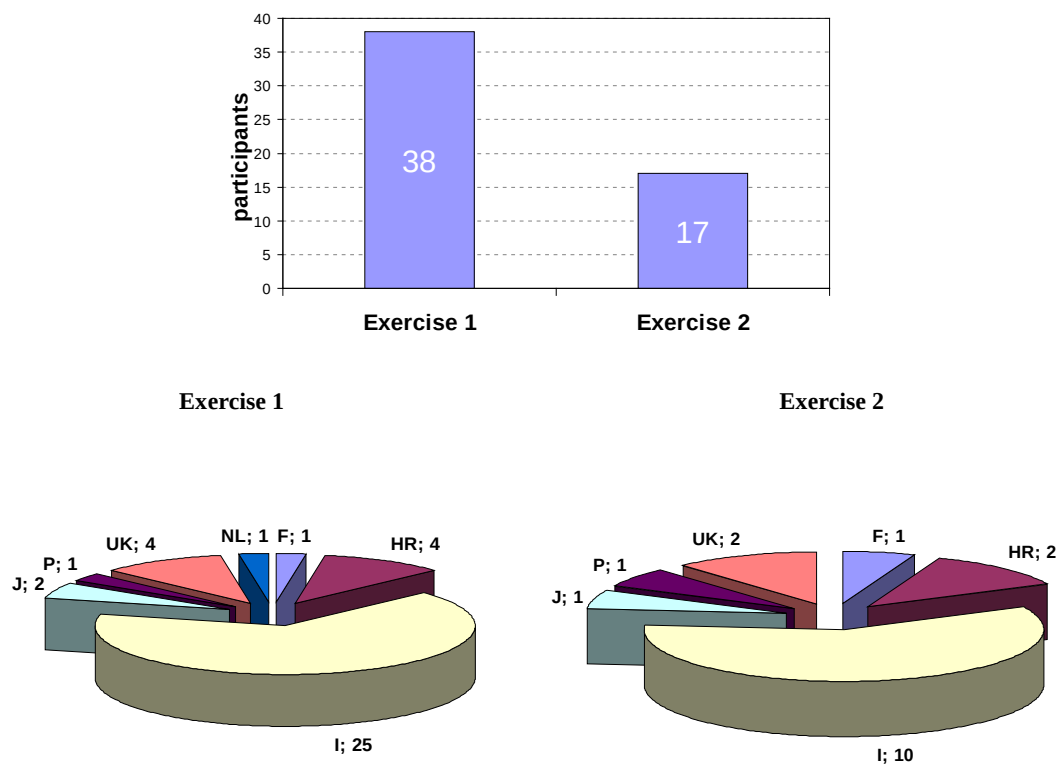


Figure 1.1 Laboratories participating in the 1<sup>st</sup> Iegas – Intercalibration Exercise for Grain size Analyse in Sediments.

To each laboratory was assigned an identification number used for assuring an objective data treatment and the privacy for all participants. Only the Gruppo CSA S.p.A., that organized the tests, knows the number and laboratory correlation.

## 2 Material and methods

Analysed matrices were natural sediments of marine and transitional environments, with different physico-chemical characteristics:

S1 = Gulf of Oristano

S2 = Lagoon of Venice

S3= Adriatic Sea (Cesenatico).

In the Figure below is reported the sample map.

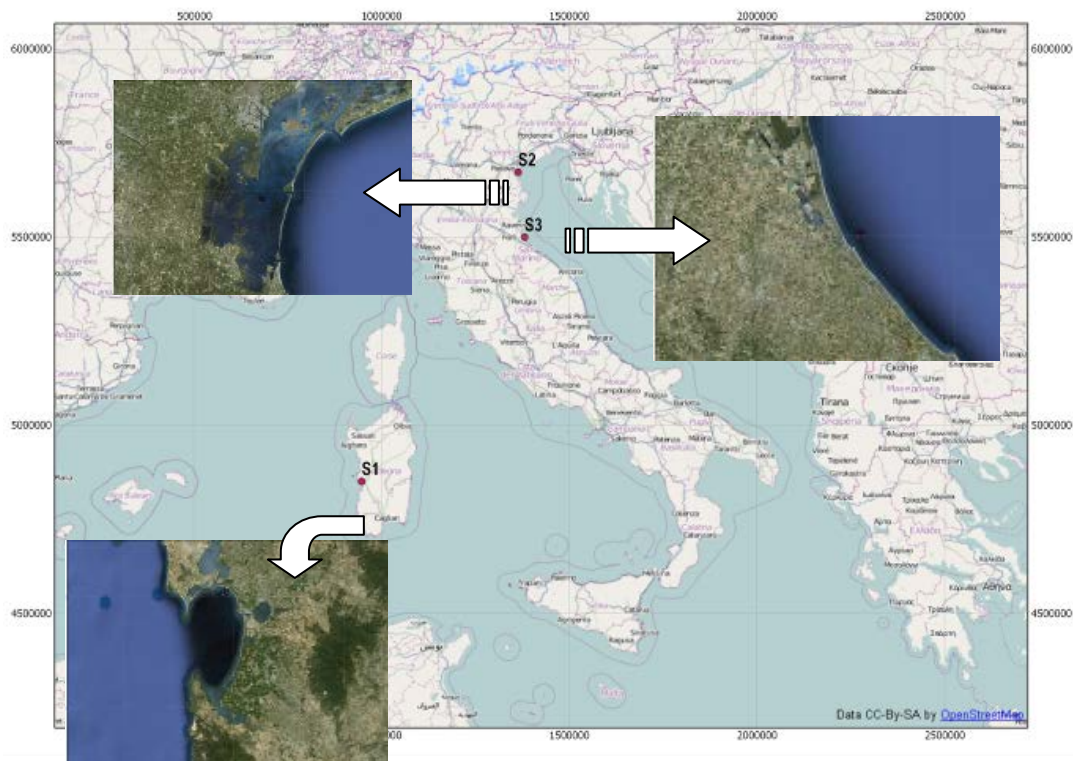


Figure 2.1 Sample map.

Three sediment samples came from three different mineralogical areas: S1 quartzo-feldspathic; S2 carbonatic; S3 allumo-silicatic.

Each sample was treated with a solution of hydrogen peroxide  $H_2O_2$  and distilled water 20% vol. until complete digestion of the organic matter. Then the sample was sieved with 2 mm sieve. The sample was sub-sampled after homogenization. The sub-sampling was carried out by RETSCH Sample Divider. Each part was recovered and divided again into equal parts. For each sample was determined the weight of each subsample and the coefficient of variation was lower than 1%. The volumes thus obtained were divided into aliquots (1 to n) and stored in dedicated containers to be delivered to participating laboratories.

Samples were identified by 7-digit code and delivered to participating laboratories. The code represents the sample origin and the quartering section of the natural matrix.

Representative samples, thoroughly mixed, have been obtained by the whole quantity of the matrix. Gruppo CSA S.p.A. checked the sample homogeneity by analyzing different samples chosen for different sub-sampling sets of each sample. For each sample was analyzed with different techniques a minimum of 20 subsamples for the different grain size categories. The coefficient of variation was always lower than 2%.

## 2.1 Description of EXERCISE 1

Exercise 1 is addressed to scientists and technicians focused on the wide use of grain size determinations in environmental studies.

For Exercise 1 three sediment samples with different grain size and mineralogical characteristics were treated with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (a) and sent to the laboratories involved in the Intercalibration Exercise to be analyzed with their methodological protocols and instruments (b). Analytical results are discussed in this report (c).

In the Figure below is reported the working scheme of Exercise 1.

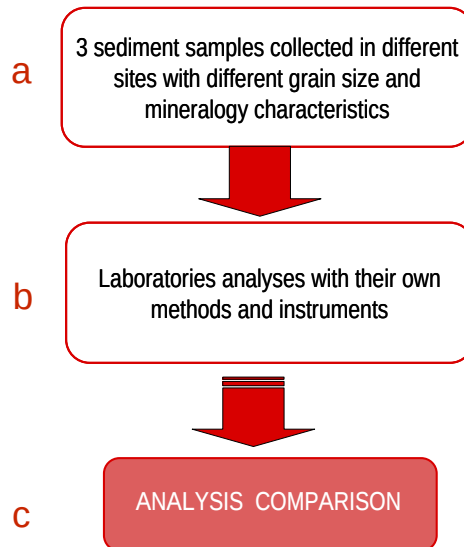


Figure 2.2 Working scheme of Exercise 1.

In Table 2.1 is reported the worksheet used for Exercise 1.



Table 2.1 Grain size range Test 1.

|               |          | TEST 1 |    |    |
|---------------|----------|--------|----|----|
| Sample        |          | S1     | S2 | S3 |
| Sample ID     |          |        |    |    |
| $\mu\text{m}$ | $\phi$   | %      | %  | %  |
| 1414-2000     | -0.5--1  |        |    |    |
| 1000-1414     | 0-0.5    |        |    |    |
| 707.1-1000    | 0.5-0    |        |    |    |
| 500-707.1     | 1-0.5    |        |    |    |
| 353.6-500     | 1.5-1    |        |    |    |
| 250-353.6     | 2-1.5    |        |    |    |
| 176.8-250     | 2.5-2    |        |    |    |
| 125-176.8     | 3-2.5    |        |    |    |
| 88.4-125      | 3.5-3    |        |    |    |
| 62.5-88.4     | 4-3.5    |        |    |    |
| 44.2-62.5     | 4.5-4    |        |    |    |
| 31.3-44.2     | 5-4.5    |        |    |    |
| 22.5-31.3     | 5.5-5    |        |    |    |
| 15.6-22.5     | 6-5.5    |        |    |    |
| 11-15.6       | 6.5-6    |        |    |    |
| 7.8-11        | 7-6.5    |        |    |    |
| 5.7-7.8       | 7.5-7    |        |    |    |
| 3.9-5.7       | 8-7.5    |        |    |    |
| 2.9-3.9       | 8.5-8    |        |    |    |
| 2-2.9         | 9-8.5    |        |    |    |
| 1.5-2         | 9.5-9    |        |    |    |
| 0.98-1.5      | 10-9.5   |        |    |    |
| < 0.98        | > 10     |        |    |    |
|               |          |        |    |    |
| $\mu\text{m}$ | Fraction |        |    |    |
| 2-0.063       | SAND     |        |    |    |
| < 0.063       | MUD      |        |    |    |
| 0.063-0.002   | SILT     |        |    |    |
| < 0.002       | CLAY     |        |    |    |

## 2.2 Description of EXERCISE 2

Exercise 2 is addressed to scientists and technicians focused on sedimentological studies.

For Exercise 2 three sediment samples have been collected in different sites with different mineralogical characteristics and different sand/clay/silt percentages and have been sent to laboratories involved in the Intercalibration Exercise to be sieved at different grain size and analyzed with different methods. Analytical results are discussed in this report.

In the Figure below is reported the working scheme of Exercise 2.

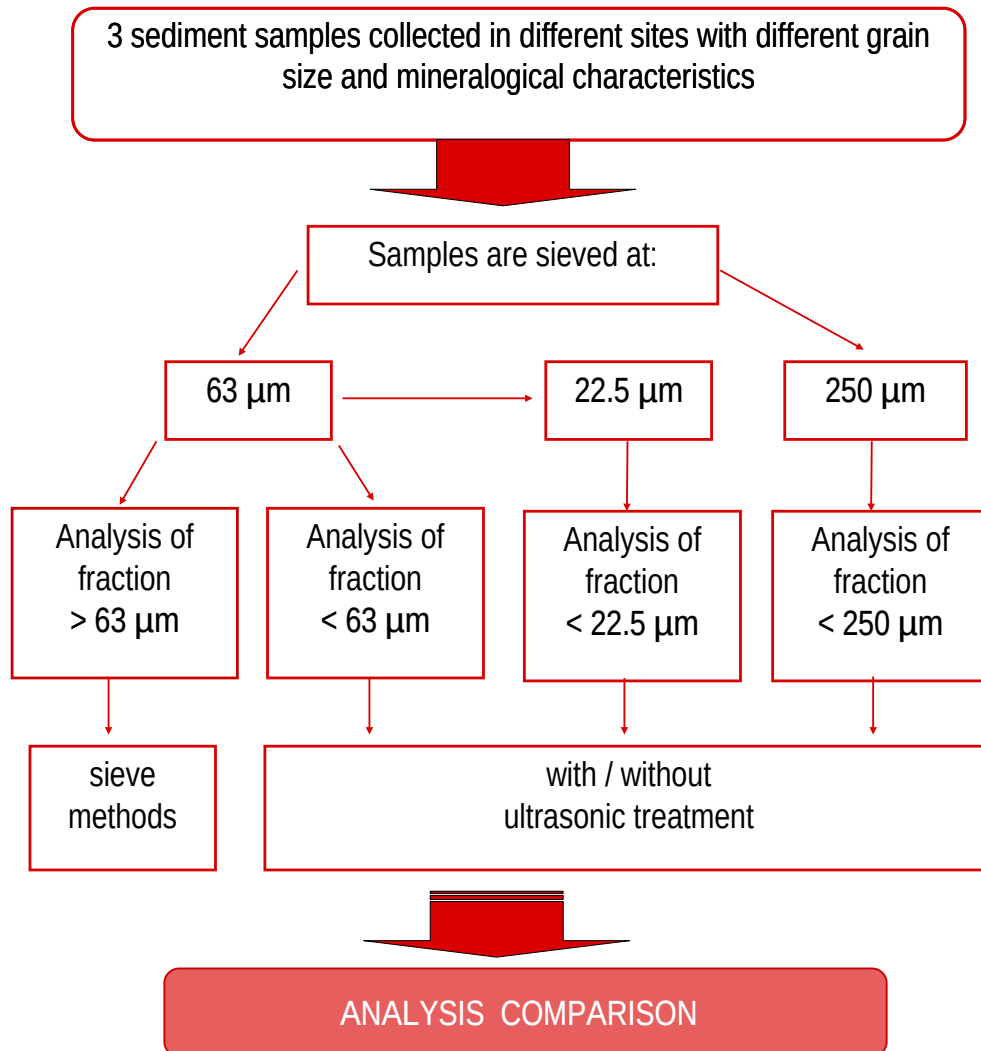


Figure 2.3 Working scheme of Exercise 2.

In Table 2.2÷Table 2.5 are reported the worksheets used for Exercise 2.

Table 2.2 Grain size range Test 2, fraction > 63 µm.

|            |         | TEST 2: fraction > 63 µm |    |    |
|------------|---------|--------------------------|----|----|
| Sample     |         | S1                       | S2 | S3 |
| Sample ID  |         |                          |    |    |
| µm         | phi     | %                        | %  | %  |
| 1414-2000  | -0.5--1 |                          |    |    |
| 1000-1414  | 0-0.5   |                          |    |    |
| 707.1-1000 | 0.5-0   |                          |    |    |
| 500-707.1  | 1-0.5   |                          |    |    |
| 353.6-500  | 1.5-1   |                          |    |    |
| 250-353.6  | 2-1.5   |                          |    |    |
| 176.8-250  | 2.5-2   |                          |    |    |
| 125-176.8  | 3-2.5   |                          |    |    |
| 88.4-125   | 3.5-3   |                          |    |    |
| 62.5-88.4  | 4-3.5   |                          |    |    |
| < 62.5     | < 4     |                          |    |    |

Table 2.3 Grain size range Test 2, fraction < 63 µm.

|           |        | TEST 2: fraction < 63 µm WITH ultrasonic treatment |    |    | TEST 2: fraction < 63 µm WITHOUT ultrasonic treatment |    |    |
|-----------|--------|----------------------------------------------------|----|----|-------------------------------------------------------|----|----|
| Sample    |        | S1                                                 | S2 | S3 | S1                                                    | S2 | S3 |
| Sample ID |        |                                                    |    |    |                                                       |    |    |
| µm        | phi    | %                                                  | %  | %  | %                                                     | %  | %  |
| > 62.5    | < 4    |                                                    |    |    |                                                       |    |    |
| 44.2-62.5 | 4.5-4  |                                                    |    |    |                                                       |    |    |
| 31.3-44.2 | 5-4.5  |                                                    |    |    |                                                       |    |    |
| 22.5-31.3 | 5.5-5  |                                                    |    |    |                                                       |    |    |
| 15.6-22.5 | 6-5.5  |                                                    |    |    |                                                       |    |    |
| 11-15.6   | 6.5-6  |                                                    |    |    |                                                       |    |    |
| 7.8-11    | 7-6.5  |                                                    |    |    |                                                       |    |    |
| 5.7-7.8   | 7.5-7  |                                                    |    |    |                                                       |    |    |
| 3.9-5.7   | 8-7.5  |                                                    |    |    |                                                       |    |    |
| 2.9-3.9   | 8.5-8  |                                                    |    |    |                                                       |    |    |
| 2-2.9     | 9-8.5  |                                                    |    |    |                                                       |    |    |
| 1.5-2     | 9.5-9  |                                                    |    |    |                                                       |    |    |
| 0.98-1.5  | 10-9.5 |                                                    |    |    |                                                       |    |    |
| < 0.98    | > 10   |                                                    |    |    |                                                       |    |    |





Table 2.4 Grain size range Test 2, fraction < 22.5  $\mu\text{m}$ .

|           |           | TEST 2: fraction < 22.5 μm WITH ultrasonic treatment |    |    | TEST 2: fraction < 22.5 μm WITHOUT ultrasonic treatment |    |    |
|-----------|-----------|------------------------------------------------------|----|----|---------------------------------------------------------|----|----|
|           | Sample    | S1                                                   | S2 | S3 | S1                                                      | S2 | S3 |
|           | Sample ID |                                                      |    |    |                                                         |    |    |
| μm        | phi       | %                                                    | %  | %  | %                                                       | %  | %  |
| > 22.5    | < 5.5     |                                                      |    |    |                                                         |    |    |
| 15.6-22.5 | 6-5.5     |                                                      |    |    |                                                         |    |    |
| 11-15.6   | 6.5-6     |                                                      |    |    |                                                         |    |    |
| 7.8-11    | 7-6.5     |                                                      |    |    |                                                         |    |    |
| 5.7-7.8   | 7.5-7     |                                                      |    |    |                                                         |    |    |
| 3.9-5.7   | 8-7.5     |                                                      |    |    |                                                         |    |    |
| 2.9-3.9   | 8.5-8     |                                                      |    |    |                                                         |    |    |
| 2-2.9     | 9-8.5     |                                                      |    |    |                                                         |    |    |
| 1.5-2     | 9.5-9     |                                                      |    |    |                                                         |    |    |
| 0.98-1.5  | 10-9.5    |                                                      |    |    |                                                         |    |    |
| < 0.98    | > 10      |                                                      |    |    |                                                         |    |    |

Table 2.5 Grain size range Test 2, fraction < 250  $\mu\text{m}$ .

|           |        | TEST 2: fraction < 250 μm WITH ultrasonic treatment |    |    | TEST 2: fraction < 250 μm WITHOUT ultrasonic treatment |    |    |
|-----------|--------|-----------------------------------------------------|----|----|--------------------------------------------------------|----|----|
| Sample    |        | S1                                                  | S2 | S3 | S1                                                     | S2 | S3 |
| Sample ID |        |                                                     |    |    |                                                        |    |    |
| μm        | phi    | %                                                   | %  | %  | %                                                      | %  | %  |
| > 250     | < 2    |                                                     |    |    |                                                        |    |    |
| 176.8-250 | 2.5-2  |                                                     |    |    |                                                        |    |    |
| 125-176.8 | 3-2.5  |                                                     |    |    |                                                        |    |    |
| 88.4-125  | 3.5-3  |                                                     |    |    |                                                        |    |    |
| 62.5-88.4 | 4-3.5  |                                                     |    |    |                                                        |    |    |
| 44.2-62.5 | 4.5-4  |                                                     |    |    |                                                        |    |    |
| 31.3-44.2 | 5-4.5  |                                                     |    |    |                                                        |    |    |
| 22.5-31.3 | 5.5-5  |                                                     |    |    |                                                        |    |    |
| 15.6-22.5 | 6-5.5  |                                                     |    |    |                                                        |    |    |
| 11-15.6   | 6.5-6  |                                                     |    |    |                                                        |    |    |
| 7.8-11    | 7-6.5  |                                                     |    |    |                                                        |    |    |
| 5.7-7.8   | 7.5-7  |                                                     |    |    |                                                        |    |    |
| 3.9-5.7   | 8-7.5  |                                                     |    |    |                                                        |    |    |
| 2.9-3.9   | 8.5-8  |                                                     |    |    |                                                        |    |    |
| 2-2.9     | 9-8.5  |                                                     |    |    |                                                        |    |    |
| 1.5-2     | 9.5-9  |                                                     |    |    |                                                        |    |    |
| 0.98-1.5  | 10-9.5 |                                                     |    |    |                                                        |    |    |
| < 0.98    | > 10   |                                                     |    |    |                                                        |    |    |

## 2.3 Data treatment

### Data reported by participating laboratories (Raw data)

In the tables below is reported the number of laboratories participating to Exercise 1 and Exercise 2 that have returned results of S1, S2 and S3 samples.

For the Exercise 1 not all laboratories filled all the fields in the request format. For this, we have distinguished four different data classes and counted the laboratories who have provided such information (Table 2.6). The classes are: “sand and mud”, “sand, mud, silt and clay”, “sand, sand fractions and mud” and “total fraction”. All laboratories reported results relating sand and mud quantity in the samples S2 and S3. The “total fraction” has the same information required by the request format.

Table 2.6 Number of Laboratories who provided informations on four textural classes (Exercise 1).

| EXERCISE 1 |              |                          |                              |               |
|------------|--------------|--------------------------|------------------------------|---------------|
| Sample     | Sand and mud | Sand, mud, silt and clay | Sand, sand fractions and mud | All fractions |
| S1         | 37           | 26                       | 31                           | 23            |
| S2         | 38           | 31                       | 31                           | 27            |
| S3         | 38           | 31                       | 31                           | 27            |

Similarly, for the Exercise 2 we distinguished seven different data classes (Table 2.7).

Table 2.7 Number of Laboratories who provided information on seven textural classes (Exercise 2).

| EXERCISE 2 |        |                                 |                                    |                                   |                                      |                                  |                                     |
|------------|--------|---------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| Sample     | >63 µm | <63µm with ultrasonic treatment | <63µm without ultrasonic treatment | <22.5µm with ultrasonic treatment | <22.5µm without ultrasonic treatment | <250µm with ultrasonic treatment | <250µm without ultrasonic treatment |
| S1         | 17     | 15                              | 17                                 | 10                                | 11                                   | 11                               | 12                                  |
| S2         | 17     | 15                              | 17                                 | 13                                | 13                                   | 13                               | 14                                  |
| S3         | 17     | 15                              | 17                                 | 13                                | 13                                   | 13                               | 14                                  |

### Processed data

Raw data reported by participating laboratories have been processed as follows:

#### a) Compositional data

Compositional or closed data (Aitchison, 1986) are multivariate data with positive values that sum up to a constant, in our case 100 being the data expressed in percentages. In mathematical notation a composition from a laboratory is given by  $x = (x_1, \dots, x_D)$  where  $D$  is the number of the components. So we assume that each component is a positive number,  $x_i > 0$ , and

$$\sum_{i=1}^D x_i = 100.$$

Due to this last constraint, standard statistical methods can lead to questionable results if they are directly applied to the original, closed data.

Instead it is well established practice to transform the data using transformations that preserve the specific geometry of compositional data on the simplex (also called Aitchison geometry). In particular we will use the centered logratio (clr) transformation for the composition  $x$ :

$$y = (y_1, \dots, y_D)' = \left( \log \frac{x_1}{\sqrt[D]{\prod_{i=1}^D x_i}}, \dots, \log \frac{x_D}{\sqrt[D]{\prod_{i=1}^D x_i}} \right)$$

Note that this transformation results in collinear data because  $\sum_{i=1}^D y_i = 0$ .

#### *b) Dealing with zeros*

It is important to note that the statistical analysis of compositional data is based on logratios of parts, then it is not suitable when zeros are present in a data set.

We can distinguish two kinds of zeros: *essential zeros*-or absolute absence of the part in the observation and *rounded zeros*- or presence of a component, but below detection limit. In our case we have faced to this second kind of zeros and it seems reasonable to replace them by a suitable value.

We use a multiplicative replacement strategy (mrs; Martin-Fernandez et al., 2003) where the original composition  $x$  is replaced by  $r = (r_1, \dots, r_D)$ . Each replaced part  $r_i$  is calculated according to the following formula

$$r_i = \begin{cases} \Delta_i, & \text{if } x_i = 0 \\ \left(1 - \frac{\sum_{k|x_k=0} \Delta_k}{100}\right) x_i, & \text{if } x_i > 0 \end{cases}$$

where  $\Delta_i$  is the imputed value on the part  $x_i$ . In our case we have set the imputed value  $\Delta_i$  equal to the halved detection limit 0.005.

#### **Statistical estimate of the reference value and z-score**

In intercalibration study a widespread used estimate of the unknown reference value is given by the mean of the observed values for all laboratories. In presence of outlier values, instead of discharging the values, we use a robust estimate (Analytical Methods Committee, 1989), given by the median of the data,

$$\text{reference value} = \text{median}_i x_i$$

For an assessment of laboratory performance, a z-score is usually calculated according to the formula:

$$z_k = \frac{x_k - \text{reference value}}{s},$$

where  $k$  denotes the laboratory and  $x_k$  is the value of the laboratory  $k$  and  $s$  the standard deviation of the data.

The z-score expresses the difference between the value of the laboratory and the reference value estimated by the median of the values observed in all laboratories, normalized by the statistical

variability. Performance of the laboratory is considered to be acceptable when the absolute value of this difference is less than or equal to two. The measurement is regarded to be questionable when the absolute value is greater than two and less or equal to three, unsatisfactory when this is greater than 3.

These limits works well if the data show a symmetric distribution as the normal distribution without outlier values. Compositional data are intrinsically skewed because bounded between 0 and 100, so we have adopted this procedure for evaluating the performance of the laboratories.

First of all we checked if rounded zeros are present. If any, the corresponding compositions were modified using mrs. Then we transformed the data  $x$  using the clr transformation and getting the part of the composition  $y$ . Finally, the z-score has been evaluated by

$$z_k = \frac{y_k - \text{median}_i y_i}{1.486 \times \text{MAD}}$$

where  $y_k$  is the transformed compositional value of the laboratory  $k$ . As a measure of variability we use the robust measure given by the Mean Absolute Deviation (MAD)

$$\text{MAD} = \text{median}_i (|y_i - \text{median}_j(y_j)|) ;$$

corrected by the scale factor 1.486 to be consistent with the normal distribution.

Afterwards (Cap. 3.2 - Evaluation of laboratories performance) the performances of the laboratories will be represented by both z-score plots (symmetric around median<sub>i</sub>  $x_i$ , that match z-score=0) and % plots, with an asymmetry arising from real value non-normal distribution around median<sub>i</sub>  $x_i$ .

### 3 Results and discussion

#### 3.1 Instrument types

##### Exercise 1

Instruments for measuring the sediment grain-size distribution tested in the Exercise 1 were: the Sieve (“Giuliani”, ASTM, Endecotts, Shaker Analysette 3, Retsch AS 200), the Sedigraph (Mod. 5100 and 5120), the Hydrometer, the Granulometer (Mod. Helos, TDF Midel), the Coulter LS (Mod. 230 and 13320), the Malvern Mastersizer (Mod. 1000 and 2000 S, Micro), the Spectrometer (Mod. Helos/kf), the Micromeritics Digisizer, the LISST 100X, the Galai CIS-1 and the Coulter Counter (Figure 3.1).

In summary, instruments represent five different measuring principles: gravity, sedimentation, laser diffraction, time of transition and electroresistance particle counting. Sieve use the gravity measuring principle, hydrometer and sedigraph the sedimentation, granulometer, Coulter LS, Malvern Mastersize, Spectrometer, Micromeritics Digisizer, LISST 100X the laser diffraction. Galai is based on time of transition and Coulter Counter on electroresistance particle counting (Figure 3.1).

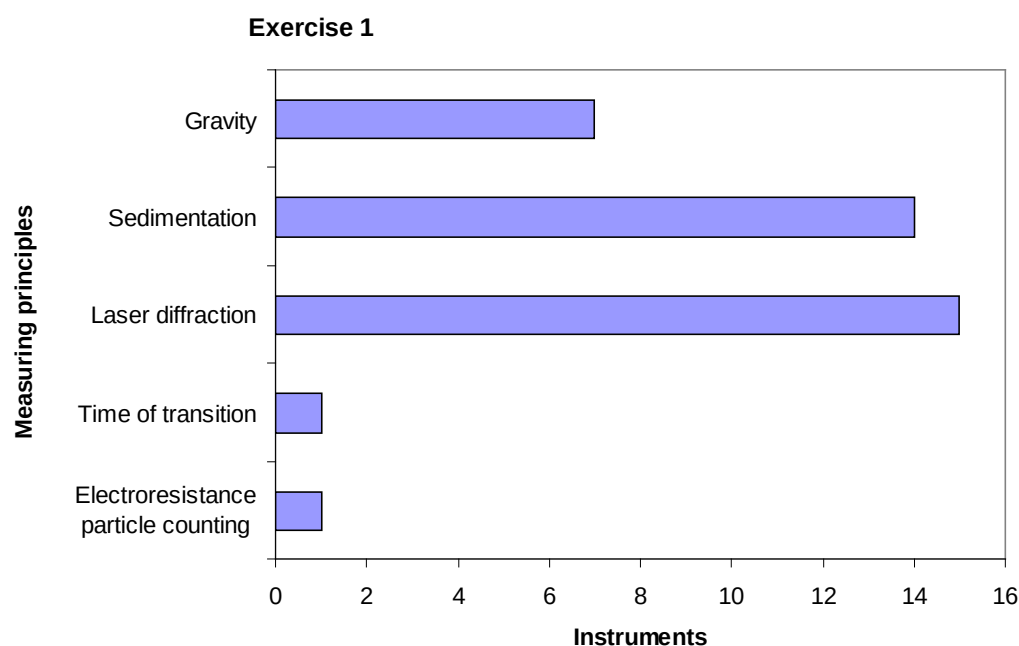


Figure 3.1 Measuring principles of Instruments tested in Exercise 1.

Upon 38 participants to the Exercise 1, 7 used instruments based on gravity principle, 14 sedimentation, 15 laser diffraction, 1 time of transition and 1 electroresistance particle counting (Figure 3.1).

More in detail, upon 38 participants to the Exercise 1, 16 used sieve for sand and other instruments (Sedigraph III, Hydrometer, Spectrometer, Granulometer, Mastersizer Micro and Galai CIS-1) for mud fractions, 1 used tube for sand and the Sedigraph III for mud fractions, 7 used only sieve for sand fractions, 13 used only laser diffraction instruments (Granulometer

TDF Midel, Helos, Coulter LS, Malvern Mastersizer, Spectrometer, Micromeritics Digisizer and LISST 100X) for sand and mud fractions, 1 used only Coulter Counter for sand and mud fractions.

### Exercise 2

Instruments for measuring the sediment grain-size distribution tested in the Exercise 2 were: the Sedigraph III (Mod. 5100 and 5120), the Coulter LS (Mod. 230 and 13320), the Granulometer, the Malvern Mastersizer (Mod. 1000 and 2000 S, Micro), the Spectrometer (Mod. Helos/kf), the Galai CIS-1 and the Coulter Counter (Figure 3.2).

In summary, instruments represent four different measuring principles: sedimentation, laser diffraction, time of transition and electroresistance particle counting. Sedigraph are based on sedimentation. Granulometer, Coulter LS, Malvern Mastersizer and Spectrometer use laser diffraction. Galai is based on time of transition and Coulter Counter on electroresistance particle counting (Figure 3.2).

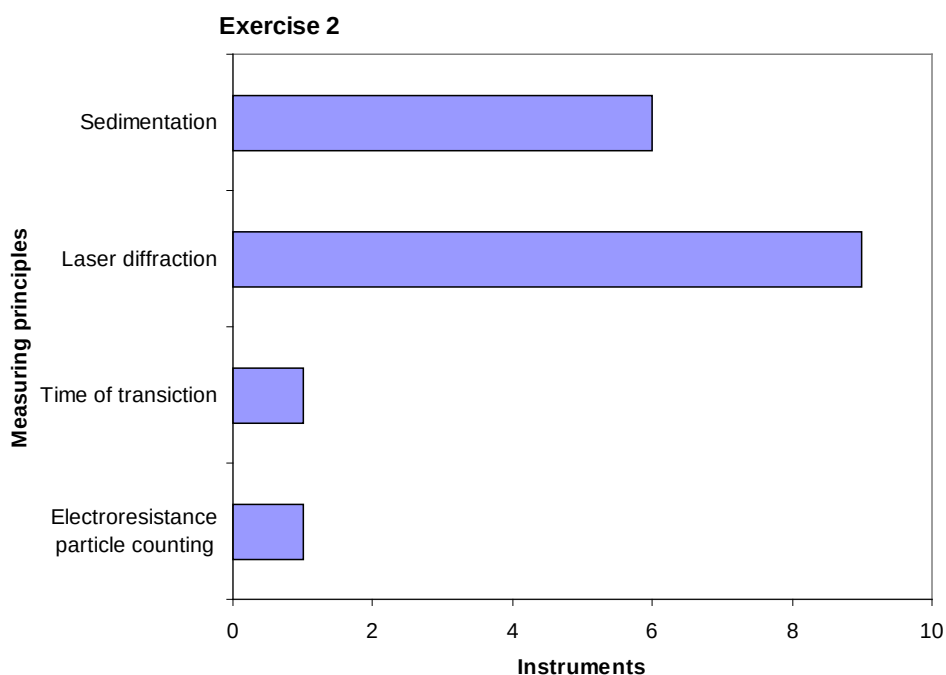


Figure 3.2 Instruments tested in Exercise 1 and their measuring principles.

Upon 17 participants to the Exercise 2, 6 used instruments based on sedimentation, 9 laser diffraction, 1 time of transition and 1 electro resistance particle counting (Figure 3.2).

More in detail, upon 17 participants to the Exercise 2, 17 returned results of fractions < and > 63  $\mu\text{m}$  and 14 of fractions <22.5  $\mu\text{m}$  and <250  $\mu\text{m}$ , as requested.

Whit regards to fractions <63  $\mu\text{m}$ , all laboratories used the sieve to separate sand and mud fractions. 6 laboratories analyzed mud fractions by Sedigraph III, 9 by Malvern Mastersizer, Granulometer, Spectrometer and Coulter LS, 1 by Galai Cis1 and 1 by Coulter Counter.

Fractions <22.5  $\mu\text{m}$  were determined by only the Malvern Mastersizer (1 laboratory), by sieve to separate fractions < and > 22.5  $\mu\text{m}$  and Sedigraph III for mud fractions (6 laboratories), by sieve to separate fractions < and > 22.5  $\mu\text{m}$  and Malvern Mastersizer, Granulometer, Coulter LS and Spectrometer for mud

fractions (6 laboratories), by sieve to separate fractions < and > 22.5 µm and Galai Cis-1 for mud fractions (1 laboratory).

As regards fractions <250 µm, all laboratories used sieve to separate fractions < and > 250 µm. 5 laboratories analyzed fractions <250 µm by Sedigraph III, 8 by Malvern Mastersizer, the Spectrometer and Coulter LS and 1 by Galai Cis-1.

All laboratories distinguished between fraction < and > 63 µm by the sieve. Fractions > 63 µm were determined by sieve (10 laboratories), by Malvern Mastersizer and Coulter LS (5 laboratories), by Galai Cis1 (1 laboratory) and by Coulter Counter (1 laboratory).

### 3.2 Evaluation of laboratories performance

#### Exercise 1

In the table below are reported the instrument measuring principles used by each laboratory in the Exercise 1.

Table 3.1 Instrument measuring principles used by each laboratory in the Exercise 1.

| Laboratory ID | Instruments measuring principles                       |
|---------------|--------------------------------------------------------|
| 0             | gravity + sedimentation (Sedigraph)                    |
| 1             | gravity + sedimentation (Hydrometer)                   |
| 2             | laser diffraction (Coulter LS)                         |
| 3             | gravity + sedimentation (Hydrometer)                   |
| 4             | gravity + laser diffraction (granulometer)             |
| 5             | gravity + sedimentation (Sedigraph)                    |
| 6             | gravity                                                |
| 7             | gravity + sedimentation (Sedigraph)                    |
| 8             | gravity                                                |
| 9             | laser diffraction (granulometer)                       |
| 10            | gravity + sedimentation (Sedigraph)                    |
| 11            | gravity                                                |
| 12            | laser diffraction (Malvern M.)                         |
| 13            | laser diffraction (Malvern M.)                         |
| 14            | sedimentation (tube) + sedimentation (Sedigraph)       |
| 15            | gravity + sedimentation (Hydrometer)                   |
| 16            | gravity                                                |
| 17            | gravity + laser diffraction (spectrometer)             |
| 18            | laser diffraction (Malvern M.)                         |
| 19            | gravity + sedimentation (Sedigraph)                    |
| 21            | gravity                                                |
| 22            | electroresistance counting particles (Coulter counter) |
| 23            | laser diffraction (Coulter LS)                         |
| 24            | laser diffraction (Coulter LS)                         |
| 25            | laser diffraction (Malvern M.)                         |
| 26            | laser diffraction (M.Digisizer)                        |



| Laboratory ID | Instruments measuring principles                |
|---------------|-------------------------------------------------|
| 27            | laser diffraction (Malvern M.)                  |
| 28            | gravity + laser diffraction (Mastersizer Micro) |
| 29            | gravity + sedimentation (Sedigraph)             |
| 30            | gravity                                         |
| 31            | gravity + sedimentation (Sedigraph)             |
| 32            | laser diffraction (Coulter LS)                  |
| 33            | gravity                                         |
| 34            | laser diffraction (LISST)                       |
| 35            | gravity + time of transitino (Galai)            |
| 36            | gravity + sedimentation (Sedigraph)             |
| 37            | gravity + sedimentation (Sedigraph)             |
| 38            | gravity + sedimentation (Sedigraph)             |

Among all laboratories that received the sample, 38 laboratories reported results for Exercise 1.

In the following plots, the performances of the laboratories will be represented by both z-score and measured values (%).

The performance of the laboratories have been considered to be acceptable ('S-Satisfactory') when z-score was less than or equal to 2. The measurement is regarded to be questionable ('Q-Questionable') when the absolute value is greater than 2 and less or equal to 3, unsatisfactory ('U-Unsatisfactory ') when this is greater than 3.

In the z-score plots, blue lines are equal to  $\pm 2 * z\text{-score}$  and red lines are equal to  $\pm 3 * z\text{-score}$ . In the % plots, black lines are equal to  $median_i x_i$ , blue lines are equal to  $\pm 2 * z\text{-score}$  and red lines are equal to  $\pm 3 * z\text{-score}$ . Numbers represent assigned lab number, black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U' (Figure 3.3÷Figure 3.26).

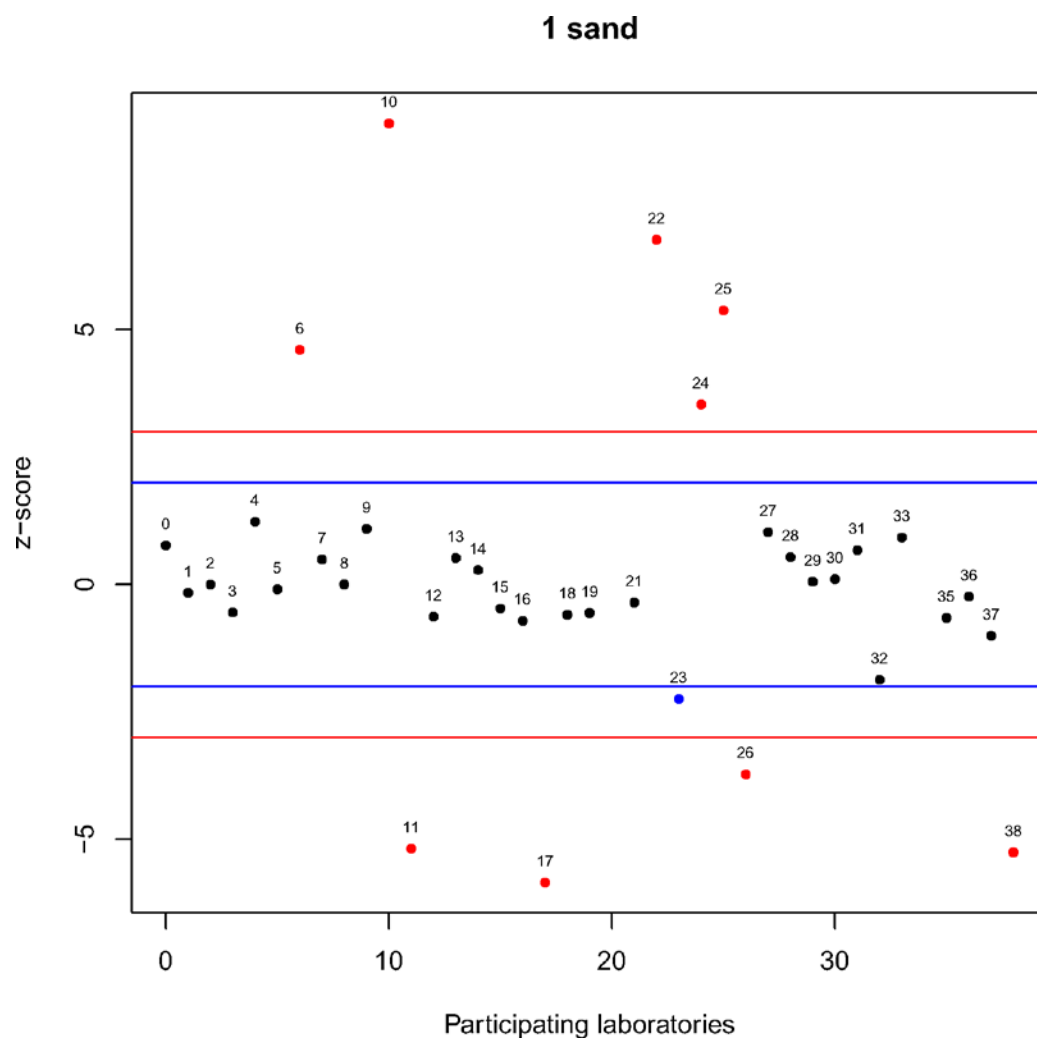


Figure 3.3 Results of Exercise 1 (z-score). Blue lines are equal to  $\pm 2 \cdot z\text{-score}$  and red lines are equal to  $\pm 3 \cdot z\text{-score}$ . Black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

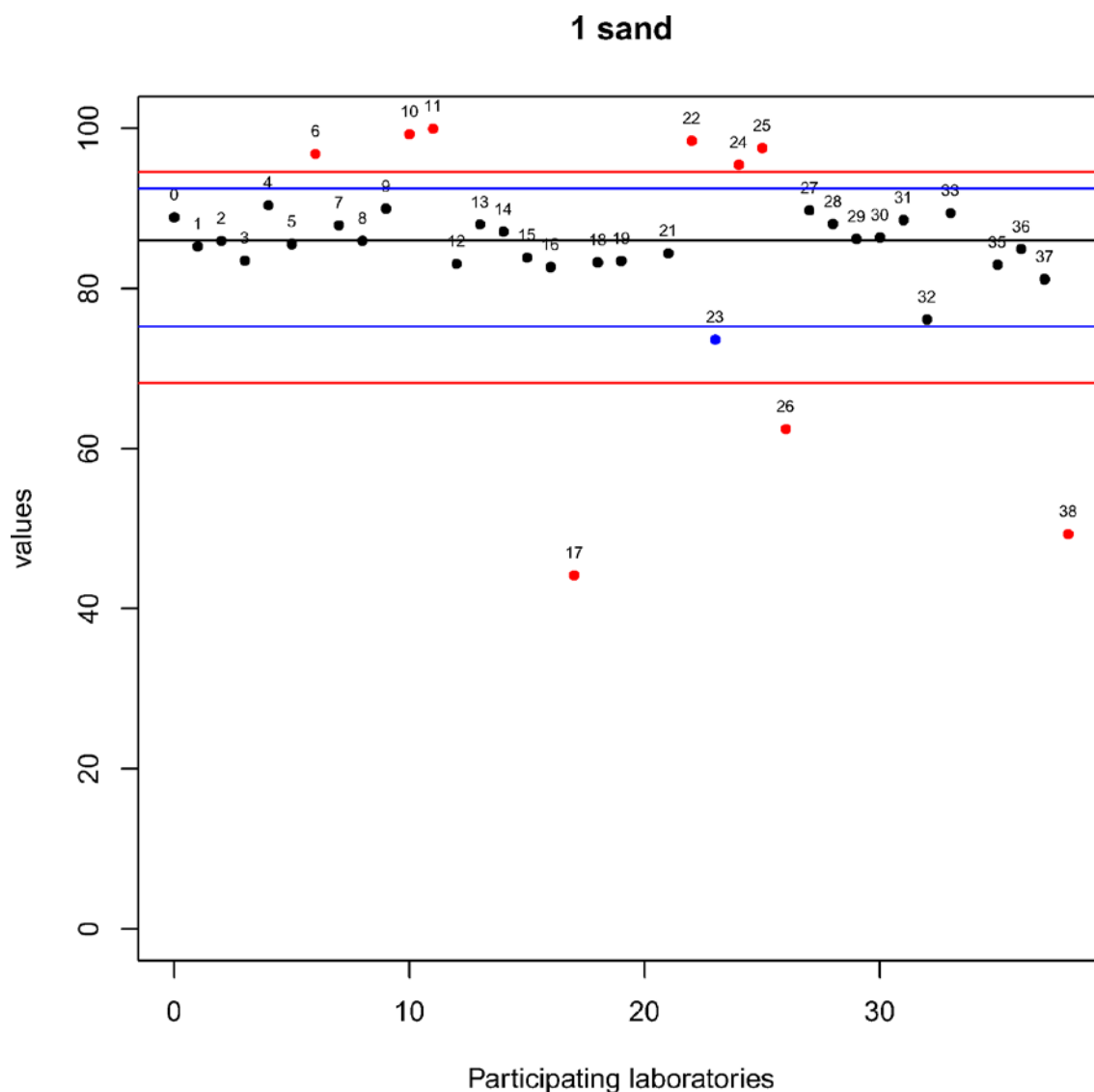


Figure 3.4 Results of Exercise 1 (%). Black line is equal to median,  $x_i$ , blue lines are equal to  $\pm 2 * z$ -score and red lines are equal to  $\pm 3 * z$ -score. Black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

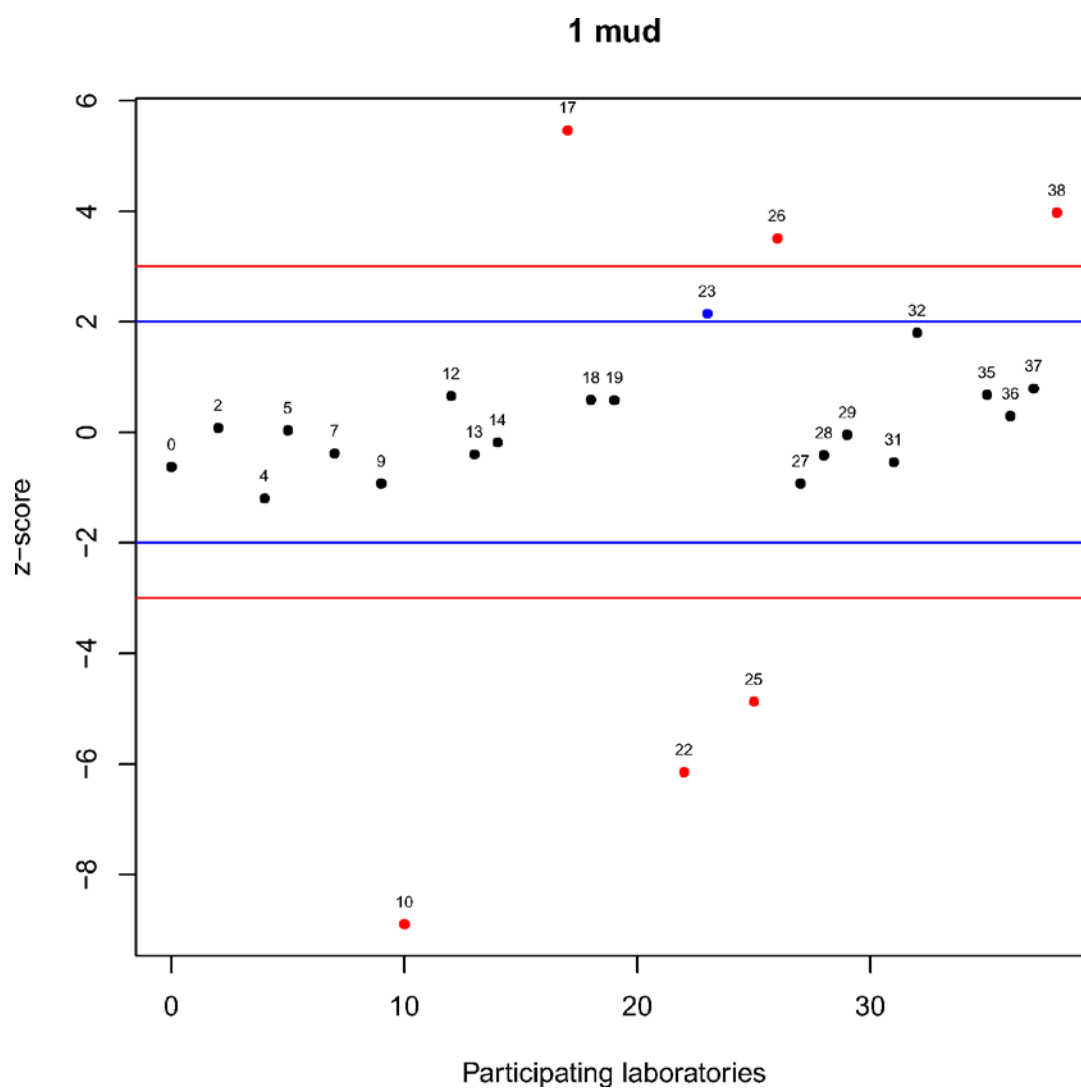


Figure 3.5 Results of Exercise 1 (z-score). Blue lines are equal to  $\pm 2 \cdot z\text{-score}$  and red lines are equal to  $\pm 3 \cdot z\text{-score}$ . Black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

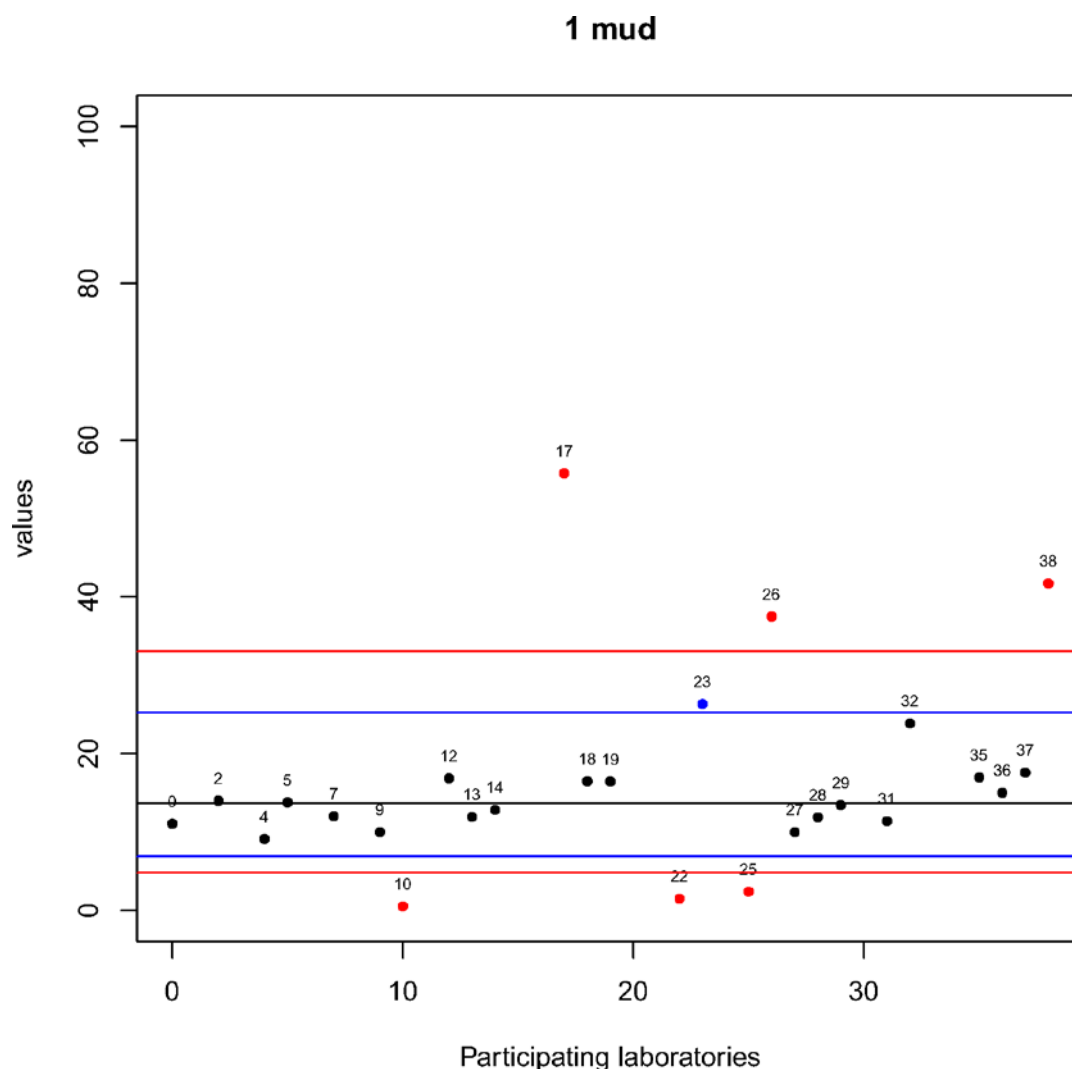


Figure 3.6 Results of Exercise 1 (%). Black line is equal to median  $x_i$ , blue lines are equal to  $\pm 2 * z\text{-score}$  and red lines are equal to  $\pm 3 * z\text{-score}$ . Black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

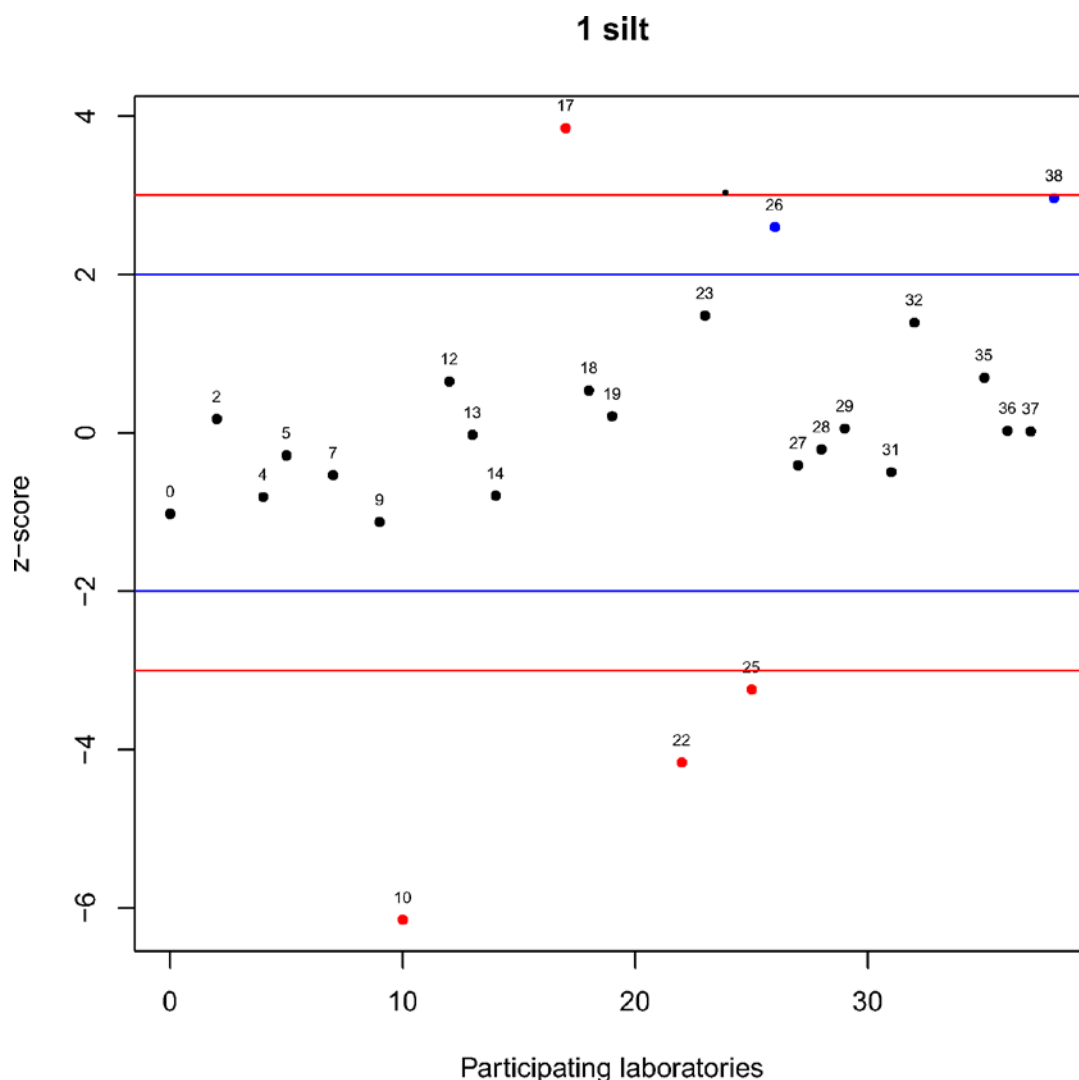


Figure 3.7 Results of Exercise 1 (z-score). Blue lines are equal to  $\pm 2 \cdot z\text{-score}$  and red lines are equal to  $\pm 3 \cdot z\text{-score}$ . Black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

### 1 silt

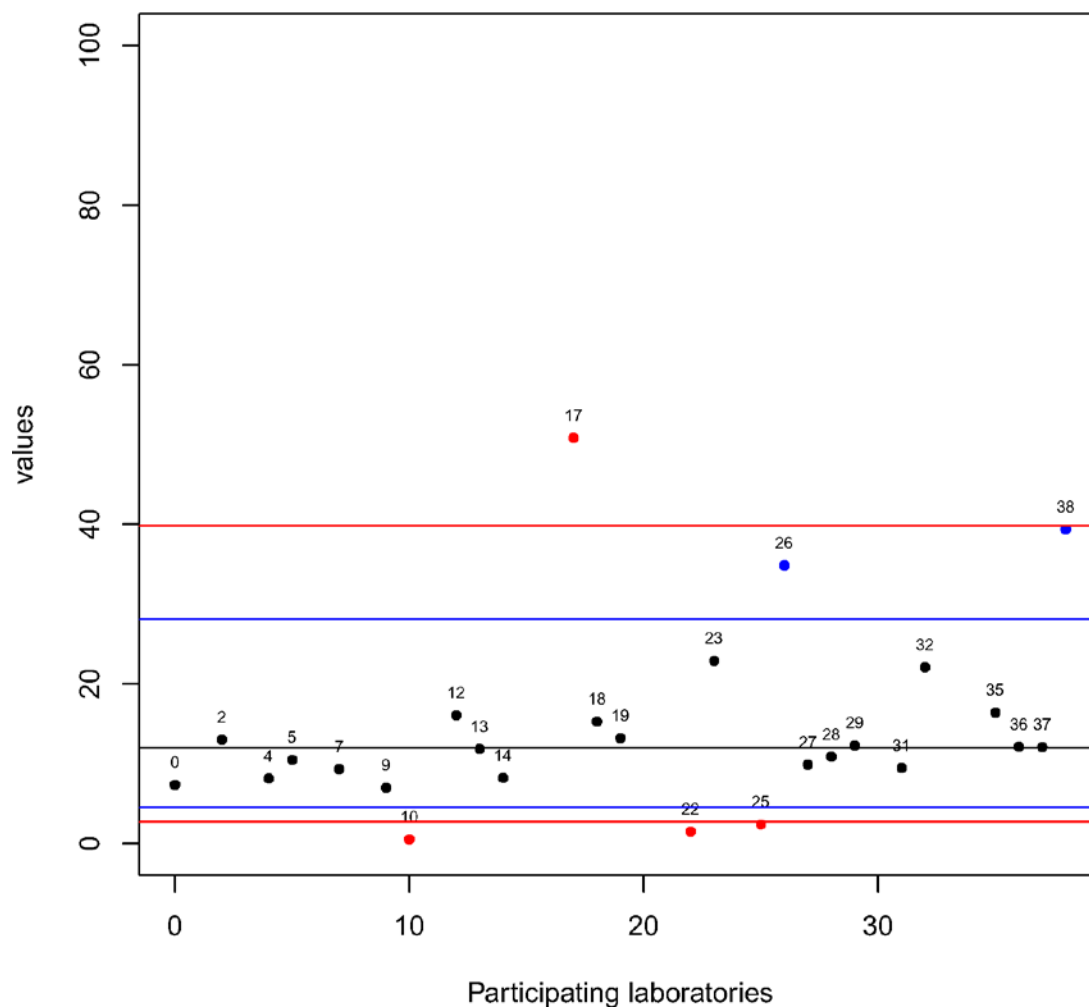


Figure 3.8 Results of Exercise 1 (%). Black line is equal to median  $x_i$ , blue lines are equal to  $\pm 2 * z$ -score and red lines are equal to  $\pm 3 * z$ -score. Black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.



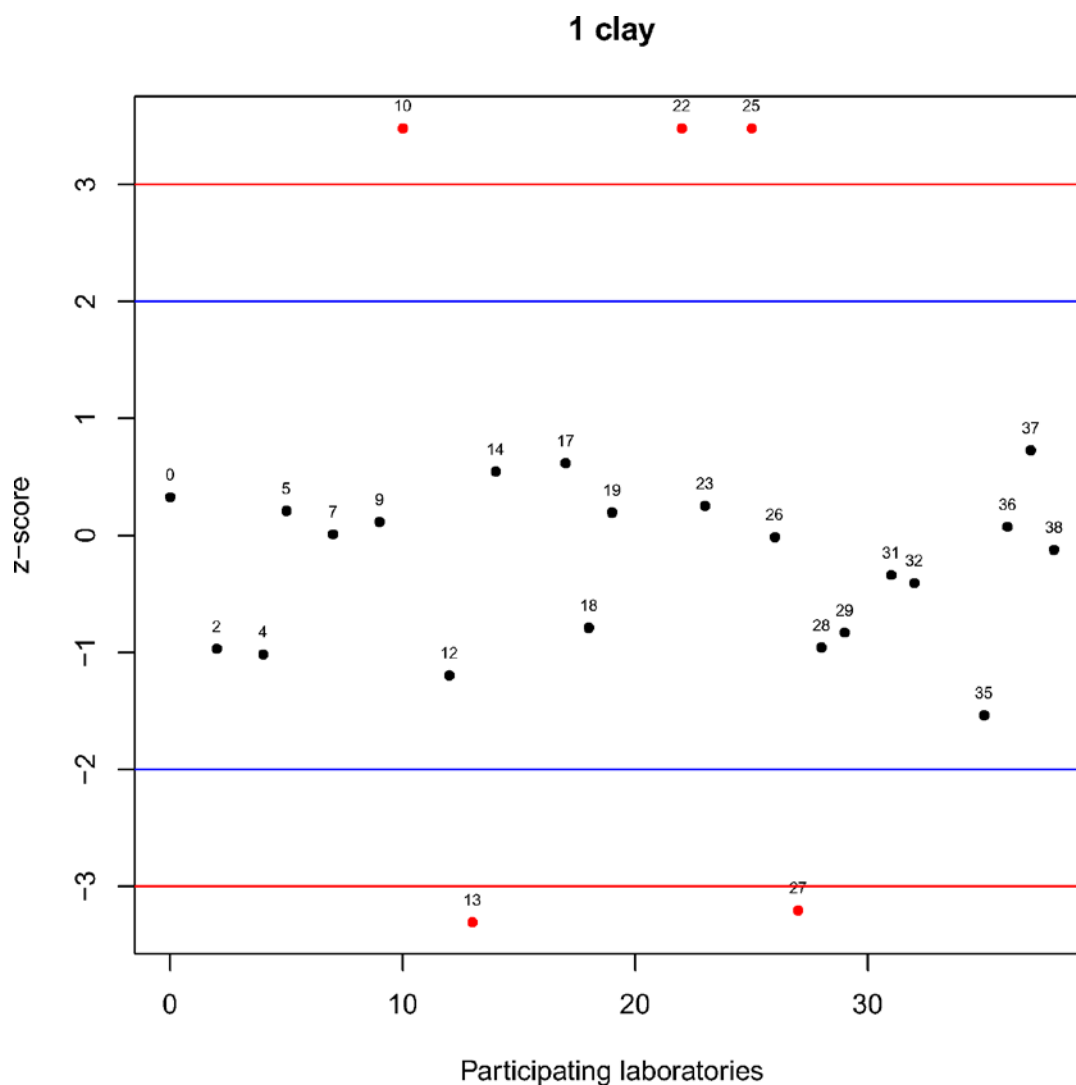


Figure 3.9 Results of Exercise 1 (z-score). Blue lines are equal to  $\pm 2$  \* z-score and red lines are equal to  $\pm 3$  \* z-score. Black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

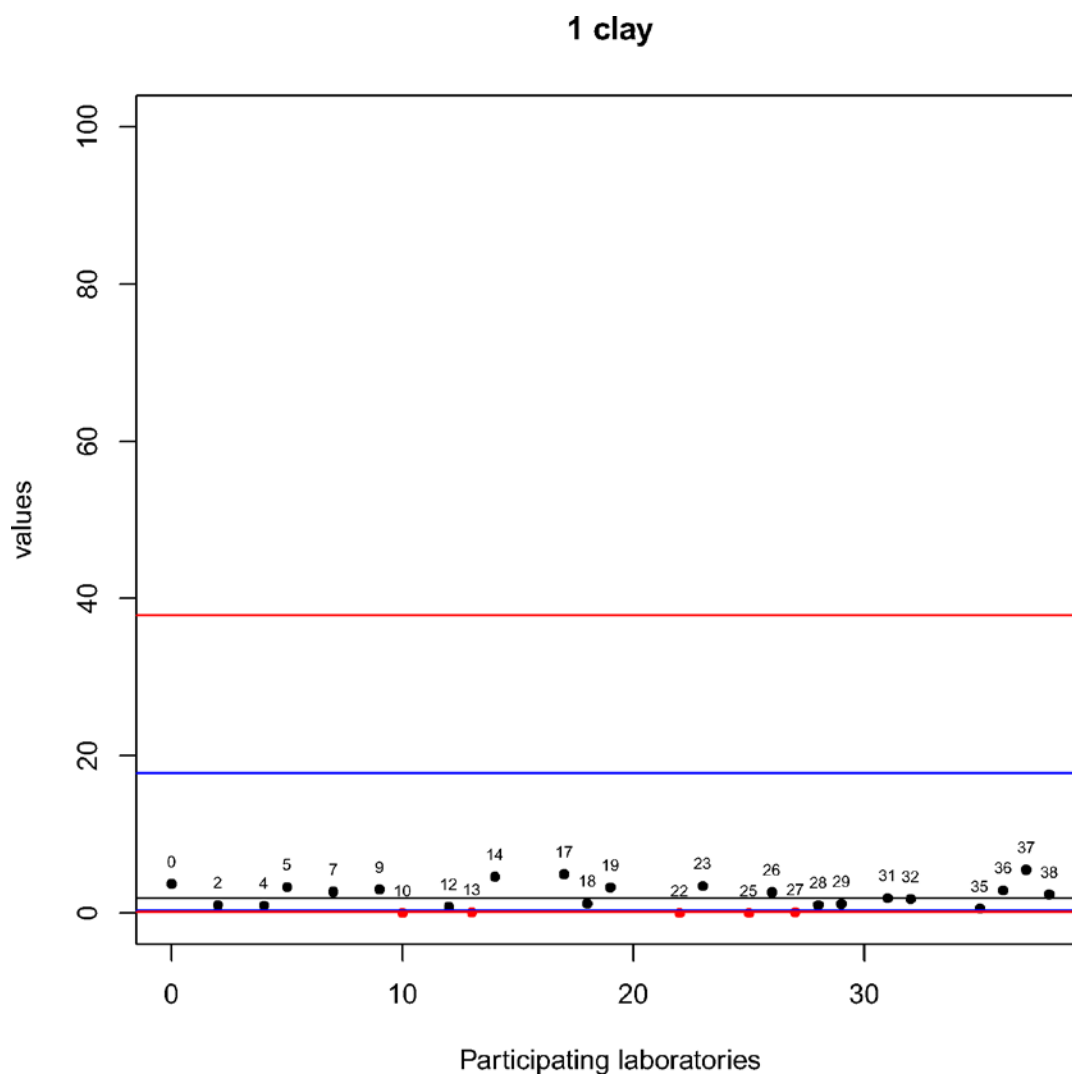


Figure 3.10 Results of Exercise 1 (%). Black line is equal to median;  $x_i$ , blue lines are equal to  $\pm 2 * z$ -score and red lines are equal to  $\pm 3 * z$ -score. Black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

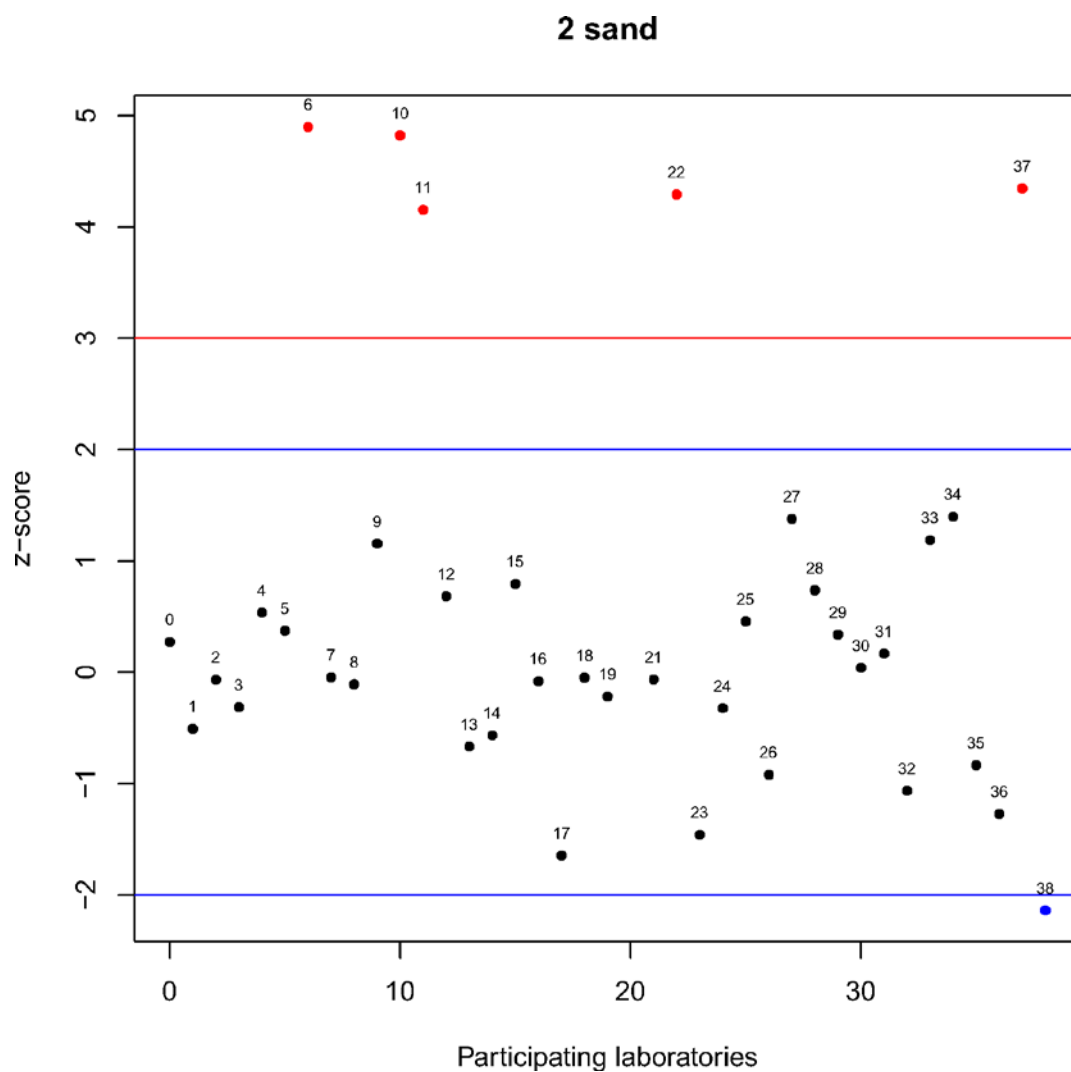


Figure 3.11 Results of Exercise 1 (z-score). Blue lines are equal to  $\pm 2 * z\text{-score}$  and red lines are equal to  $\pm 3 * z\text{-score}$ . Black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

## 2 sand

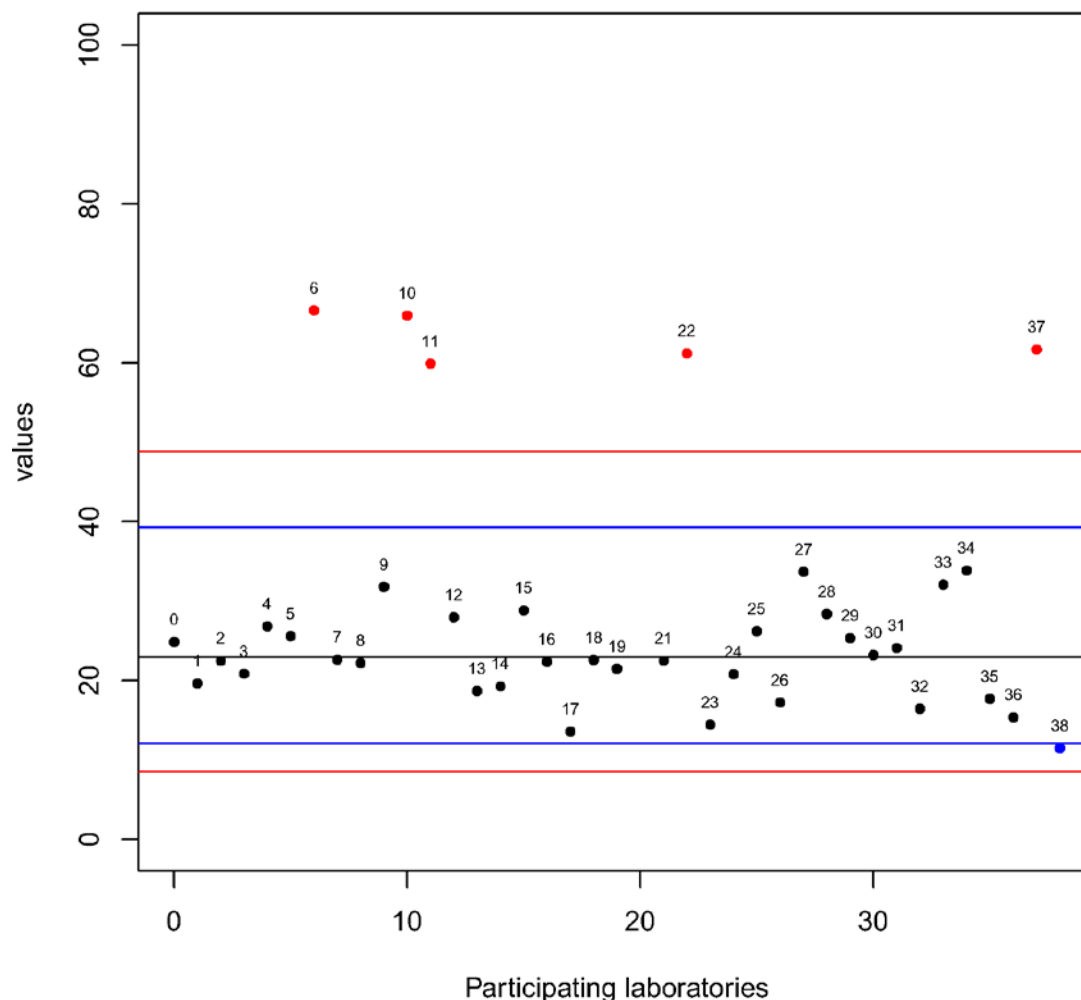


Figure 3.12 Results of Exercise 1 (%). Black line is equal to median  $x_i$ , blue lines are equal to  $\pm 2 * z$ -score and red lines are equal to  $\pm 3 * z$ -score. Black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

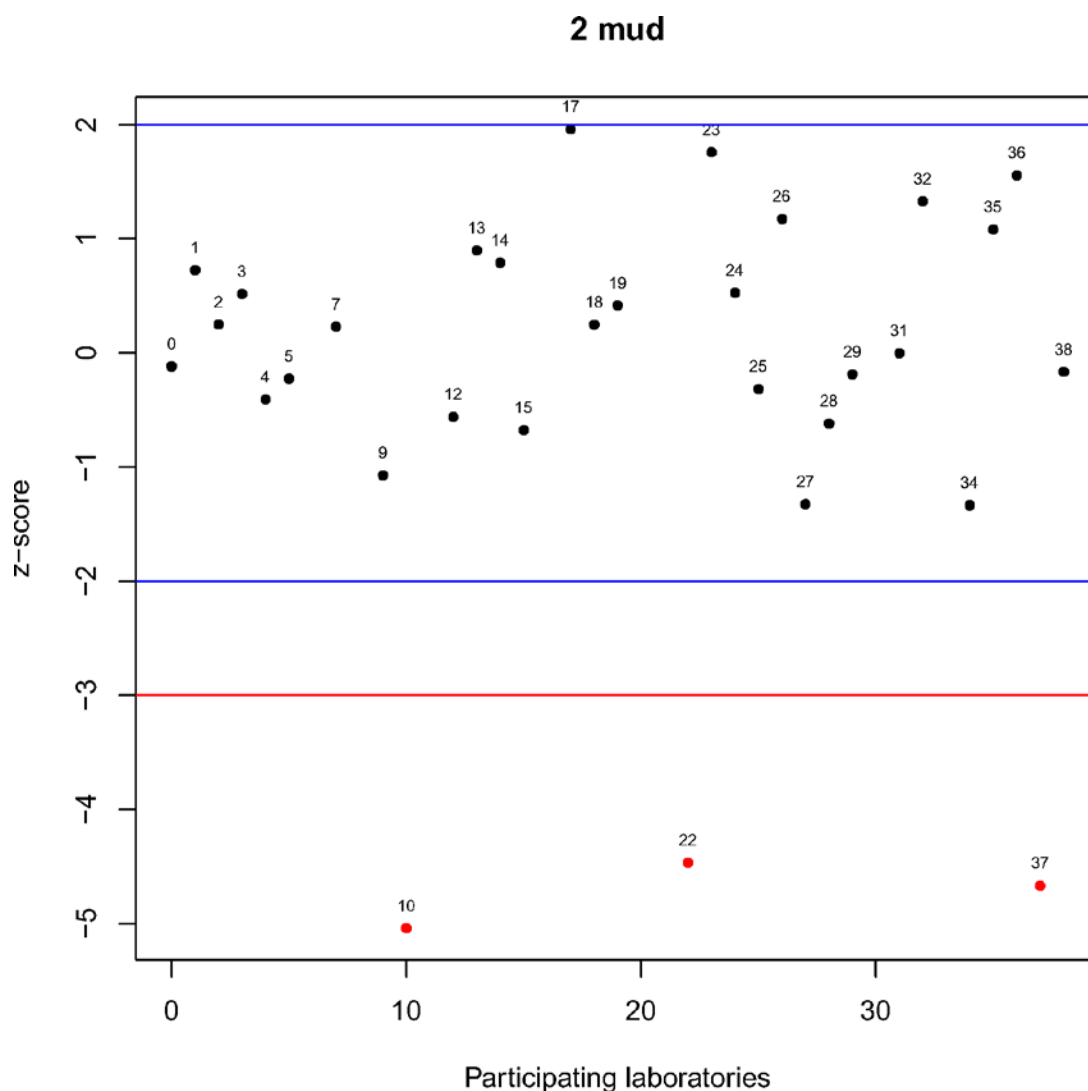


Figure 3.13 Results of Exercise 1 (z-score). Blue lines are equal to  $\pm 2 * z\text{-score}$  and red lines are equal to  $\pm 3 * z\text{-score}$ . Black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

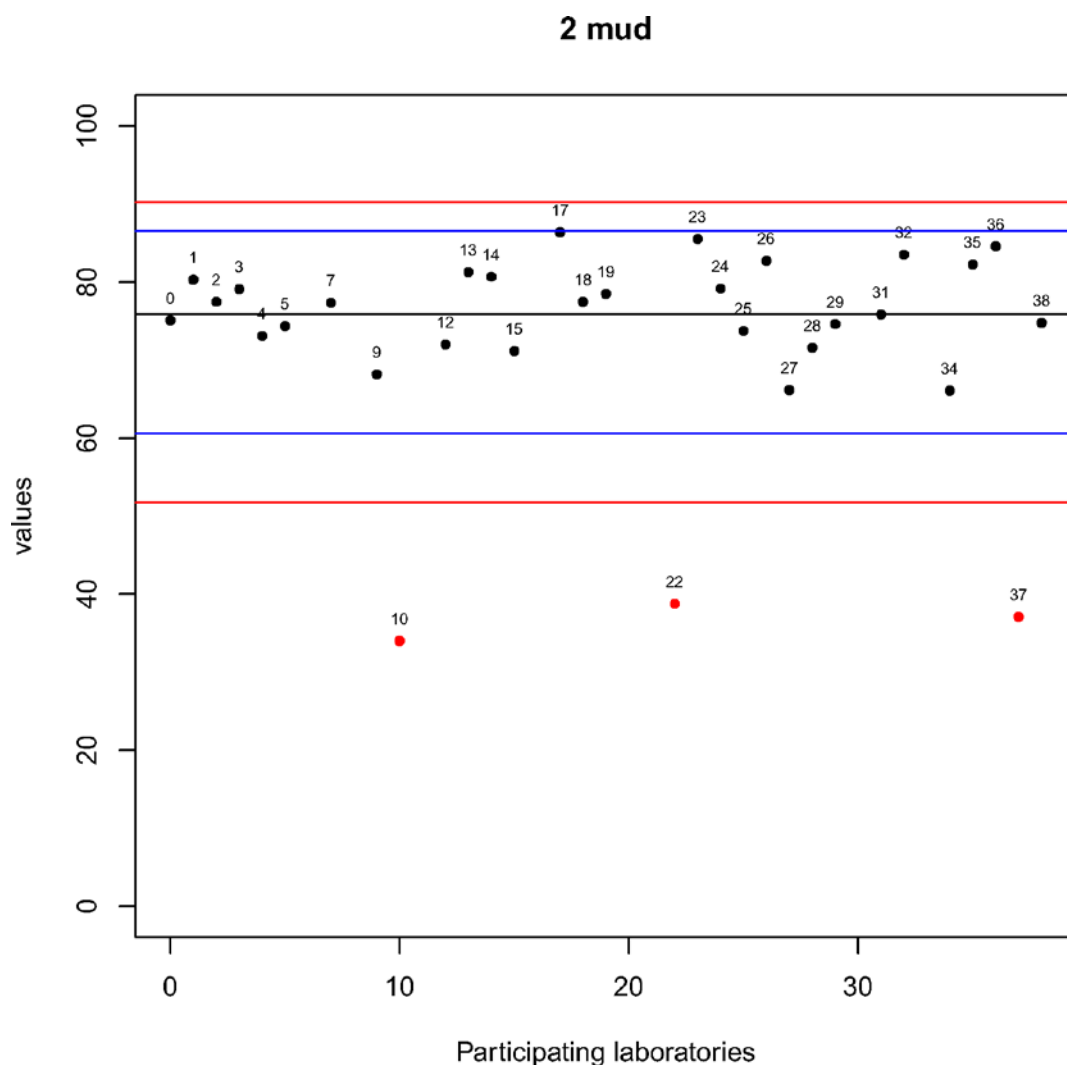


Figure 3.14 Results of Exercise 1 (%). Black line is equal to median  $x_i$ , blue lines are equal to  $\pm 2 * z\text{-score}$  and red lines are equal to  $\pm 3 * z\text{-score}$ . Black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

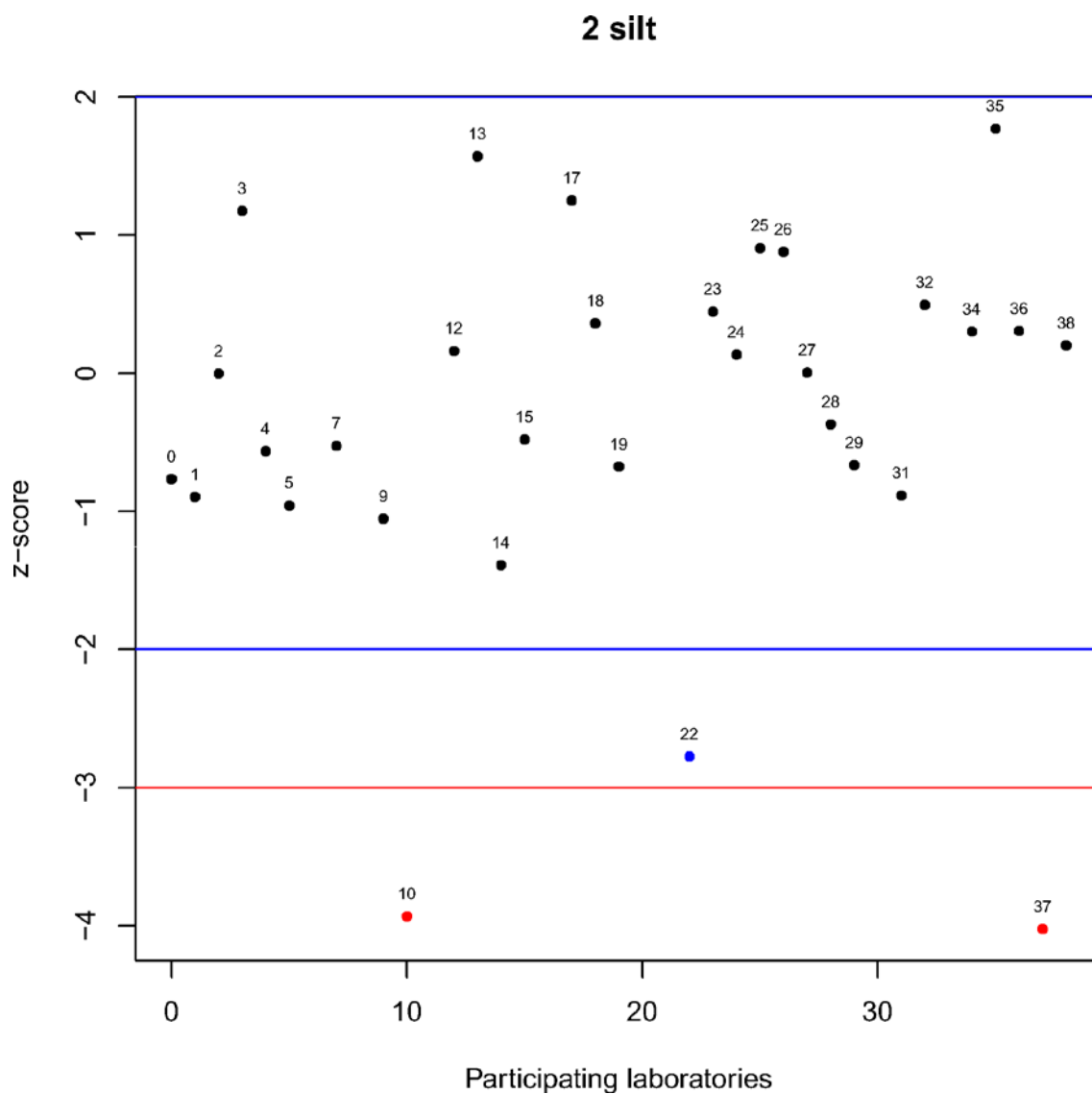


Figure 3.15 Results of Exercise 1 (z-score). Blue lines are equal to  $\pm 2 \cdot z\text{-score}$  and red lines are equal to  $\pm 3 \cdot z\text{-score}$ . Black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

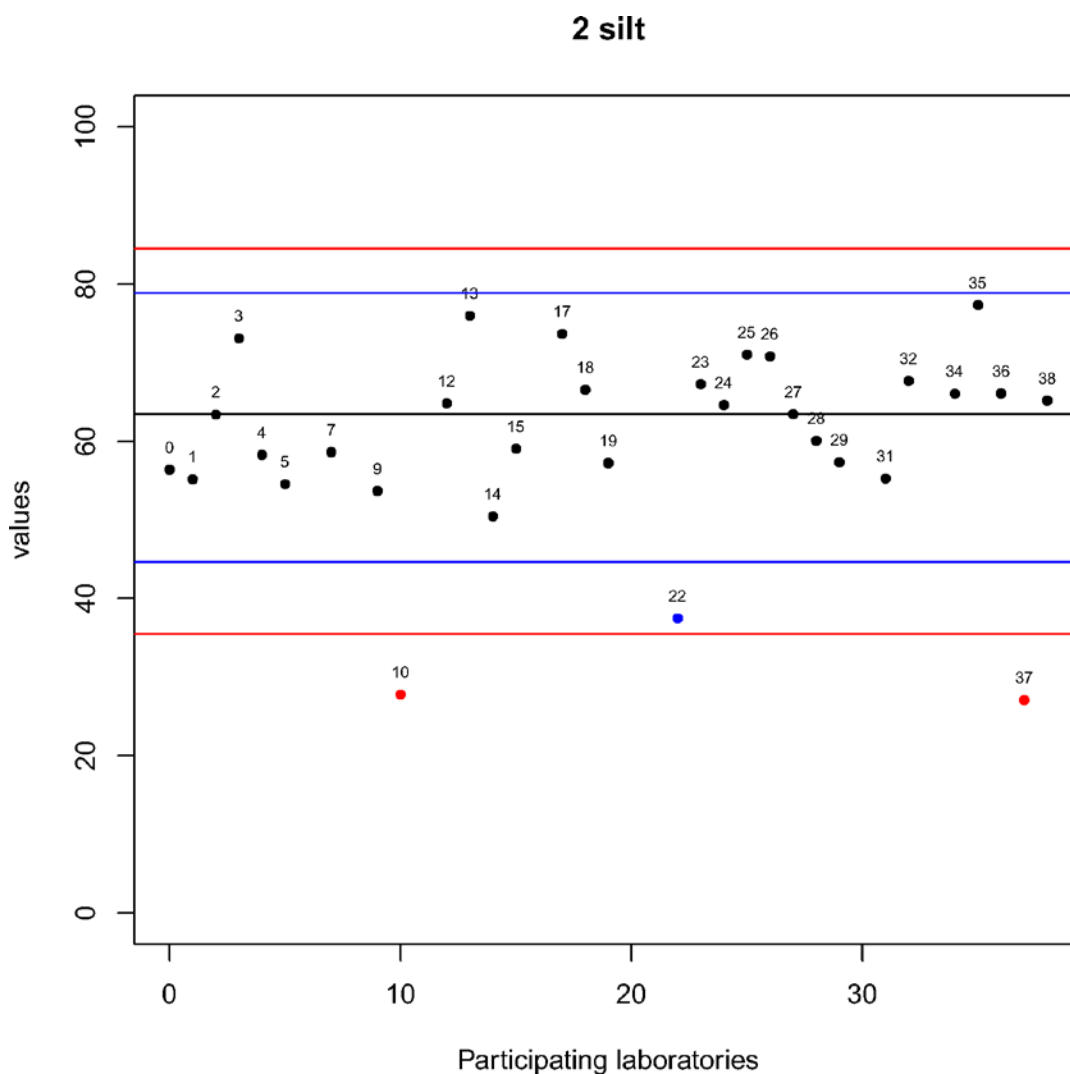


Figure 3.16 Results of Exercise 1 (%). Black line is equal to median;  $x_i$ , blue lines are equal to  $\pm 2 * z$ -score and red lines are equal to  $\pm 3 * z$ -score. Black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.



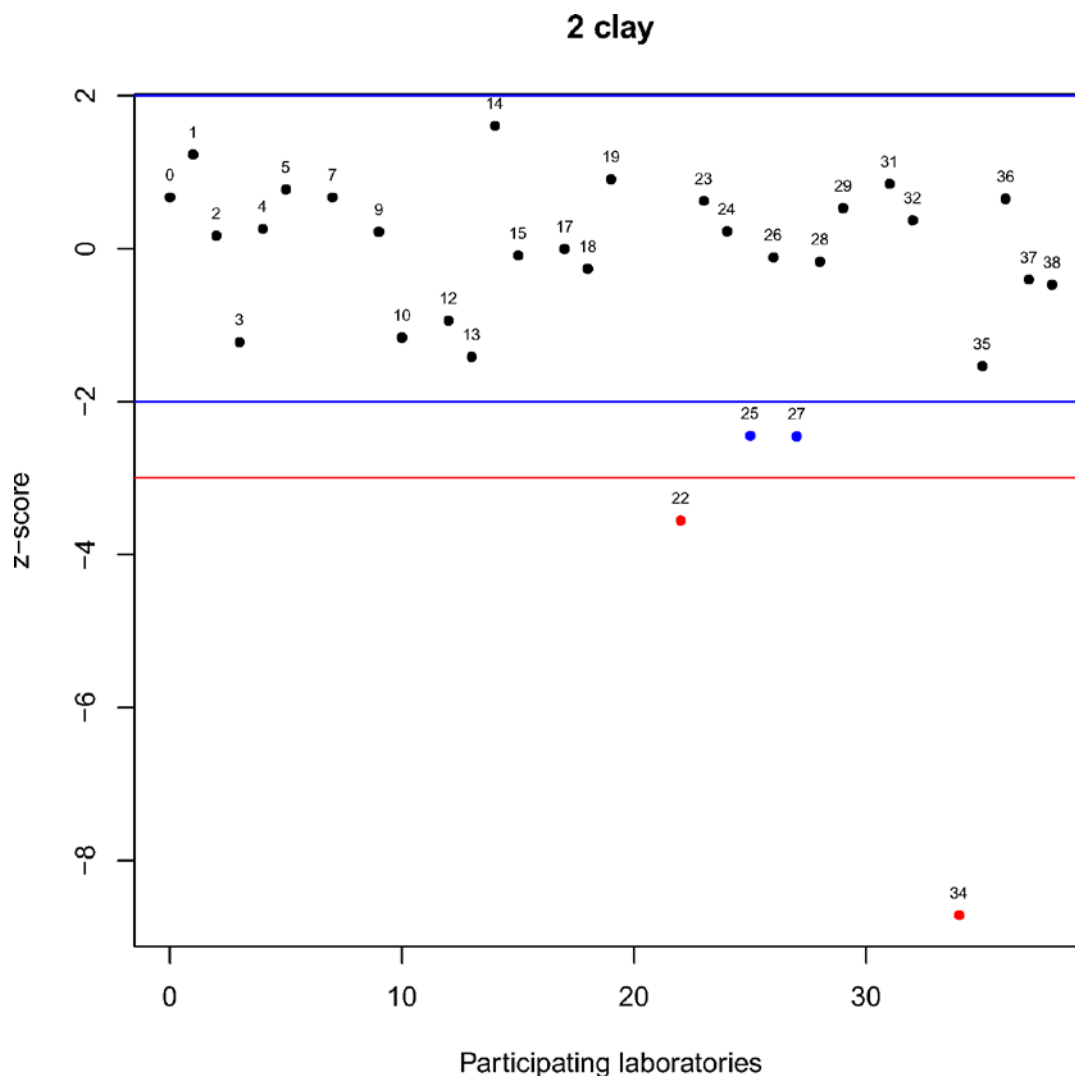


Figure 3.17 Results of Exercise 1 (z-score). Blue lines are equal to  $\pm 2$  \* z-score and red lines are equal to  $\pm 3$  \* z-score. Black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

## 2 clay

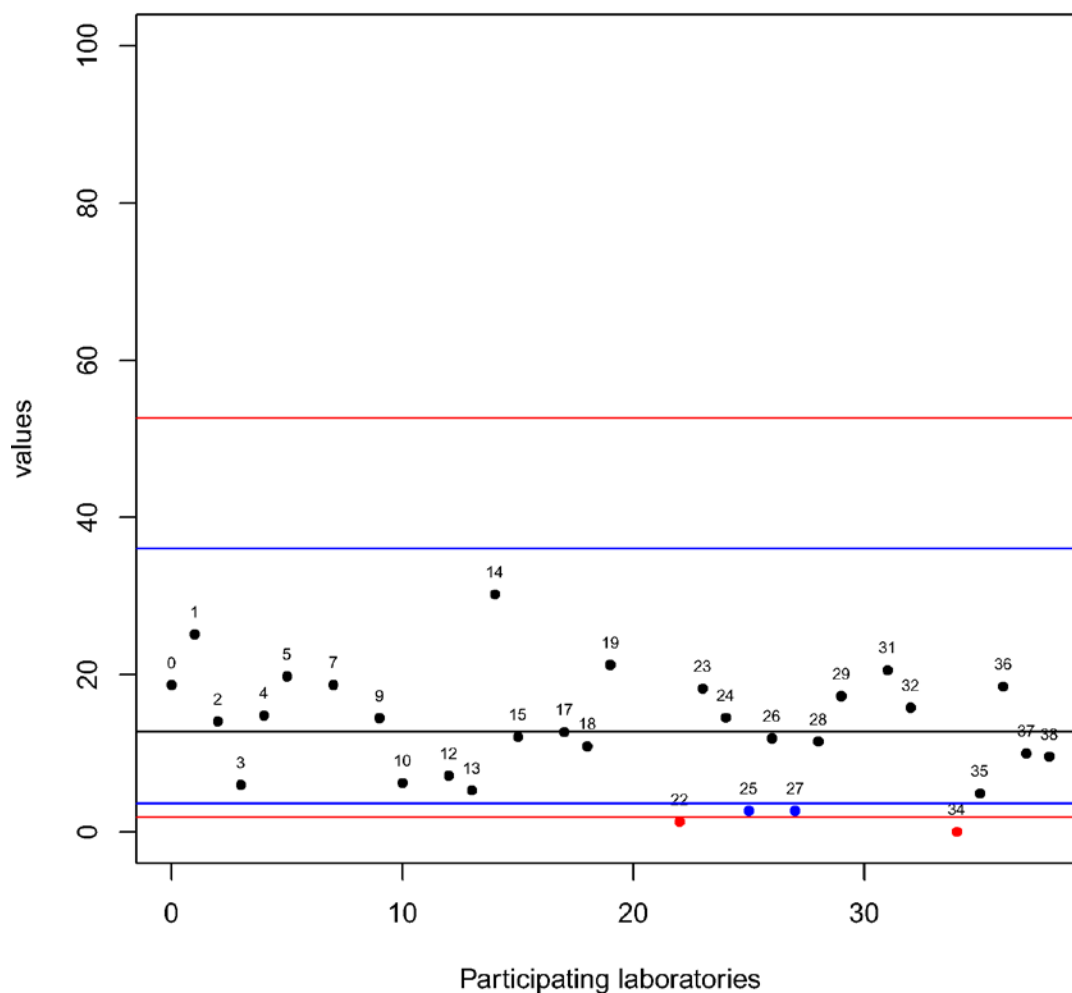


Figure 3.18 Results of Exercise 1 (%). Black line is equal to median  $x_i$ , blue lines are equal to  $\pm 2 * z$ -score and red lines are equal to  $\pm 3 * z$ -score. Black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

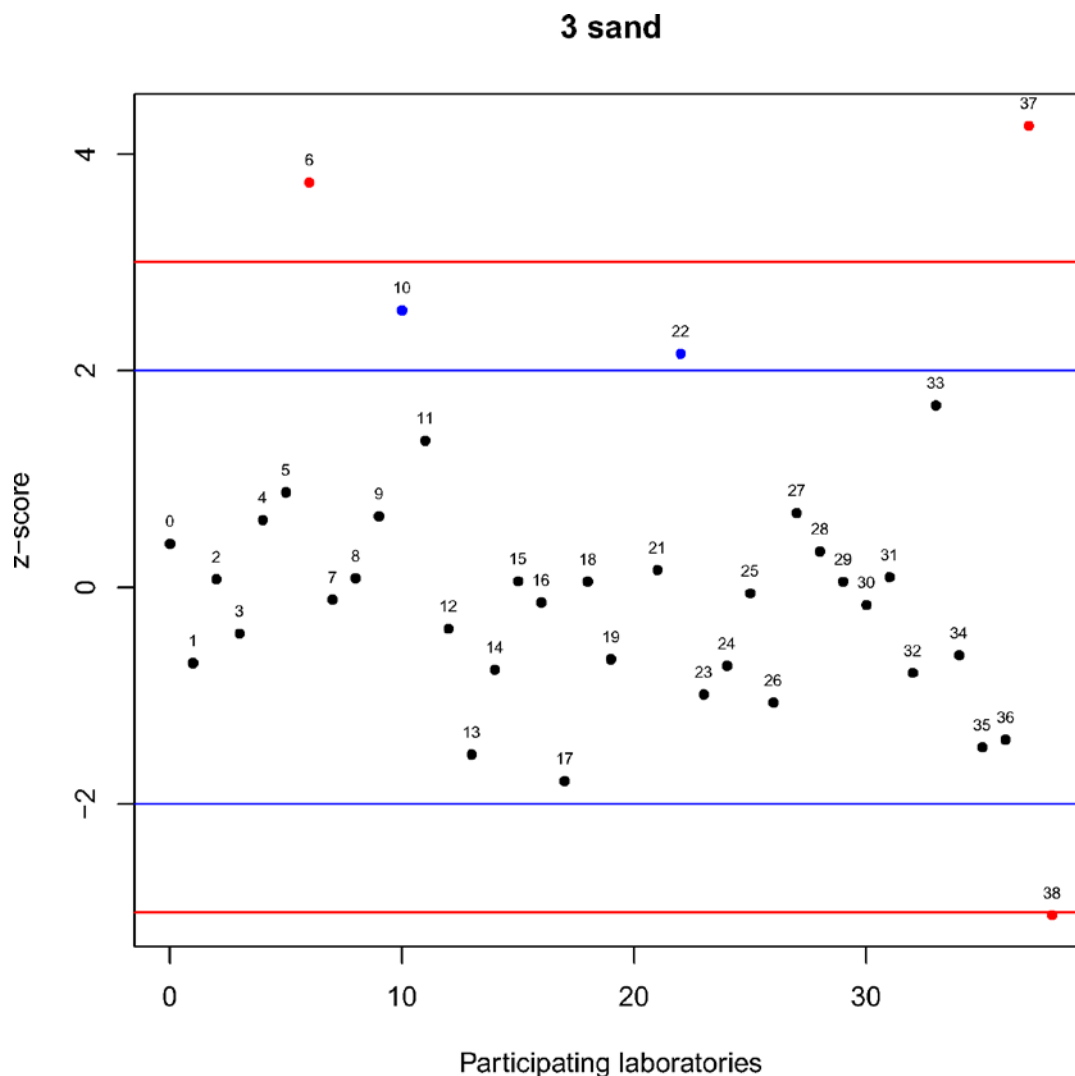


Figure 3.19 Results of Exercise 1 (z-score). Blue lines are equal to  $\pm 2 * z\text{-score}$  and red lines are equal to  $\pm 3 * z\text{-score}$ . Black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

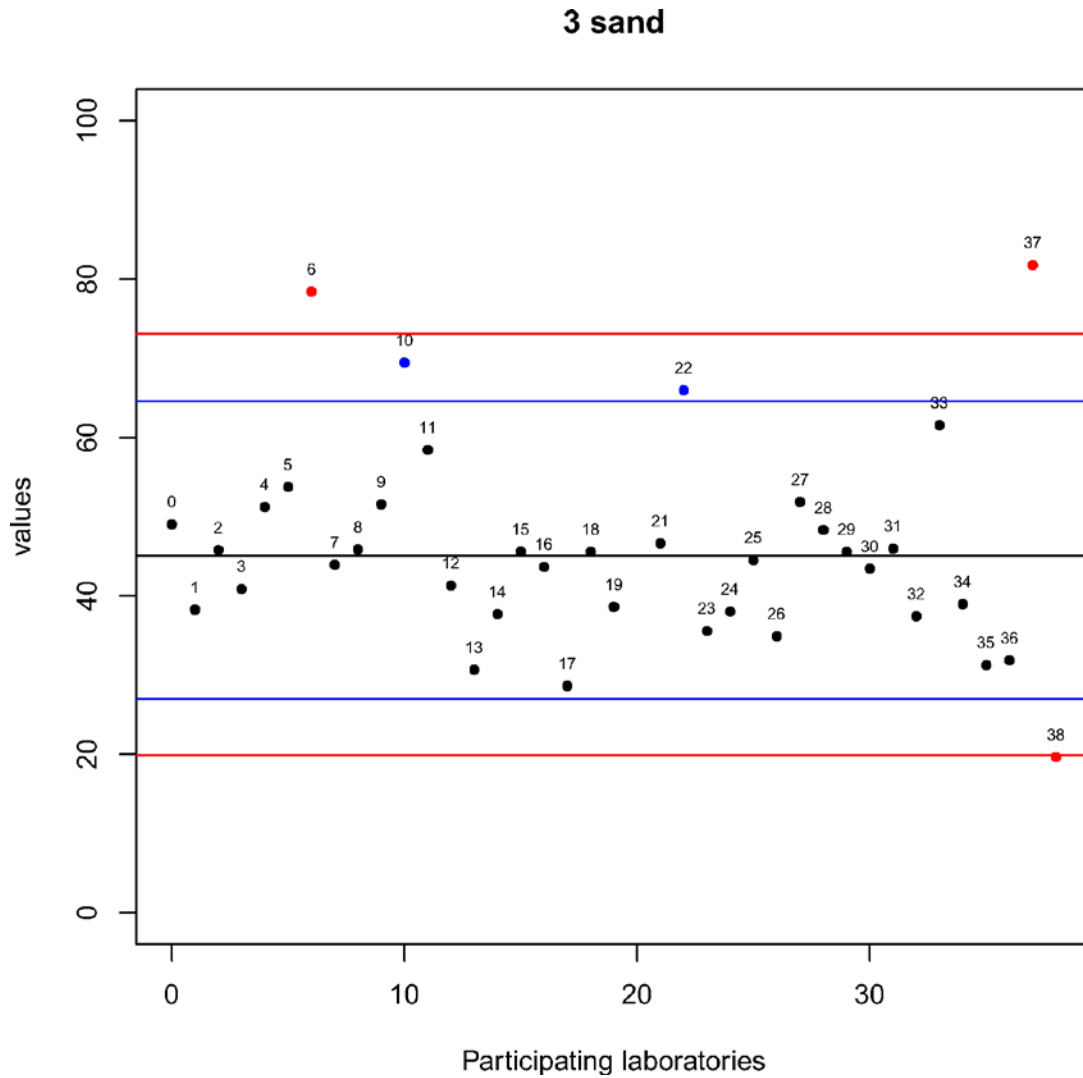


Figure 3.20 Results of Exercise 1 (%). Black line is equal to median  $x_i$ , blue lines are equal to  $\pm 2$  \* z-score and red lines are equal to  $\pm 3$  \* z-score. Black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

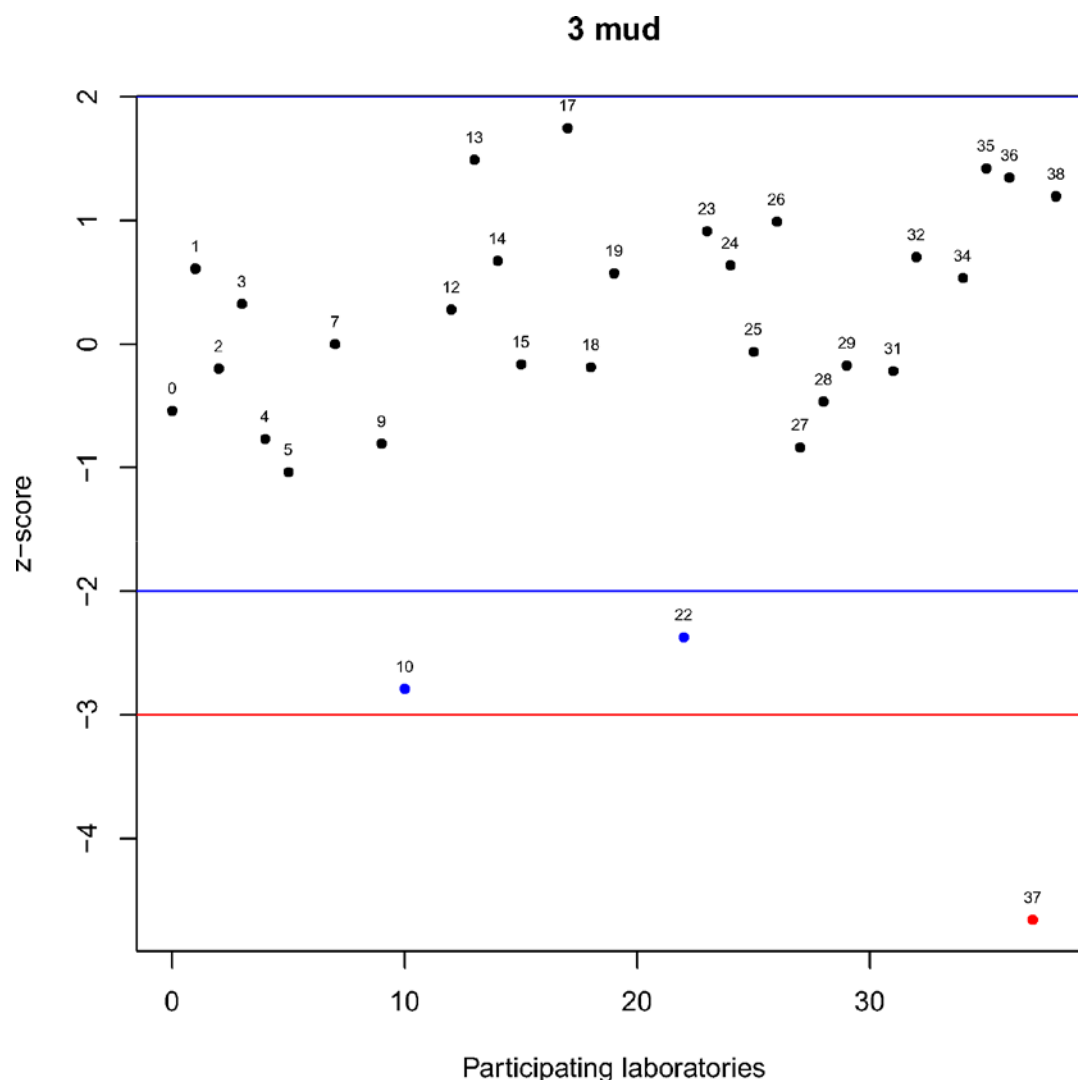


Figure 3.21 Results of Exercise 1 (z-score). Blue lines are equal to  $\pm 2 * z\text{-score}$  and red lines are equal to  $\pm 3 * z\text{-score}$ . Black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

### 3 mud

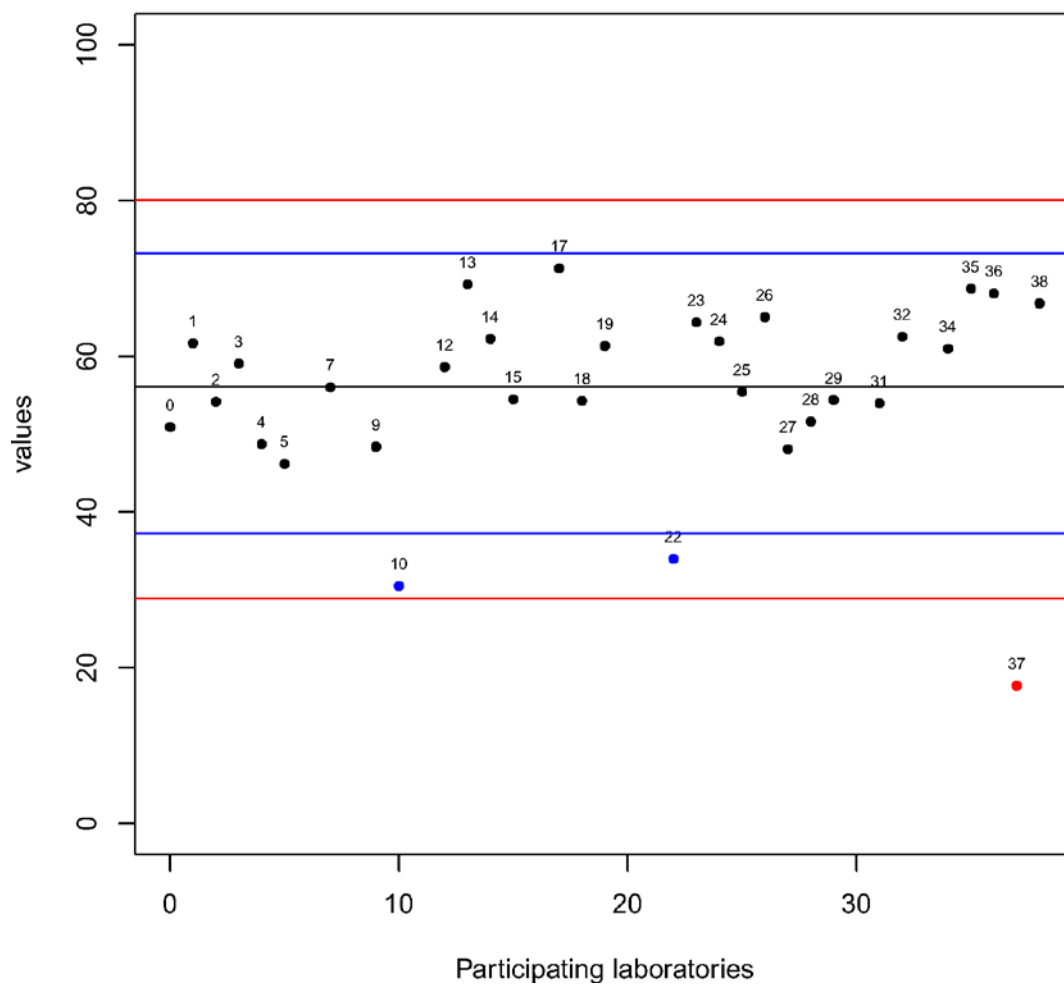


Figure 3.22 Results of Exercise 1 (%). Black line is equal to  $\text{median}_i x_i$ , blue lines are equal to  $\pm 2 * z\text{-score}$  and red lines are equal to  $\pm 3 * z\text{-score}$ . Black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

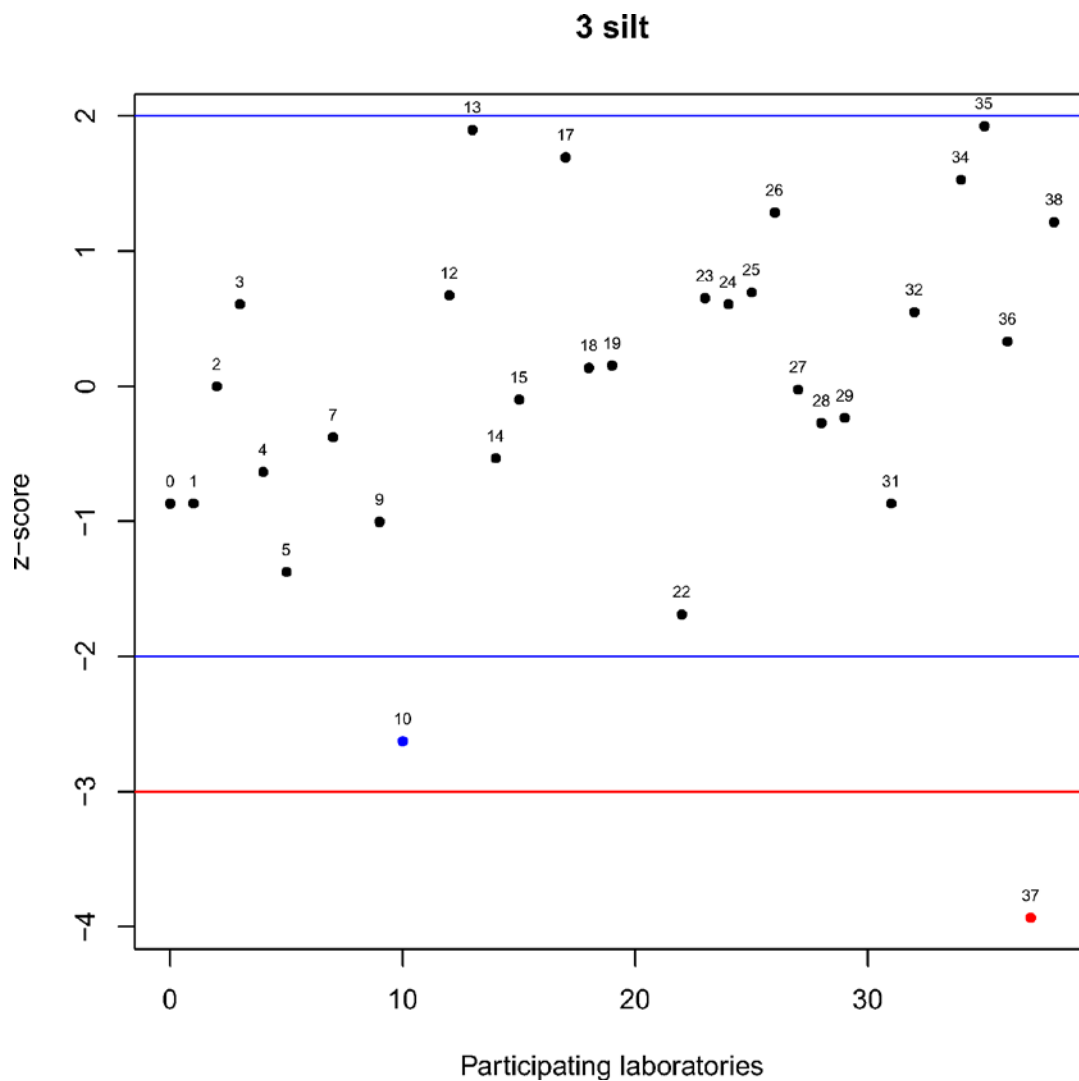


Figure 3.23 Results of Exercise 1 (z-score). Blue lines are equal to  $\pm 2 * z\text{-score}$  and red lines are equal to  $\pm 3 * z\text{-score}$ . Black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

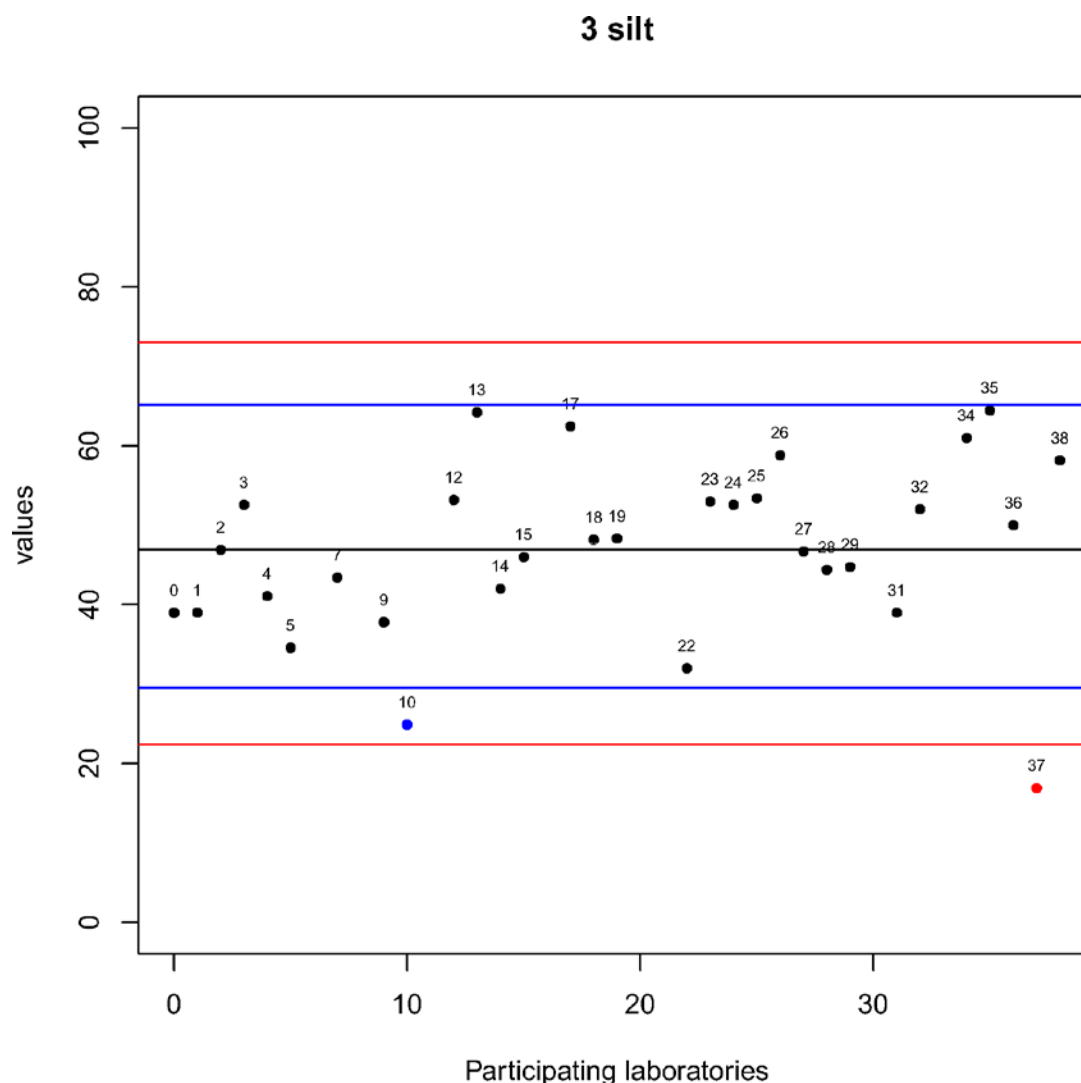


Figure 3.24 Results of Exercise 1 (%). Black line is equal to  $\text{median}_i x_i$ , blue lines are equal to  $\pm 2 * z\text{-score}$  and red lines are equal to  $\pm 3 * z\text{-score}$ . Black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.



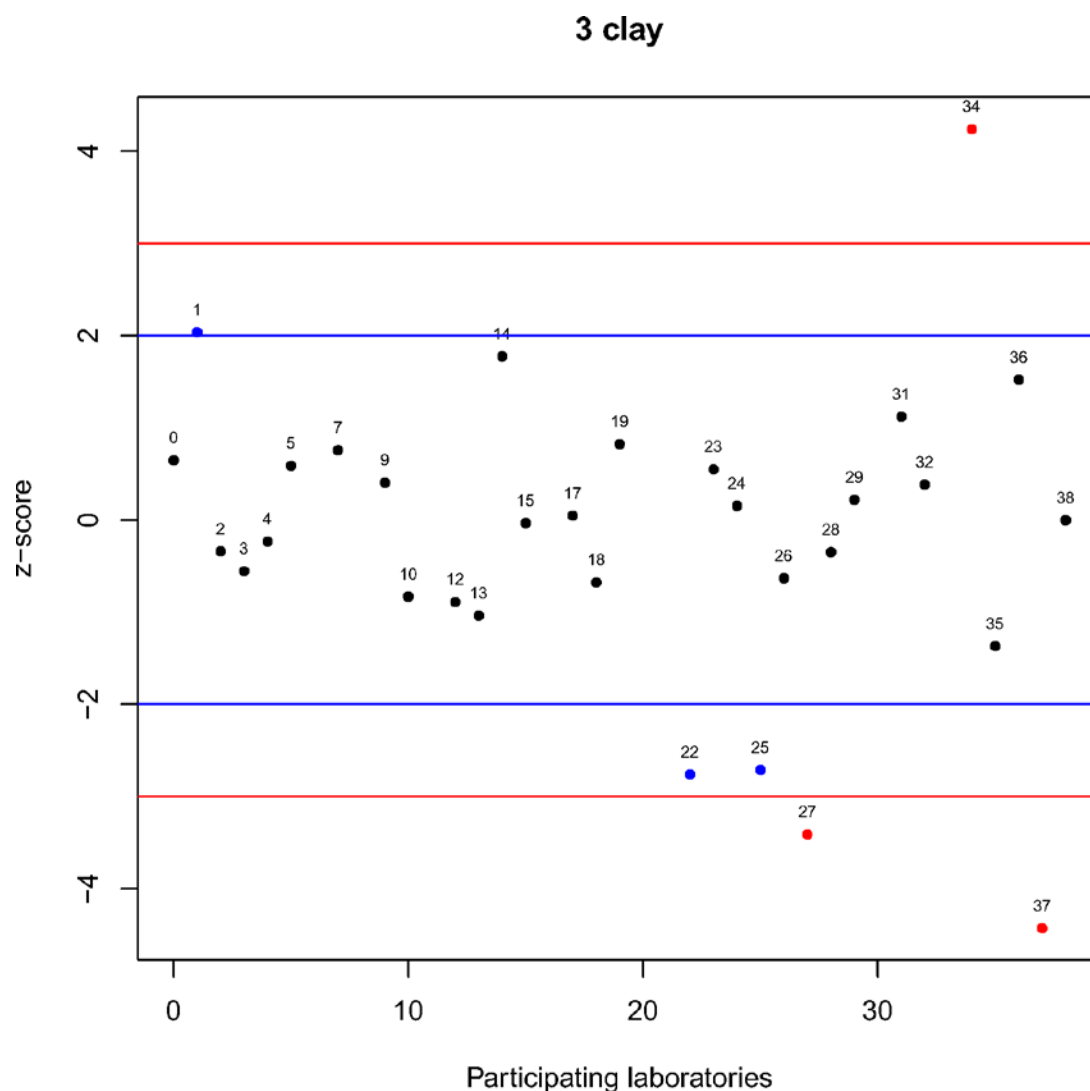


Figure 3.25 Results of Exercise 1 (z-score). Blue lines are equal to  $\pm 2$  \* z-score and red lines are equal to  $\pm 3$  \* z-score. Black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

### 3 clay

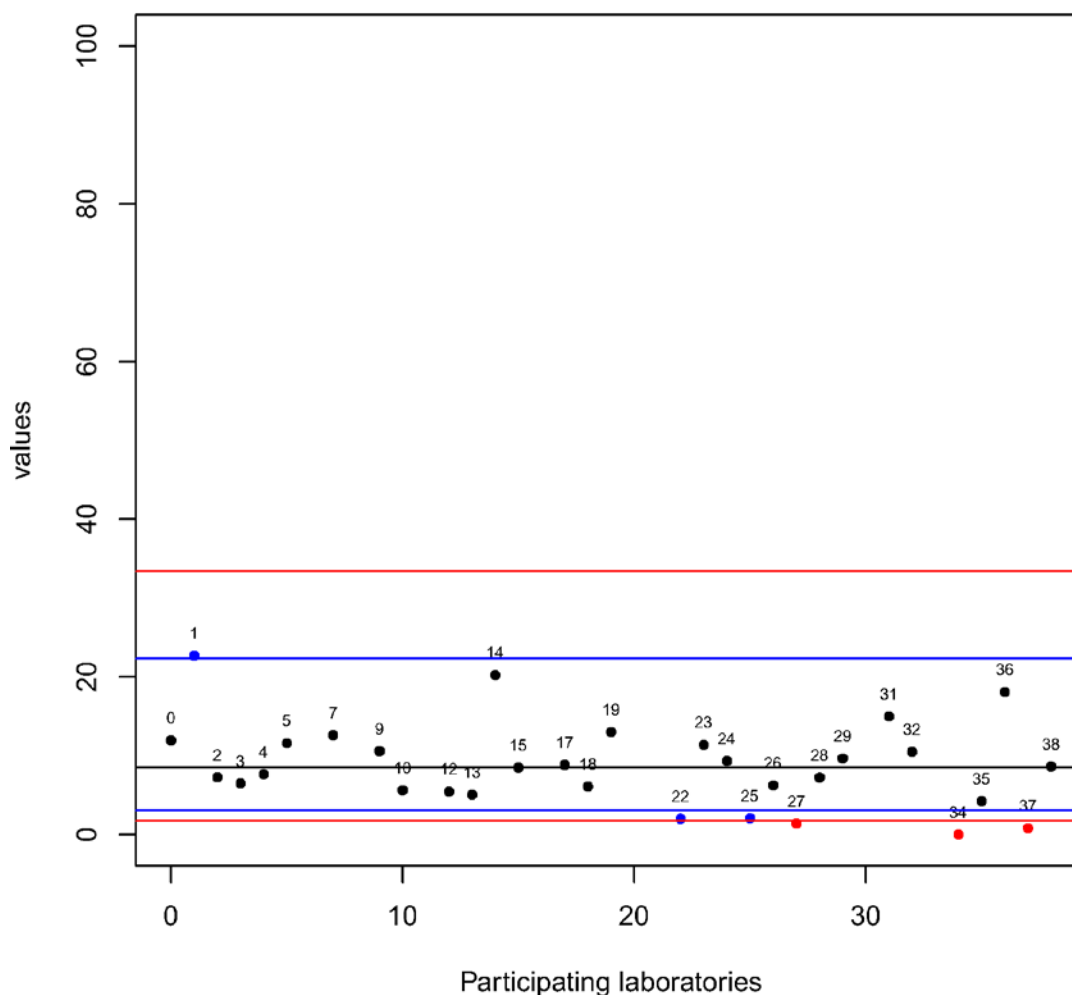


Figure 3.26 Results of Exercise 1 (%). Black line is equal to median  $x_i$ , blue lines are equal to  $\pm 2$  \* z-score and red lines are equal to  $\pm 3$  \* z-score. Black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

## Exercise 2

In the table below are reported the instrument measuring principles used by each laboratory in the Exercise 2.

Table 3.2 Instrument measuring principles used by each laboratory in the Exercise 2.

| Laboratory ID | Instruments measuring principles                       |
|---------------|--------------------------------------------------------|
| 0             | gravity + sedimentation (Sedigraph)                    |
| 2             | laser diffraction (Coulter LS)                         |
| 4             | gravity + laser diffraction (granulometer)             |
| 5             | gravity + sedimentation (Sedigraph)                    |
| 10            | gravity + sedimentation (Sedigraph)                    |
| 13            | laser diffraction (Malvern M.)                         |
| 17            | gravity + laser diffraction (spectrometer)             |
| 18            | gravity + laser diffraction (Malvern M.)               |
| 22            | electroresistance counting particles (Coulter counter) |
| 23            | laser diffraction (Coulter LS)                         |
| 24            | gravity + laser diffraction (Coulter LS)               |
| 25            | gravity + laser diffraction (Malvern M.)               |
| 28            | gravity + laser diffraction (Mastersizer Micro)        |
| 29            | gravity + sedimentation (Sedigraph)                    |
| 31            | gravity + sedimentation (Sedigraph)                    |
| 35            | gravity + time of transitino (Galai)                   |
| 36            | gravity + sedimentation (Sedigraph)                    |

Among all laboratories that received the sample, 17 laboratories reported results for Exercise 2.

As for Exercise 1, the performances of the laboratories will be represented by both z-score and measured values (%).

The laboratory performance have been considered to be acceptable ('S-Satisfactory') when z-score was less than or equal to 2. The measurement is regarded to be questionable ('Q-Questionable') when the absolute value is greater than 2 and less or equal to 3, unsatisfactory ('U-Unsatisfactory ') when this is greater than 3.

Again, in the following z-score plots blue lines are equal to  $\pm 2 * z\text{-score}$  and red lines are equal to  $\pm 3 * z\text{-score}$ . In the % plots, black lines are equal to  $median_i x_i$ , blue lines are equal to  $\pm 2 * z\text{-score}$  and red lines are equal to  $\pm 3 * z\text{-score}$ . Numbers represent assigned lab number, black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U' (Figure 3.27÷Figure 3.50)

### Sample S1

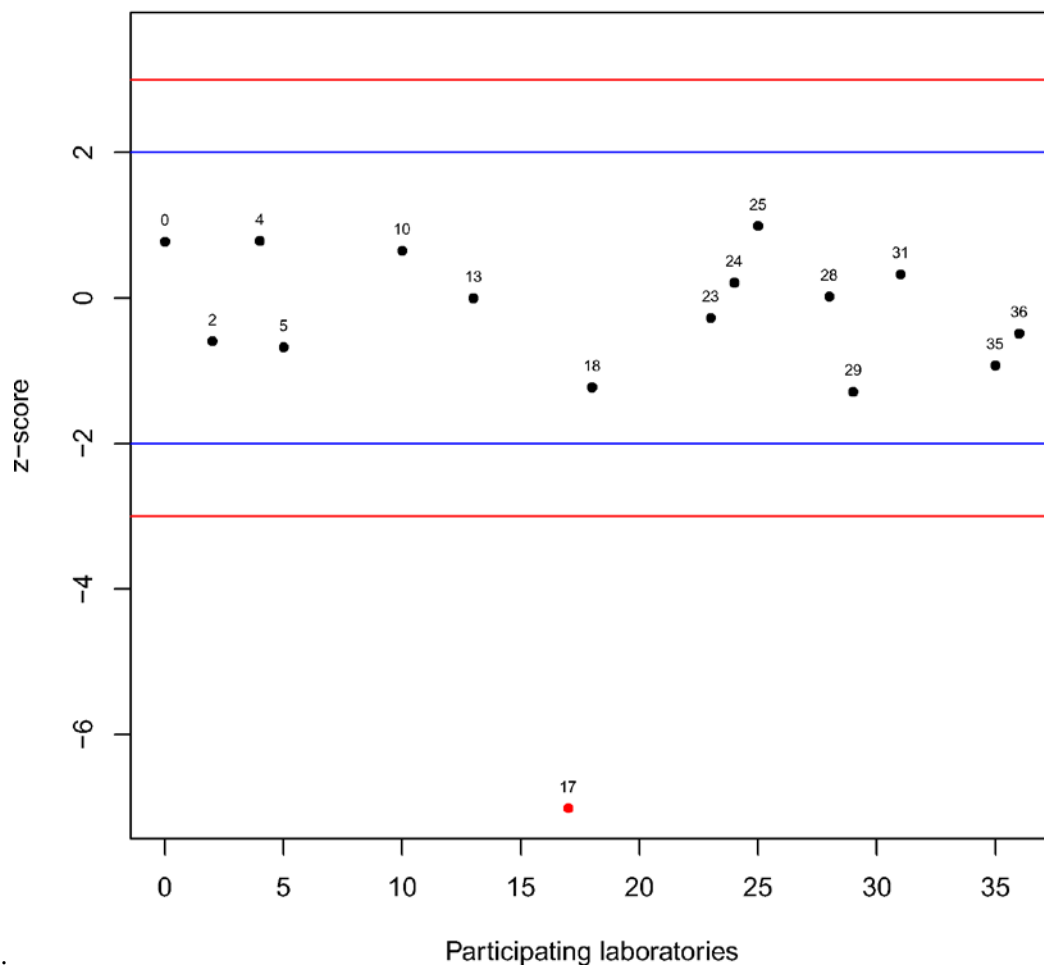


Figure 3.27 Fraction  $>63 \mu\text{m}$  (z-score). Blue lines are equal to  $\pm 2 * \text{z-score}$  and red lines are equal to  $\pm 3 * \text{z-score}$ . Numbers represent assigned lab number, black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

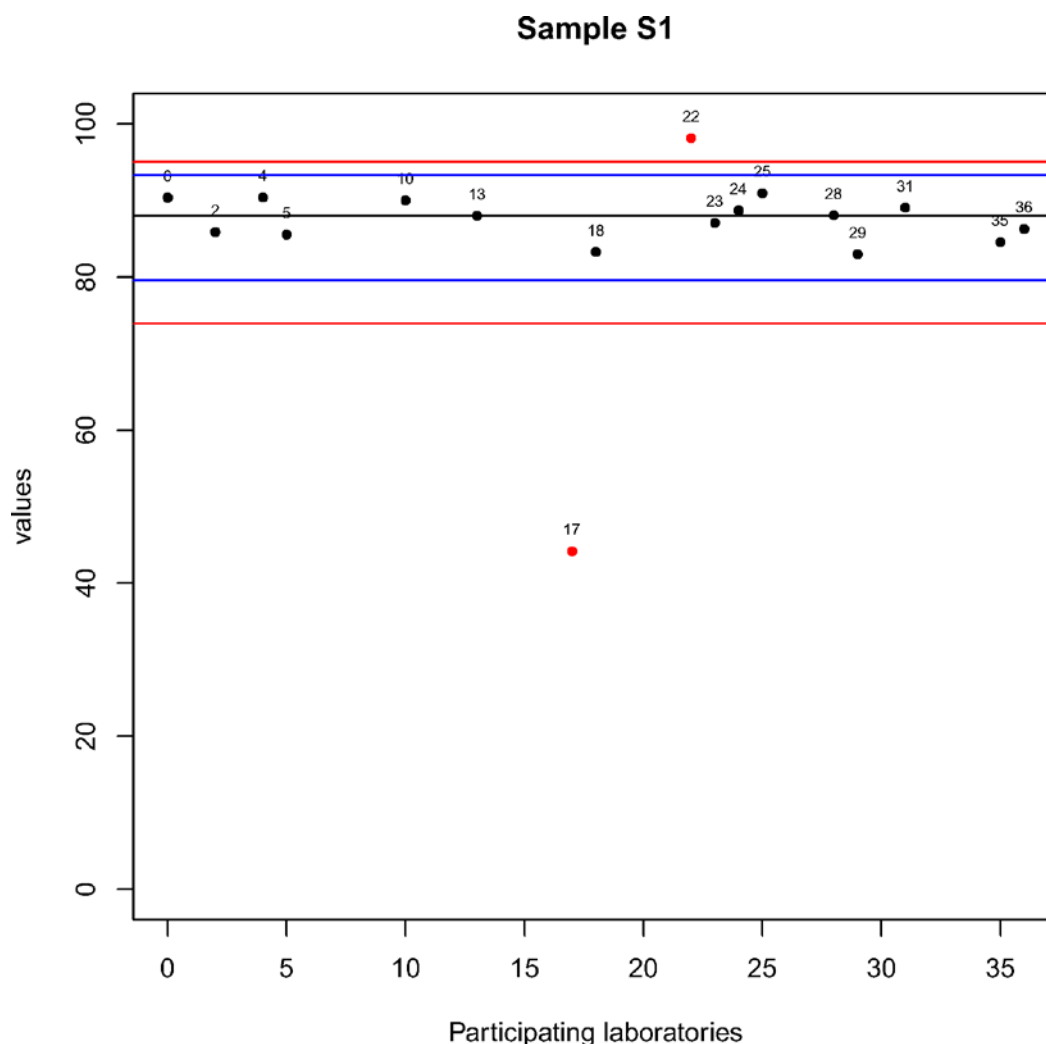


Figure 3.28 Fraction  $>63 \mu\text{m}$  (%). **Black line is equal to median<sub>i</sub>  $x_i$ , blue lines are equal to  $\pm 2 * z\text{-score}$  and red lines are equal to  $\pm 3 * z\text{-score}$ . Numbers represent assigned lab number, black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.**

### Sample S2

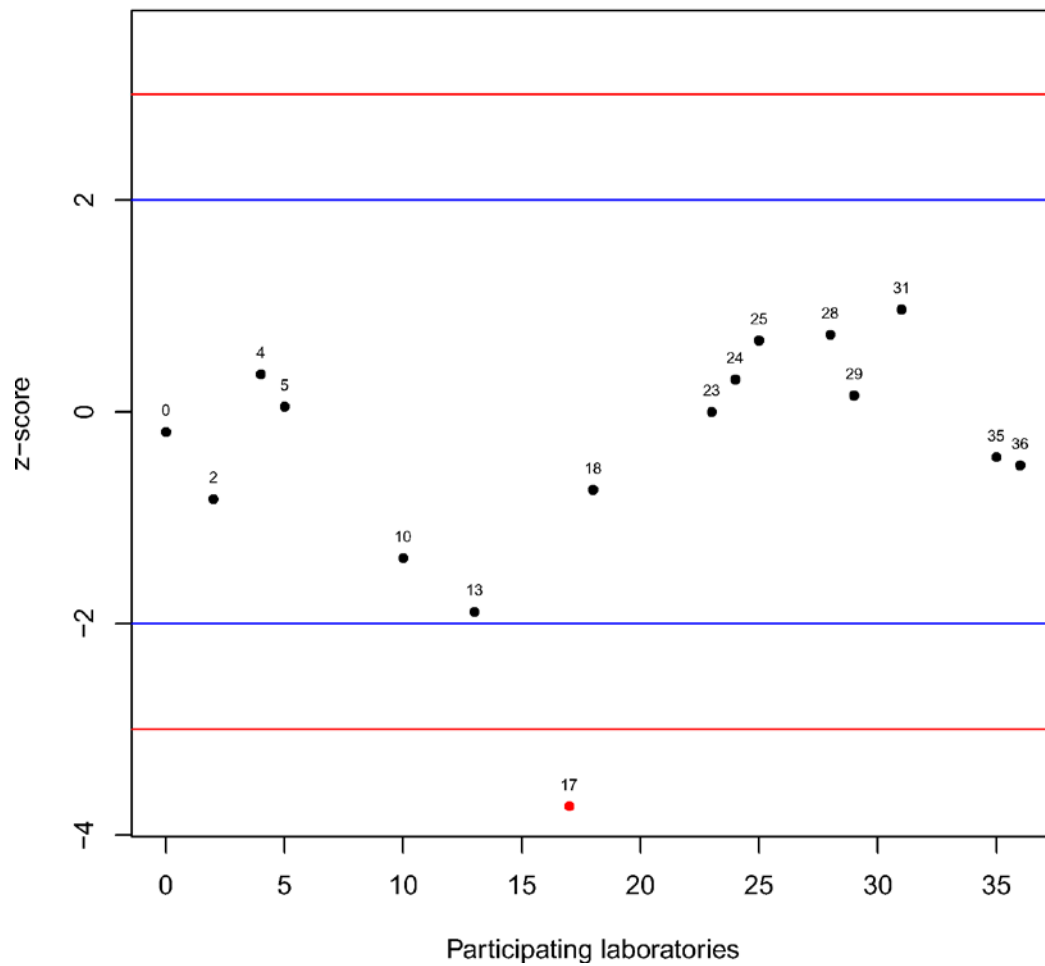


Figure 3.29 Fraction  $>63 \mu\text{m}$  (z-score). Blue lines are equal to  $\pm 2 * \text{z-score}$  and red lines are equal to  $\pm 3 * \text{z-score}$ . Numbers represent assigned lab number, black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

### Sample S2

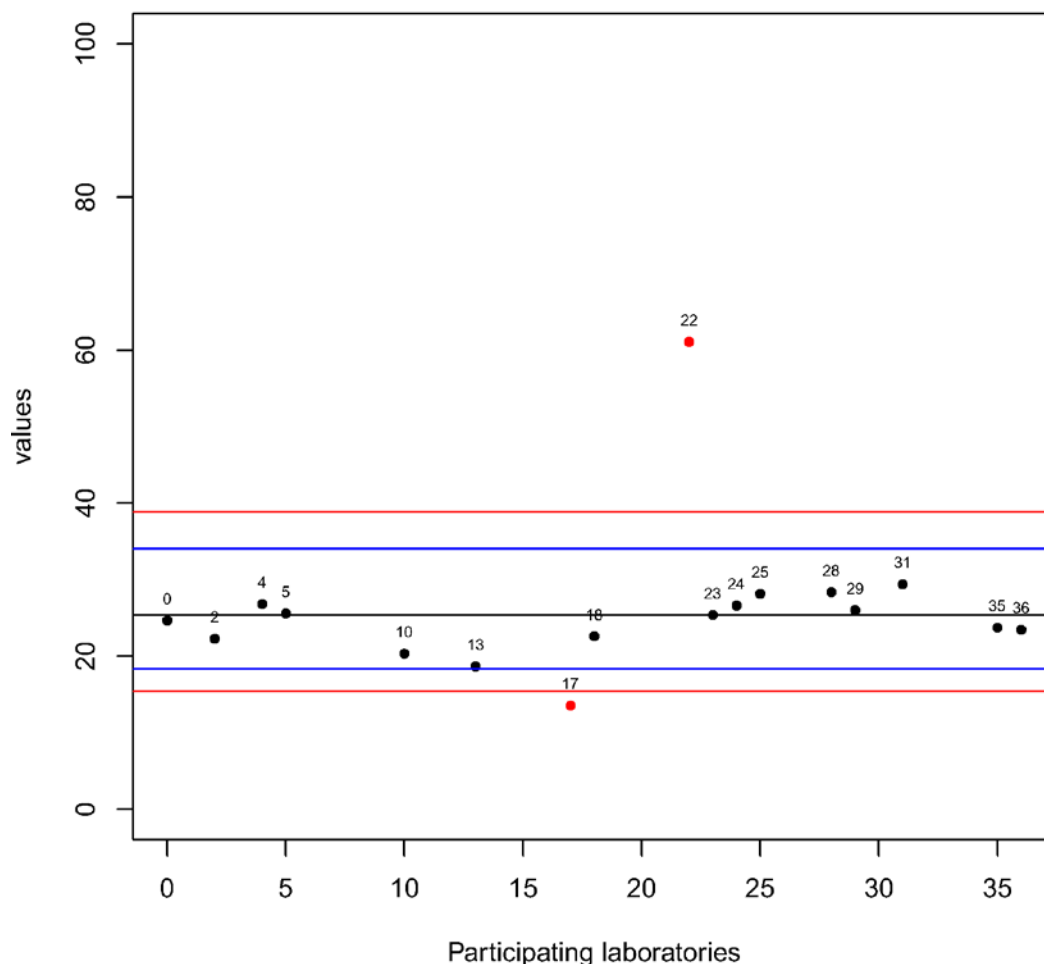


Figure 3.30 Fraction >63  $\mu\text{m}$  (%). **Black line is equal to median<sub>i</sub>  $x_i$ , blue lines are equal to  $\pm 2 * z\text{-score}$  and red lines are equal to  $\pm 3 * z\text{-score}$ . Numbers represent assigned lab number, black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.**

### Sample S3

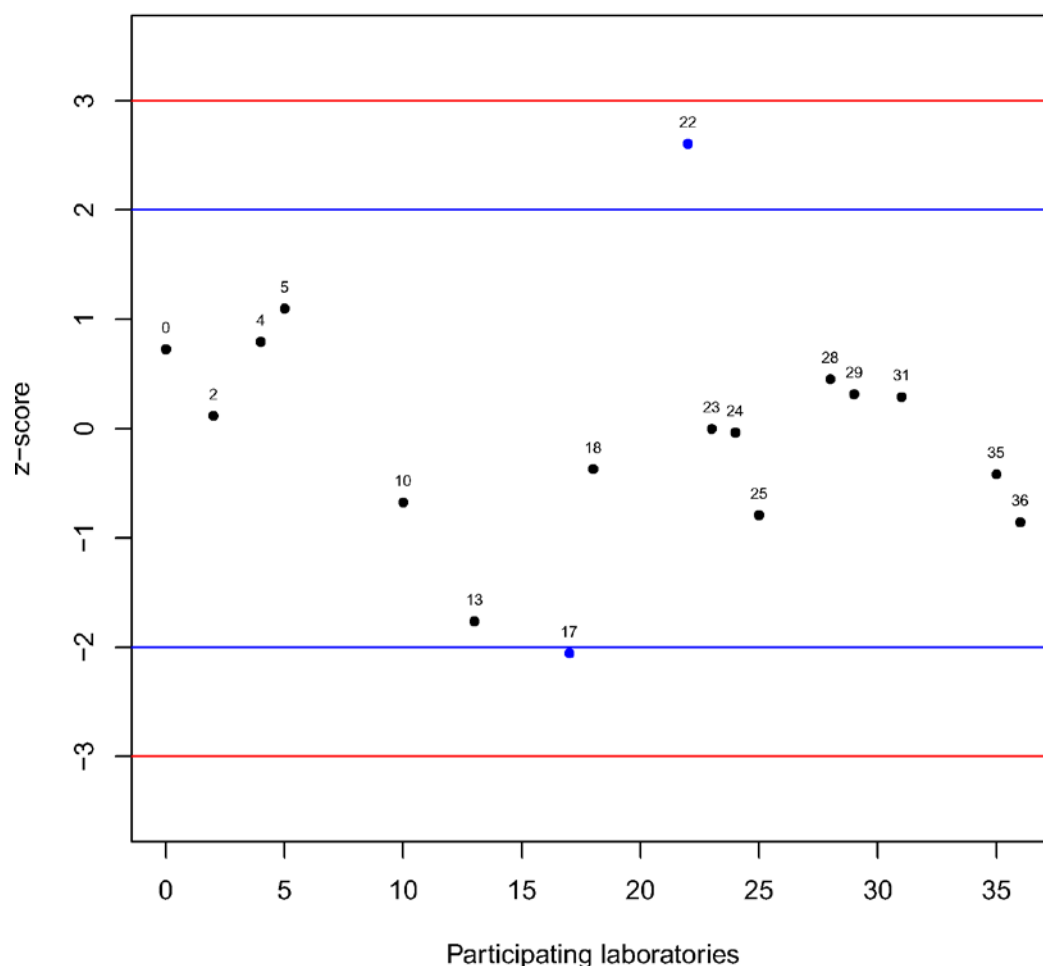


Figure 3.31 Fraction  $>63 \mu\text{m}$  (z-score). Blue lines are equal to  $\pm 2$  \* z-score and red lines are equal to  $\pm 3$  \* z-score. Numbers represent assigned lab number, black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.



### Sample S3

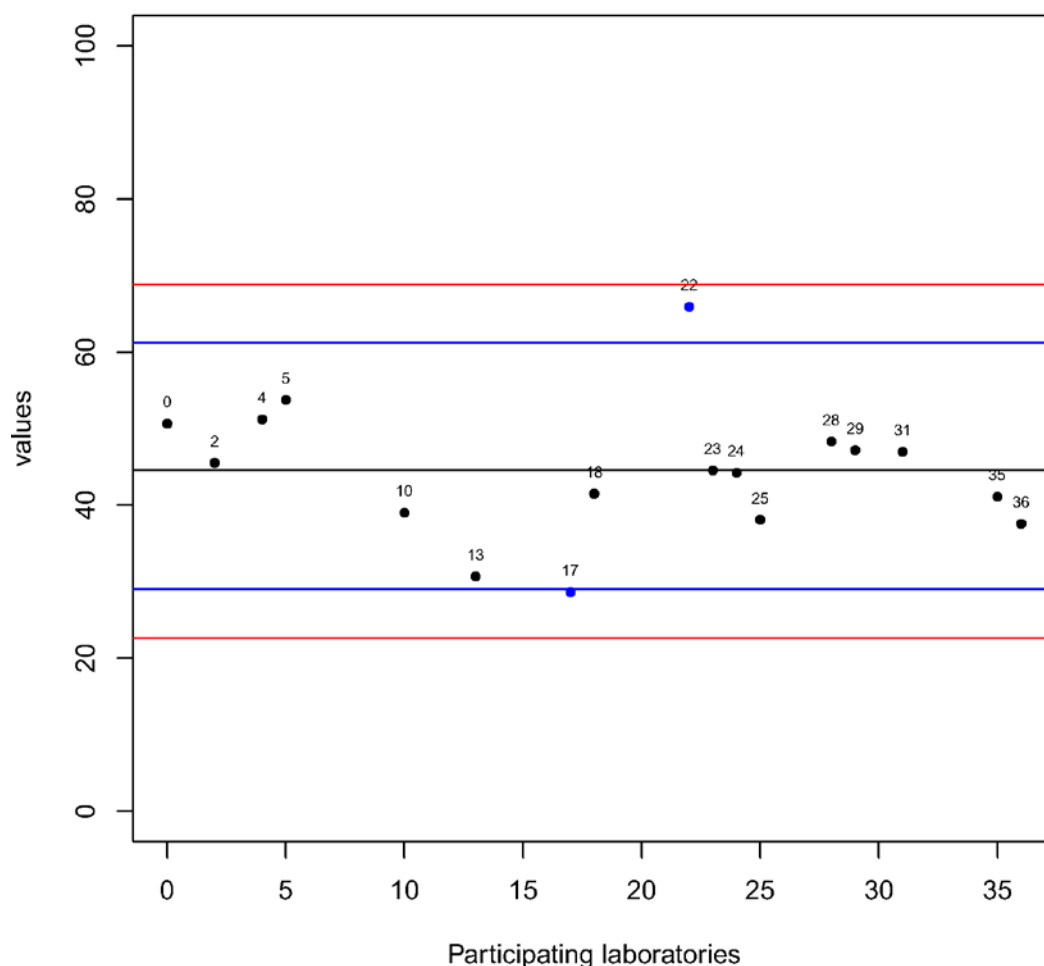


Figure 3.32 Fraction  $>63 \mu\text{m}$  (%). **Black line is equal to median<sub>i</sub>  $x_p$ , blue lines are equal to  $\pm 2 * z\text{-score}$  and red lines are equal to  $\pm 3 * z\text{-score}$ . Numbers represent assigned lab number, black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.**

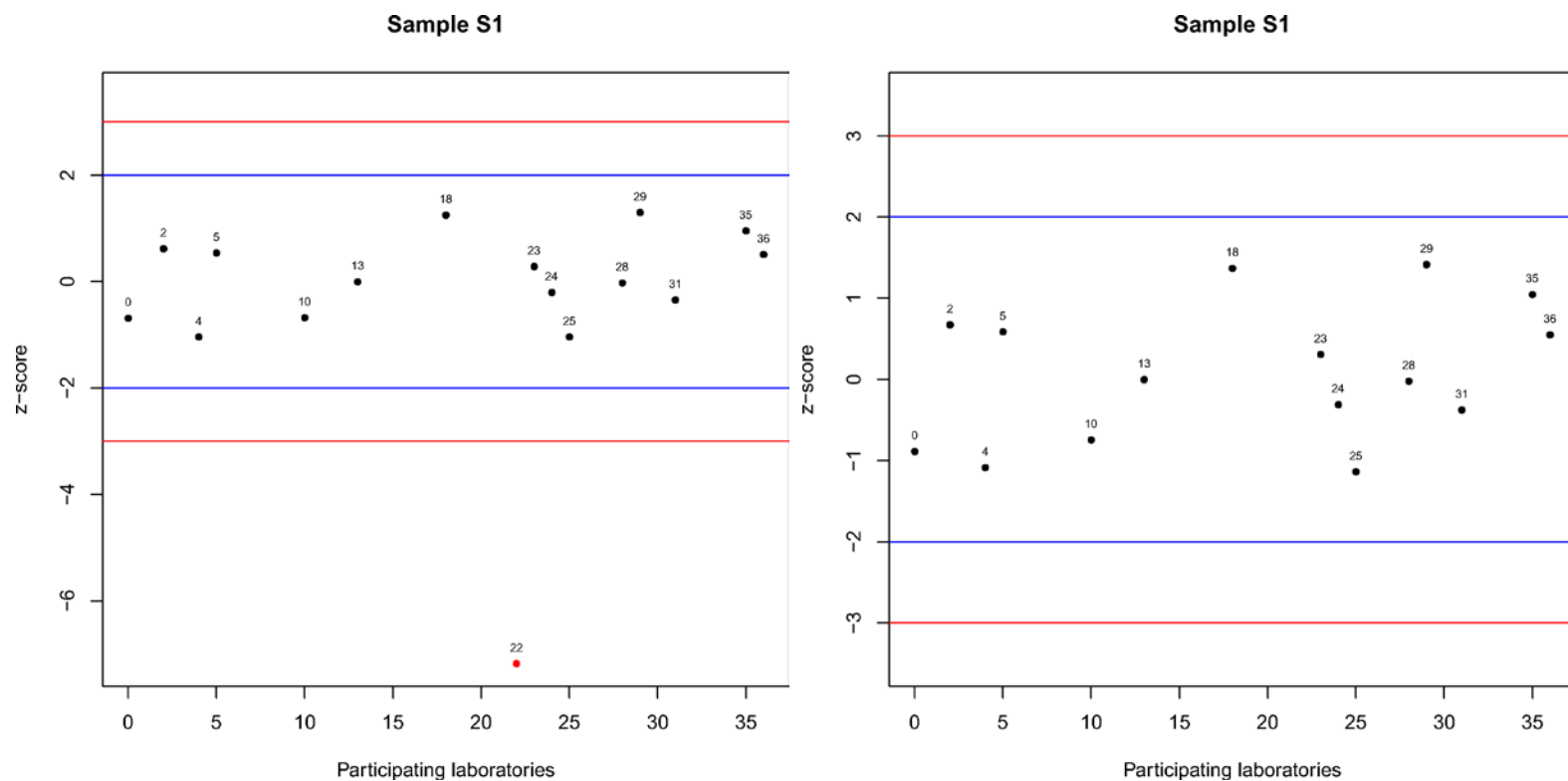


Figure 3.33 Fraction < 63  $\mu\text{m}$  without and with ultrasonic treatment (z-score). Blue lines are equal to  $\pm 2 * z\text{-score}$  and red lines are equal to  $\pm 3 * z\text{-score}$ . Numbers represent assigned lab number, black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

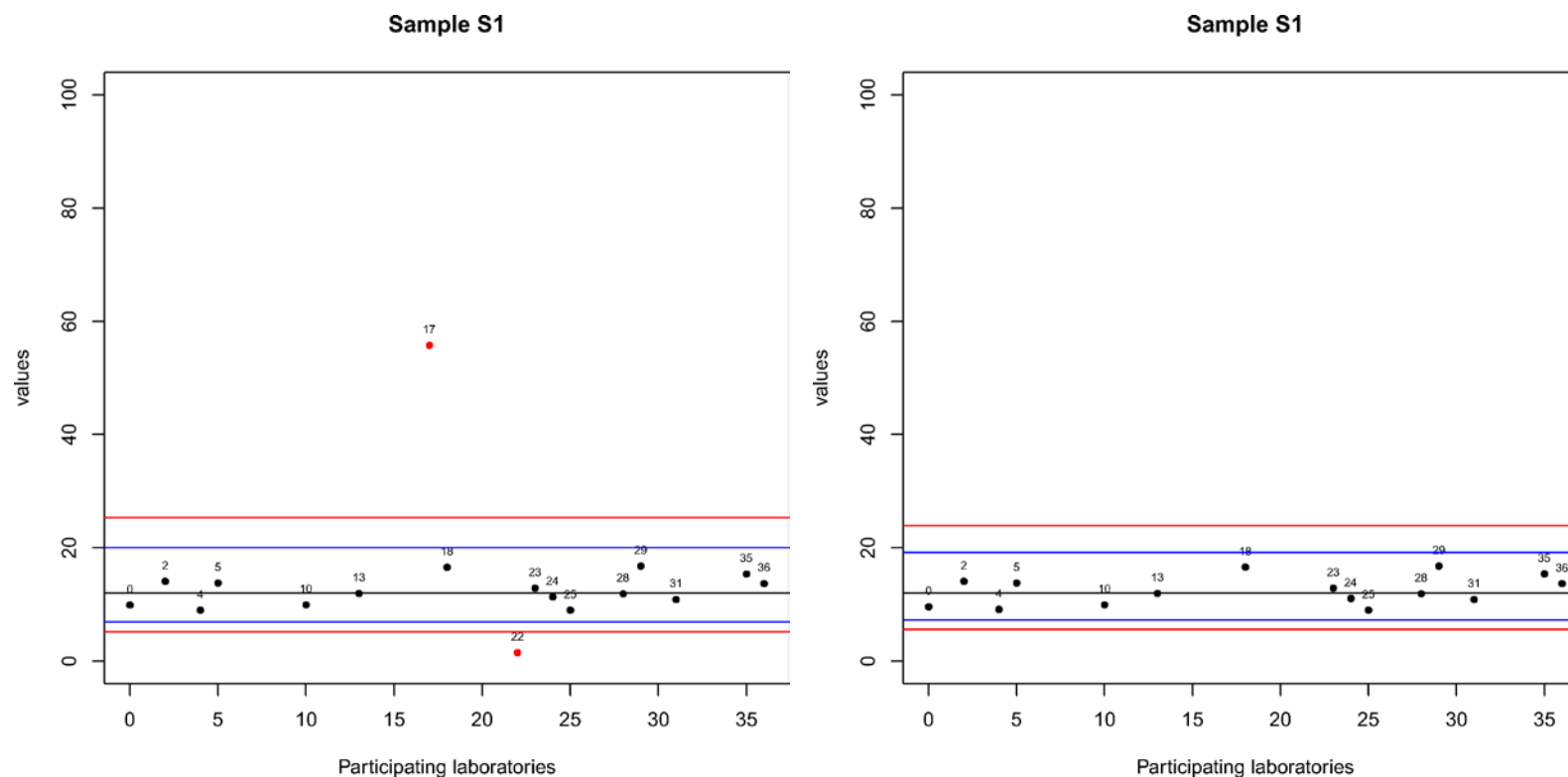


Figure 3.34 Fraction <63  $\mu\text{m}$  without and with ultrasonic treatment (%). **Black line is equal to median**, **blue lines are equal to  $\pm 2$  \* z-score** and **red lines are equal to  $\pm 3$  \* z-score**. Numbers represent assigned lab number, black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

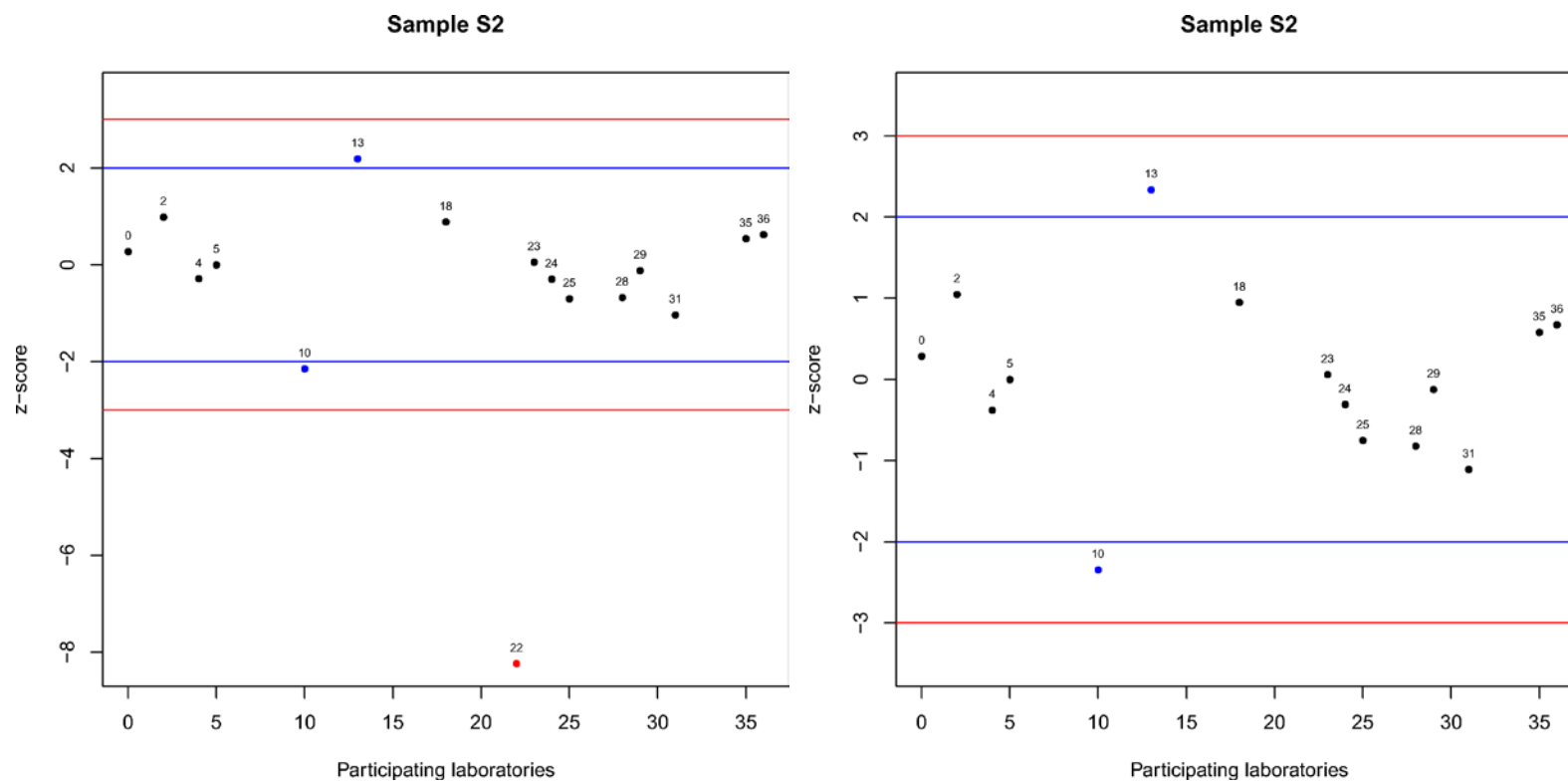


Figure 3.35 Fraction < 63  $\mu\text{m}$  without and with ultrasonic treatment (z-score). Blue lines are equal to  $\pm 2 * z\text{-score}$  and red lines are equal to  $\pm 3 * z\text{-score}$ . Numbers represent assigned lab number, black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

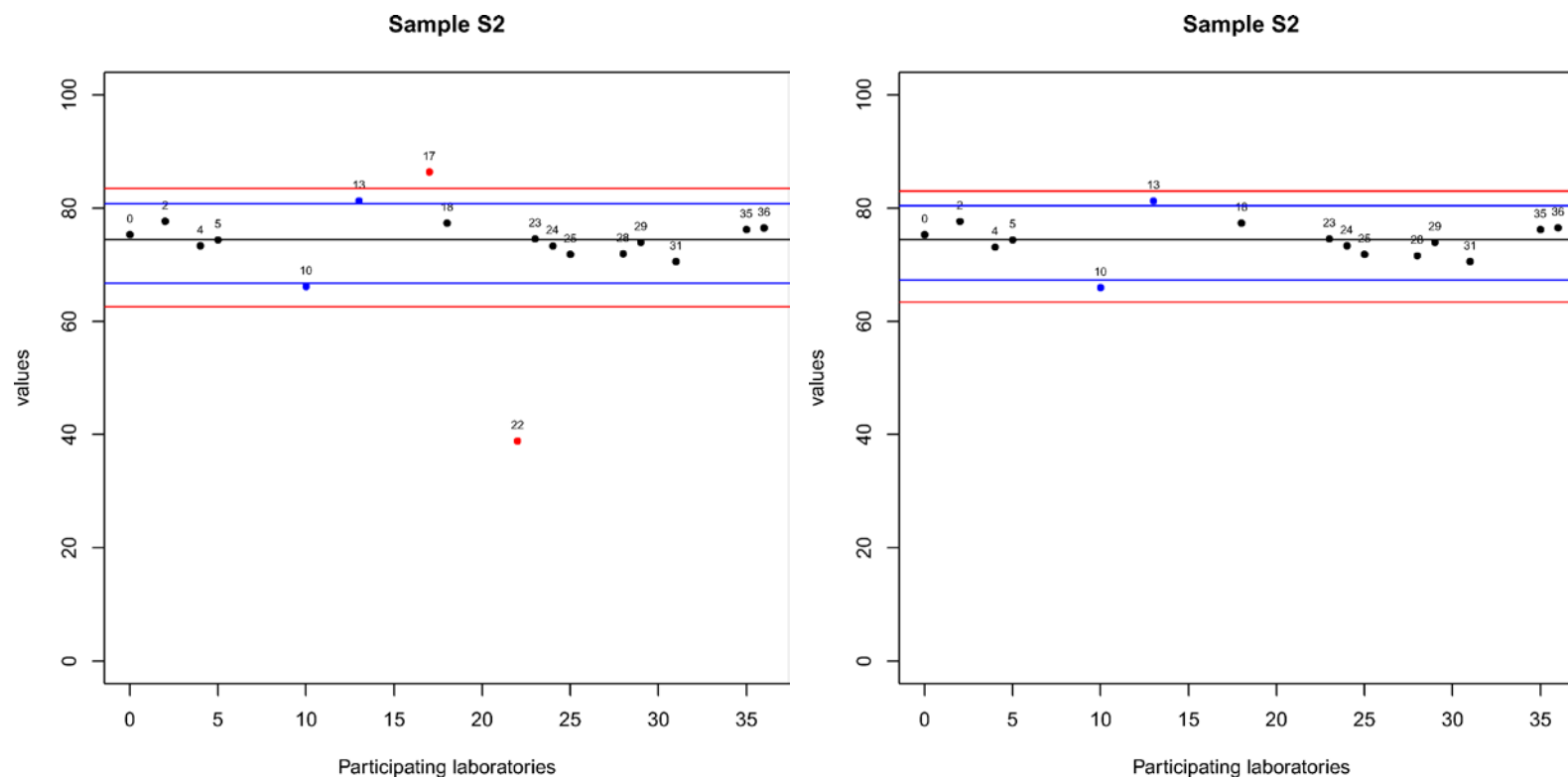


Figure 3.36 Fraction <63  $\mu\text{m}$  without and with ultrasonic treatment (%). **Black line is equal to median**, **blue lines are equal to  $\pm 2$  \* z-score** and **red lines are equal to  $\pm 3$  \* z-score**. Numbers represent assigned lab number, black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

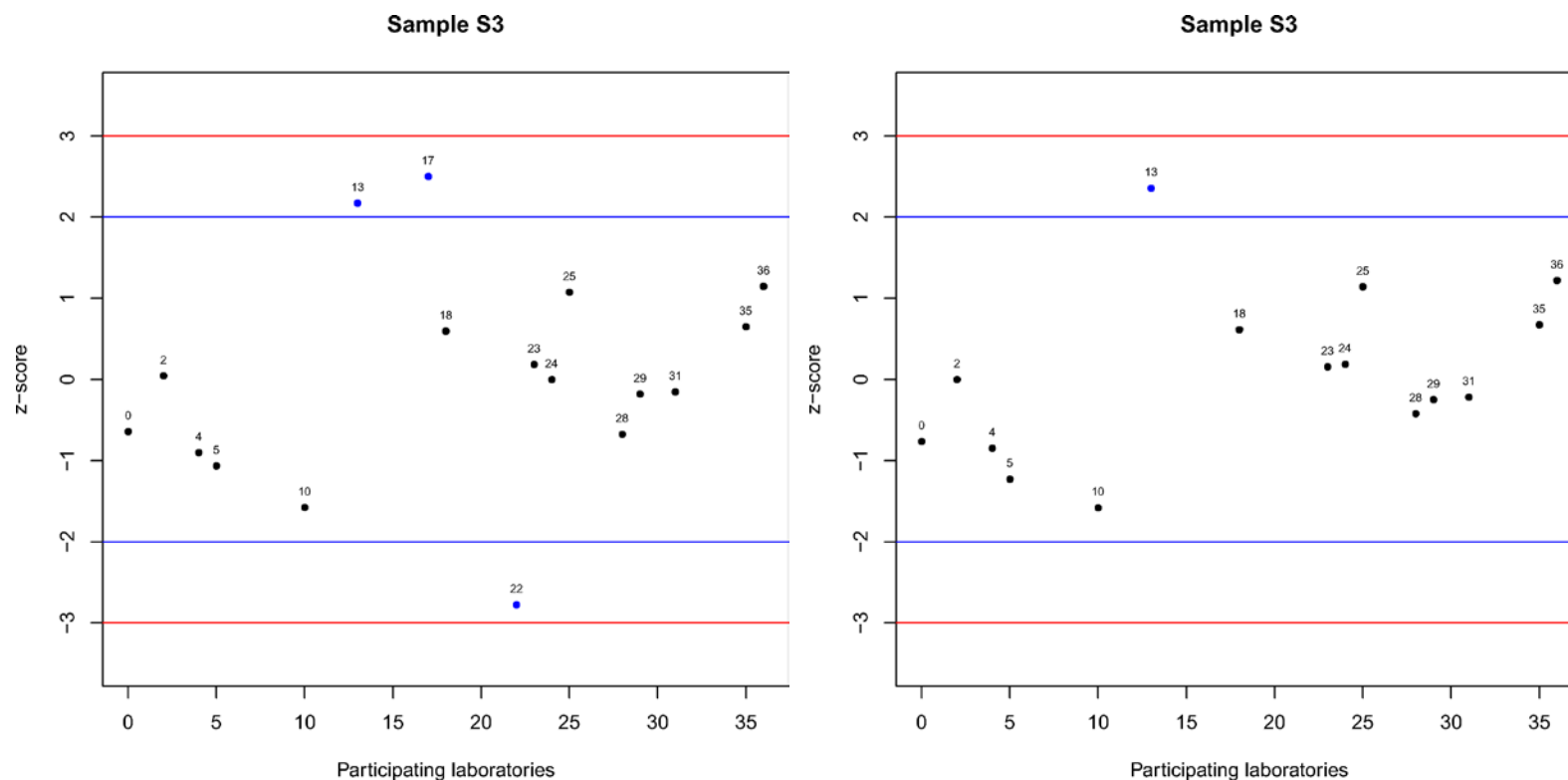


Figure 3.37 Fraction < 63  $\mu\text{m}$  without and with ultrasonic treatment (z-score). Blue lines are equal to  $\pm 2 * z\text{-score}$  and red lines are equal to  $\pm 3 * z\text{-score}$ . Numbers represent assigned lab number, black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

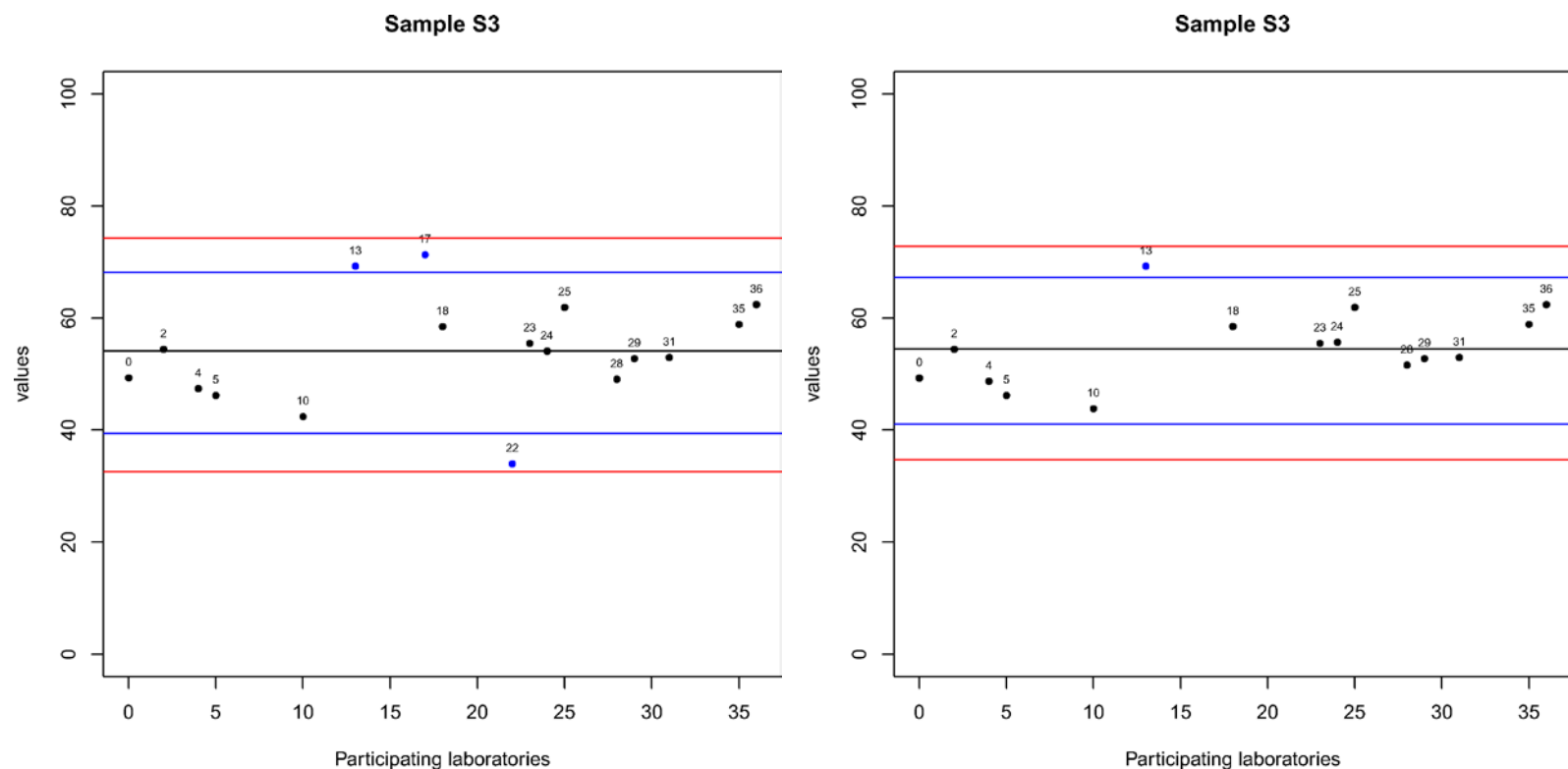


Figure 3.38 Fraction <63 μm without and with ultrasonic treatment (%). **Black line is equal to median**, **blue lines are equal to ± 2 \* z-score** and **red lines are equal to ± 3 \* z-score**. Numbers represent assigned lab number, black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

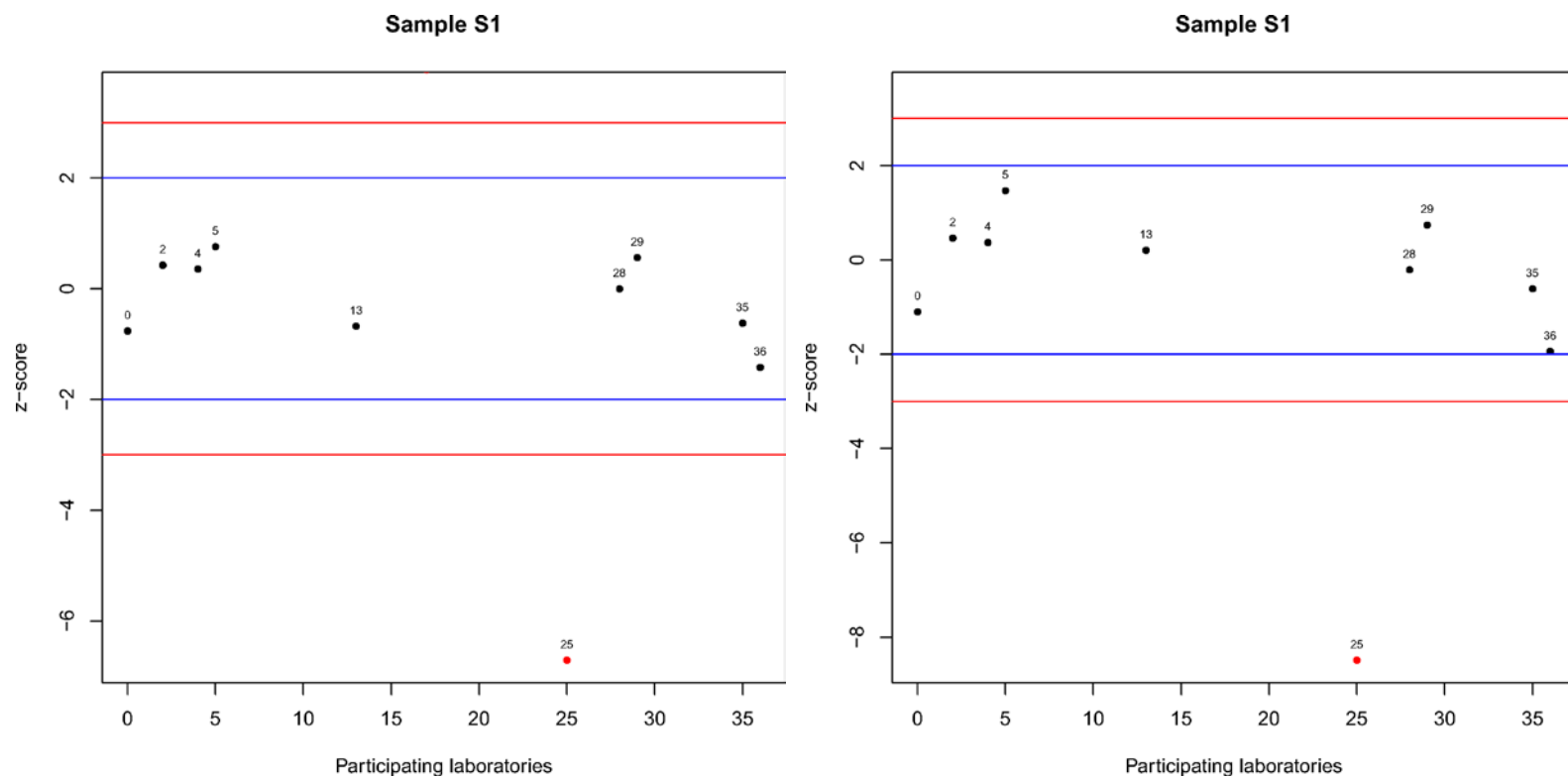


Figure 3.39 Fraction < 22.5  $\mu\text{m}$  without and with ultrasonic treatment (z-score). Blue lines are equal to  $\pm 2 * z\text{-score}$  and red lines are equal to  $\pm 3 * z\text{-score}$ . Numbers represent assigned lab number, black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.



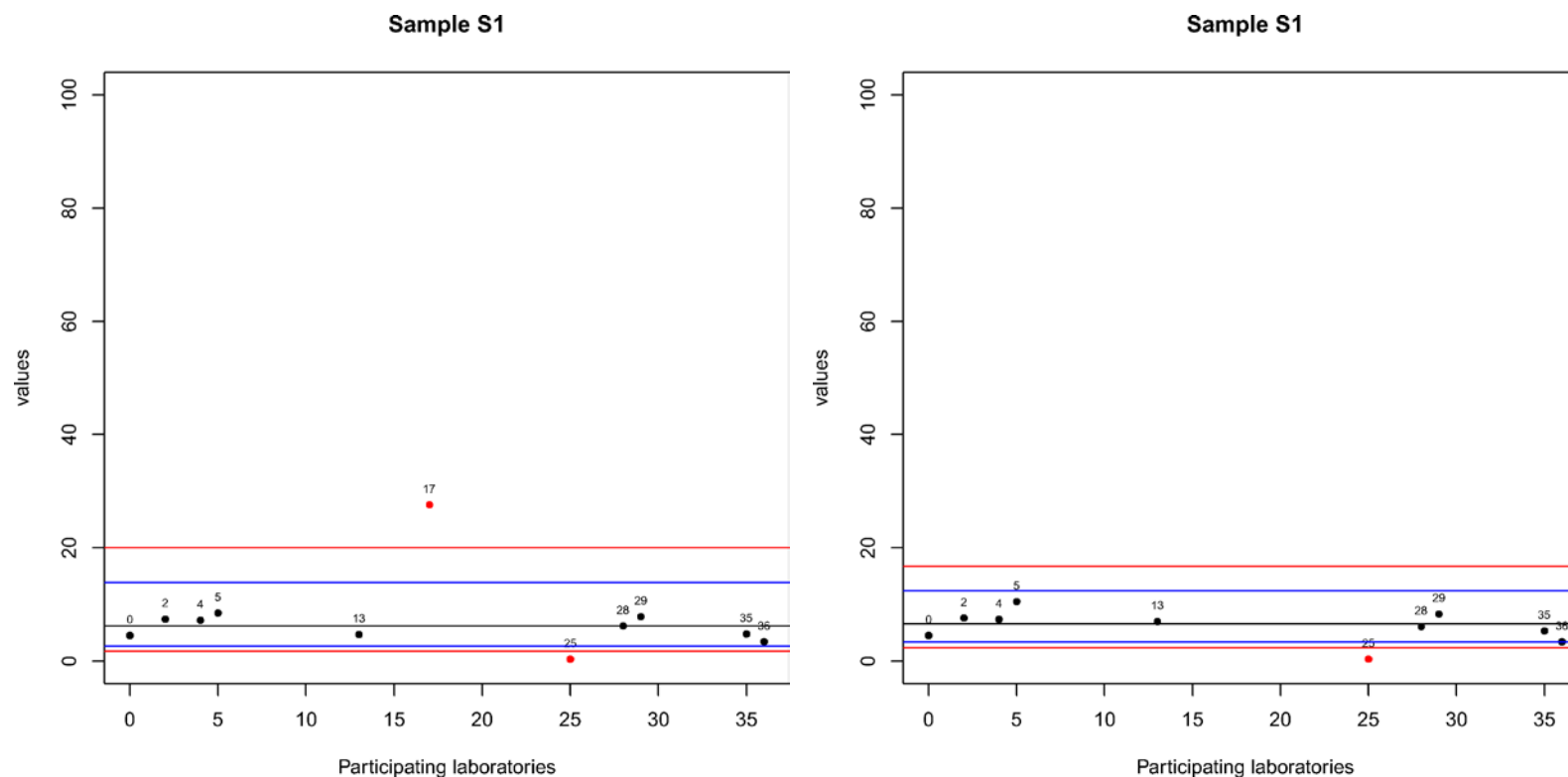


Figure 3.40 Fraction <22.5  $\mu\text{m}$  without and with ultrasonic treatment (%). **Black line is equal to median**, **blue lines are equal to  $\pm 2$  \* z-score** and **red lines are equal to  $\pm 3$  \* z-score**. Numbers represent assigned lab number, black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

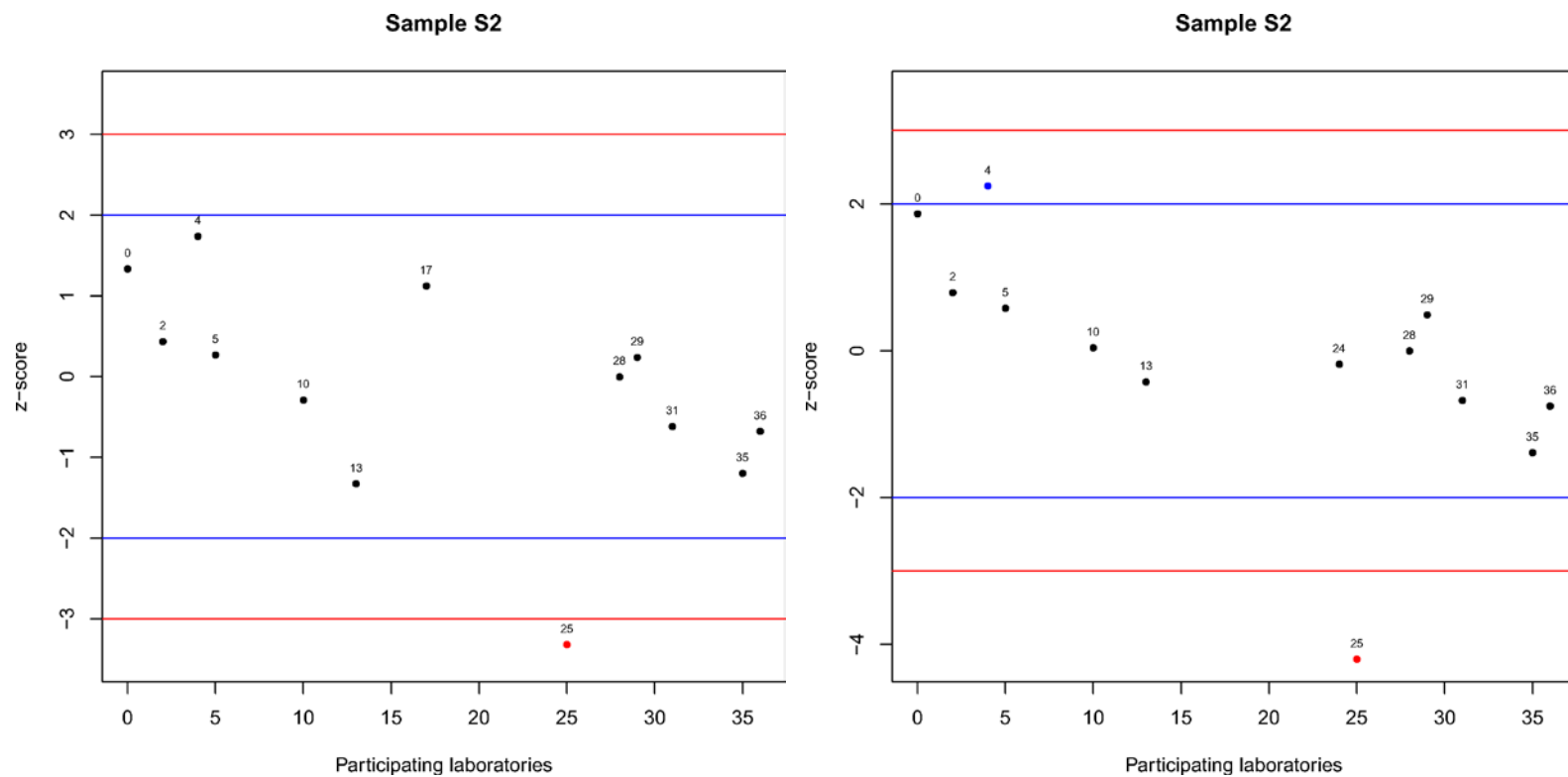


Figure 3.41 Fraction < 22.5  $\mu\text{m}$  without and with ultrasonic treatment (z-score). Blue lines are equal to  $\pm 2 * z\text{-score}$  and red lines are equal to  $\pm 3 * z\text{-score}$ . Numbers represent assigned lab number, black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

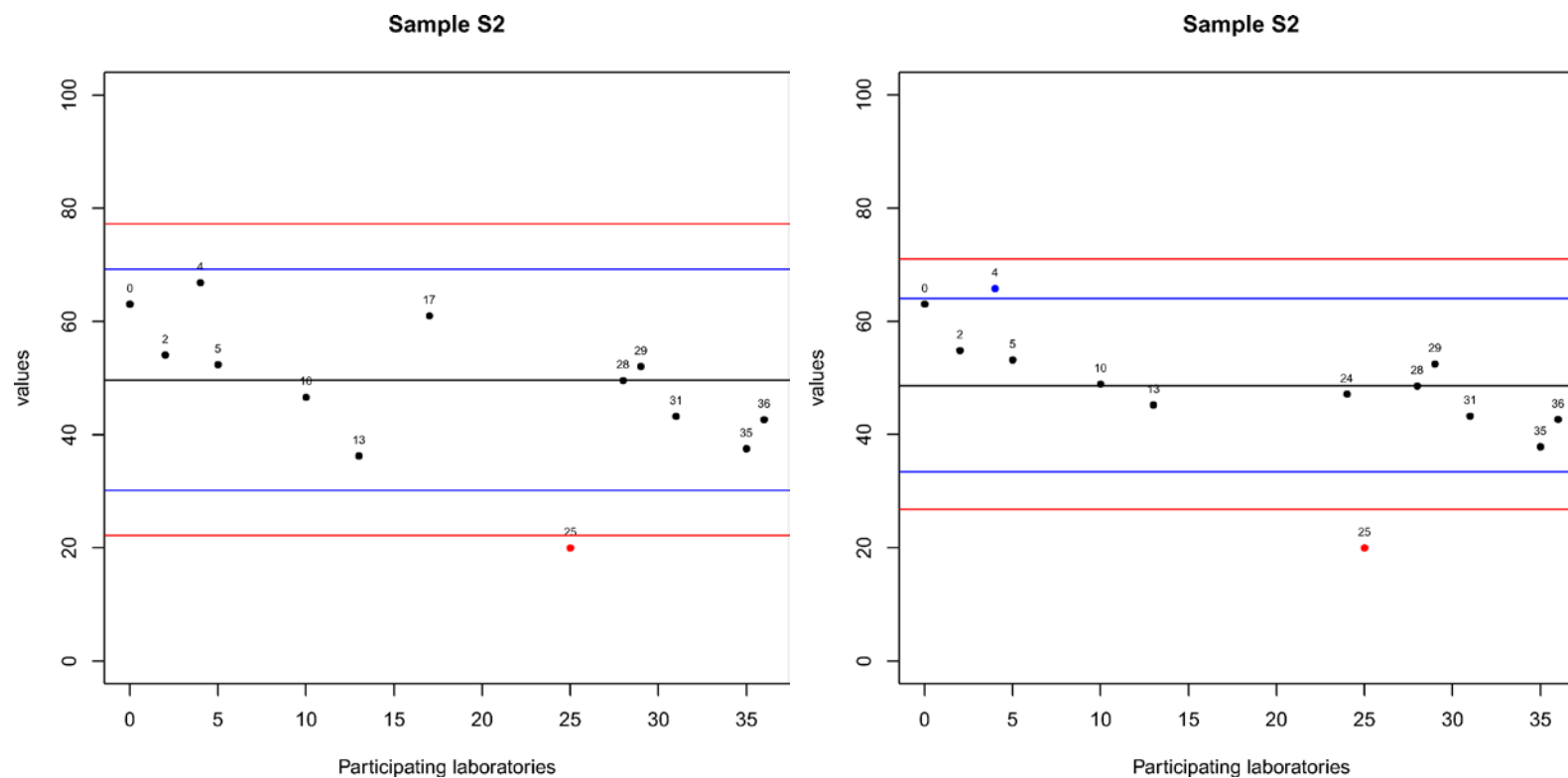


Figure 3.42 Fraction <22.5  $\mu\text{m}$  without and with ultrasonic treatment (%). **Black line is equal to median  $x_i$ , blue lines are equal to  $\pm 2$  \* z-score and red lines are equal to  $\pm 3$  \* z-score.** Numbers represent assigned lab number, black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

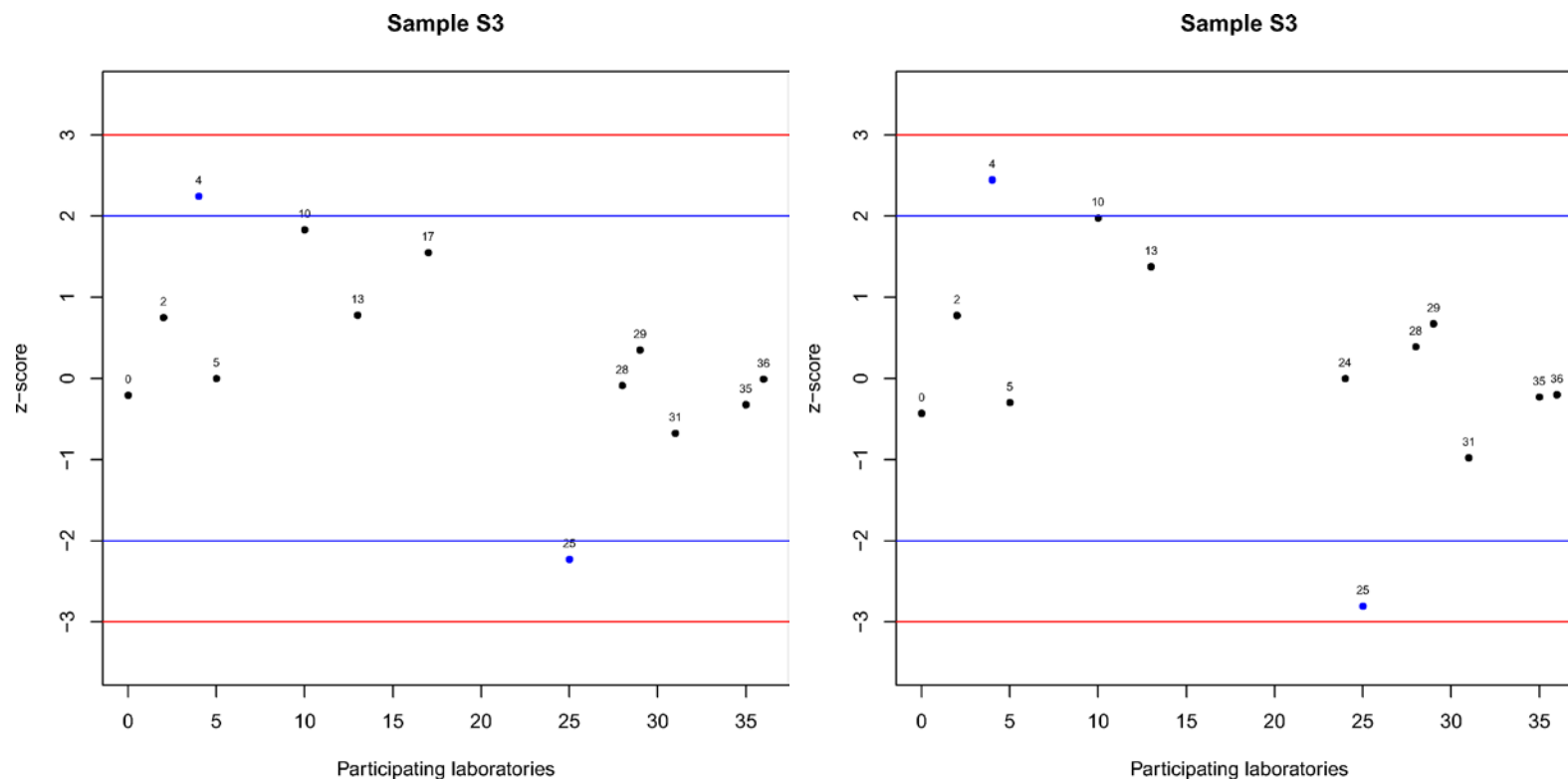


Figure 3.43 Fraction < 22.5  $\mu$ m without and with ultrasonic treatment (z-score). Blue lines are equal to  $\pm 2 * z$ -score and red lines are equal to  $\pm 3 * z$ -score. Numbers represent assigned lab number, black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

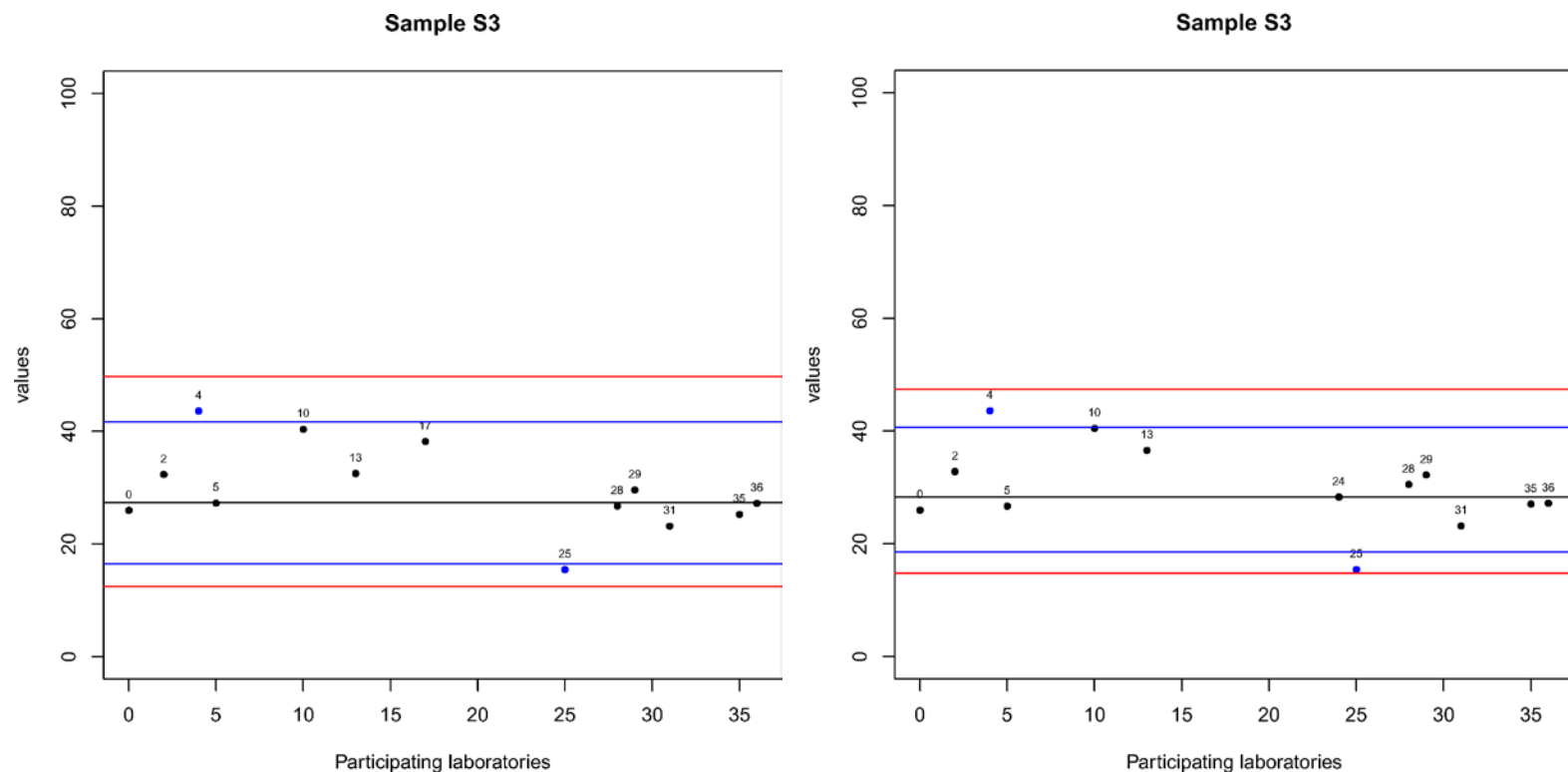


Figure 3.44 Fraction <22.5 μm without and with ultrasonic treatment (%). **Black line is equal to median  $x_i$ , blue lines are equal to  $\pm 2 * z$ -score and red lines are equal to  $\pm 3 * z$ -score.** Numbers represent assigned lab number, black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

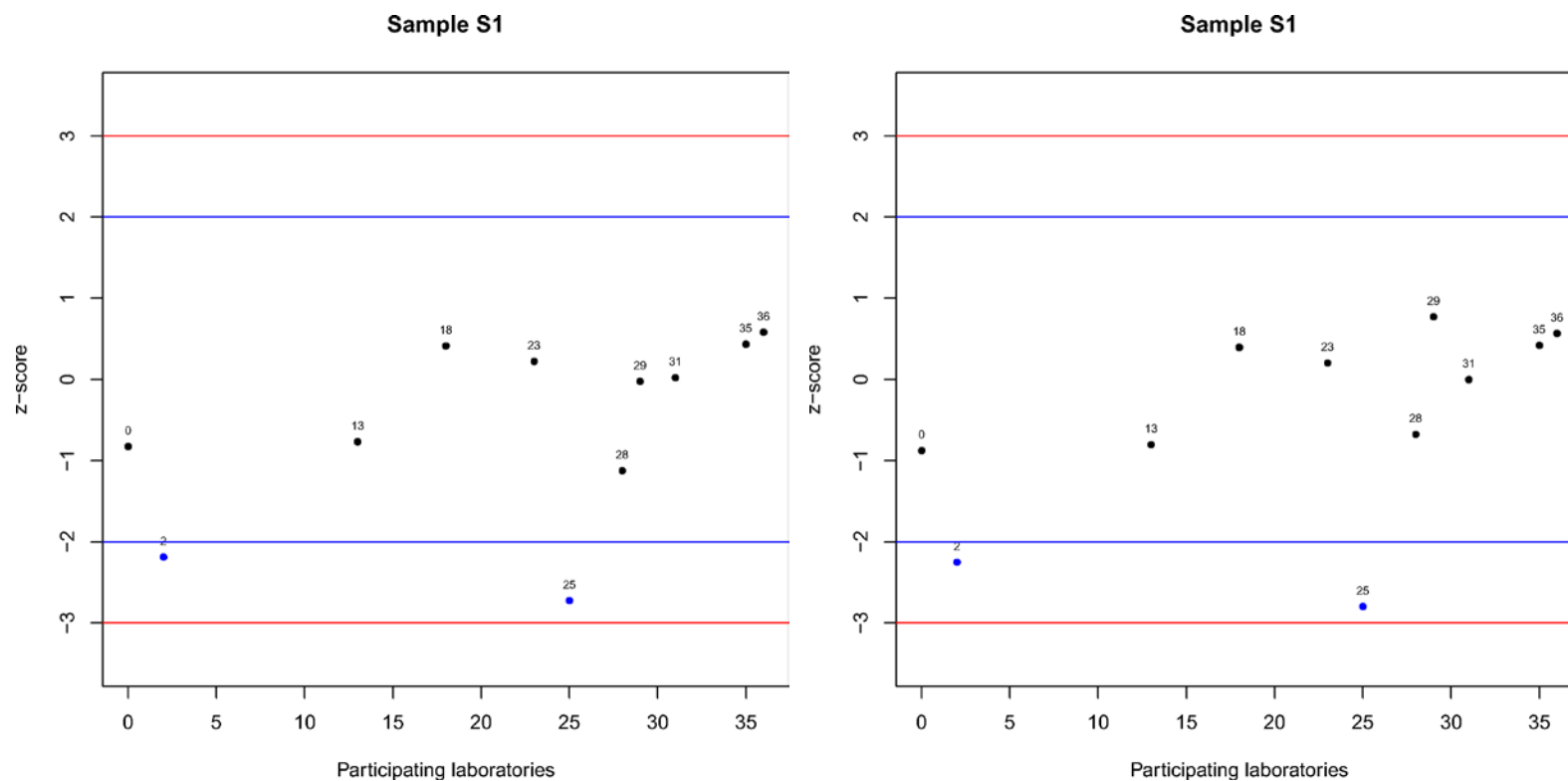


Figure 3.45 Fraction < 250  $\mu\text{m}$  without and with ultrasonic treatment (z-score). Blue lines are equal to  $\pm 2 * \text{z-score}$  and red lines are equal to  $\pm 3 * \text{z-score}$ . Numbers represent assigned lab number, black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

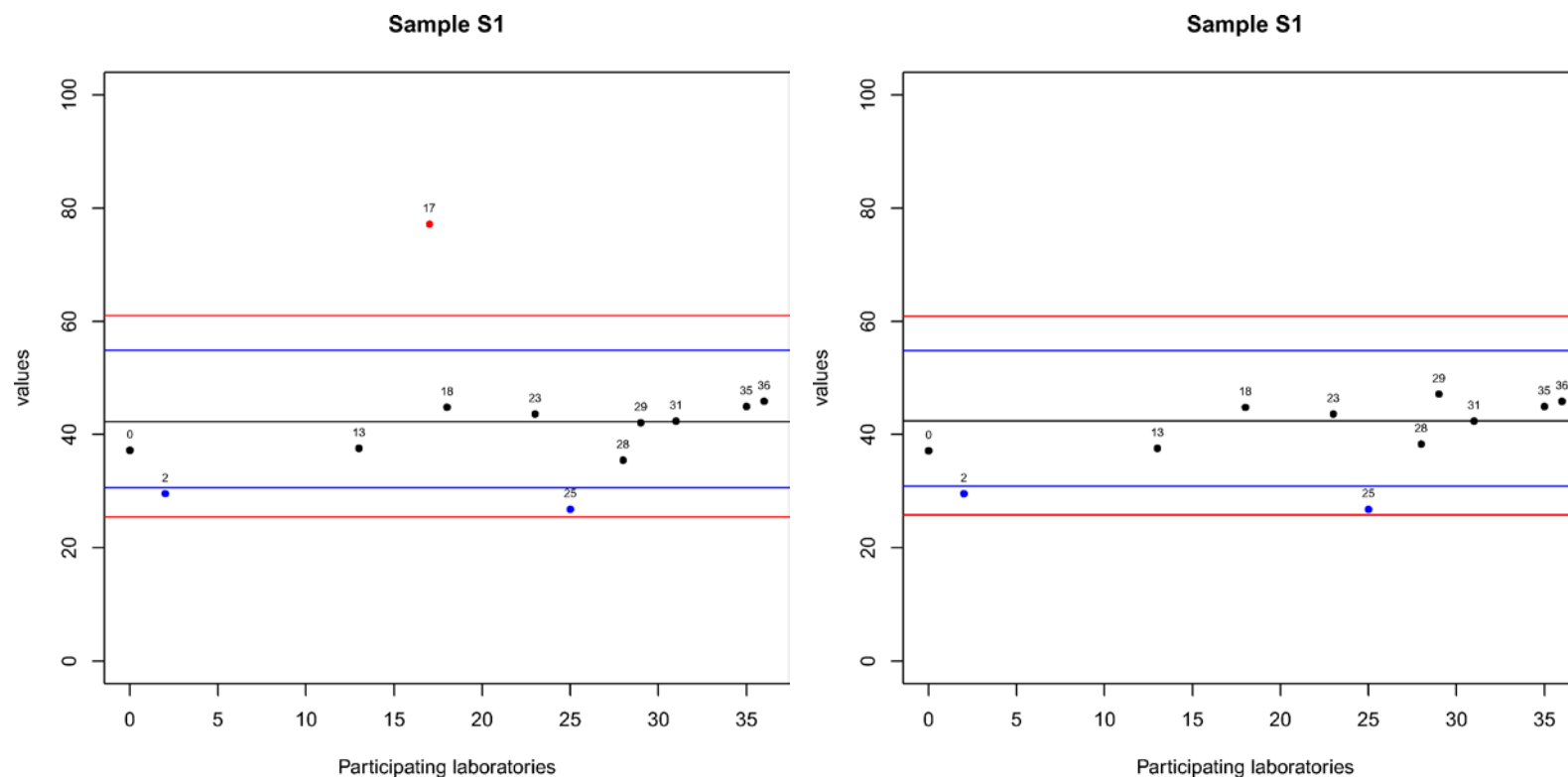


Figure 3.46 Fraction <250  $\mu\text{m}$  without and with ultrasonic treatment (%). **Black line is equal to median  $x_i$ , blue lines are equal to  $\pm 2$  \* z-score and red lines are equal to  $\pm 3$  \* z-score.** Numbers represent assigned lab number, black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

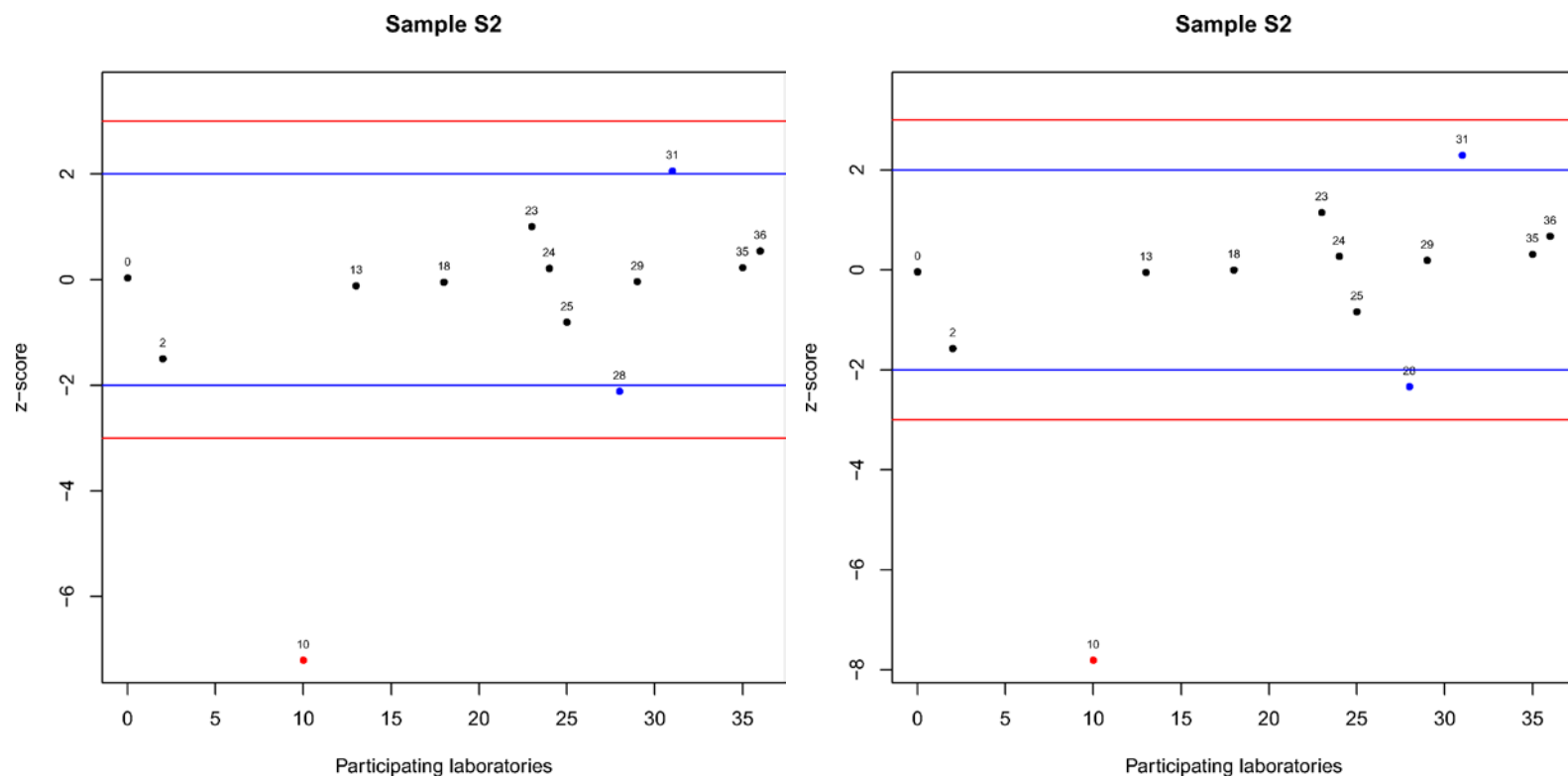


Figure 3.47 Fraction < 250  $\mu\text{m}$  without and with ultrasonic treatment (z-score). Blue lines are equal to  $\pm 2 * \text{z-score}$  and red lines are equal to  $\pm 3 * \text{z-score}$ . Numbers represent assigned lab number, black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.



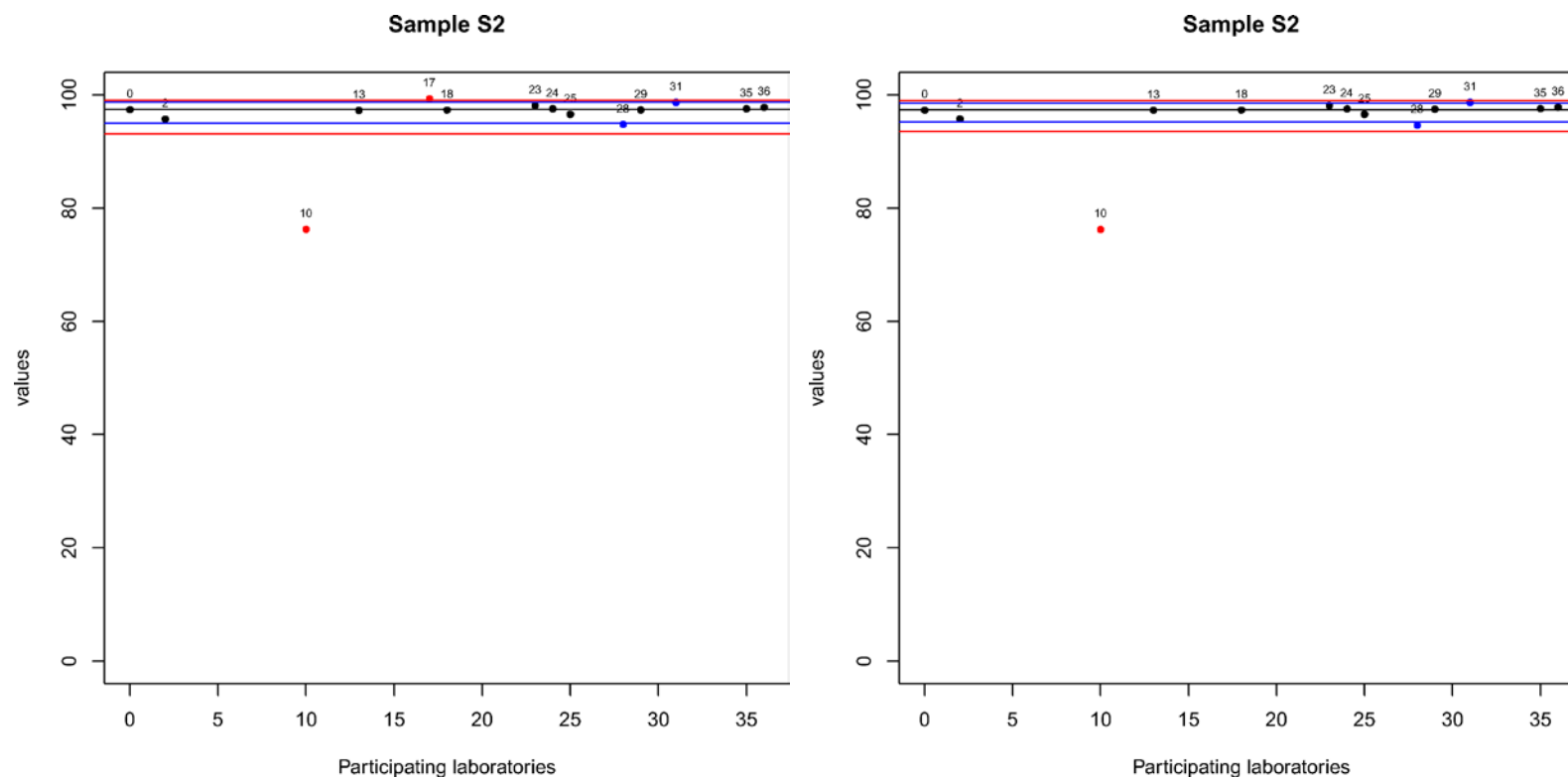


Figure 3.48 Fraction <250 µm without and with ultrasonic treatment (%). **Black line is equal to median<sub>i</sub> x<sub>i</sub>**, **blue lines are equal to ± 2 \* z-score** and **red lines are equal to ± 3 \* z-score**. Numbers represent assigned lab number, black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

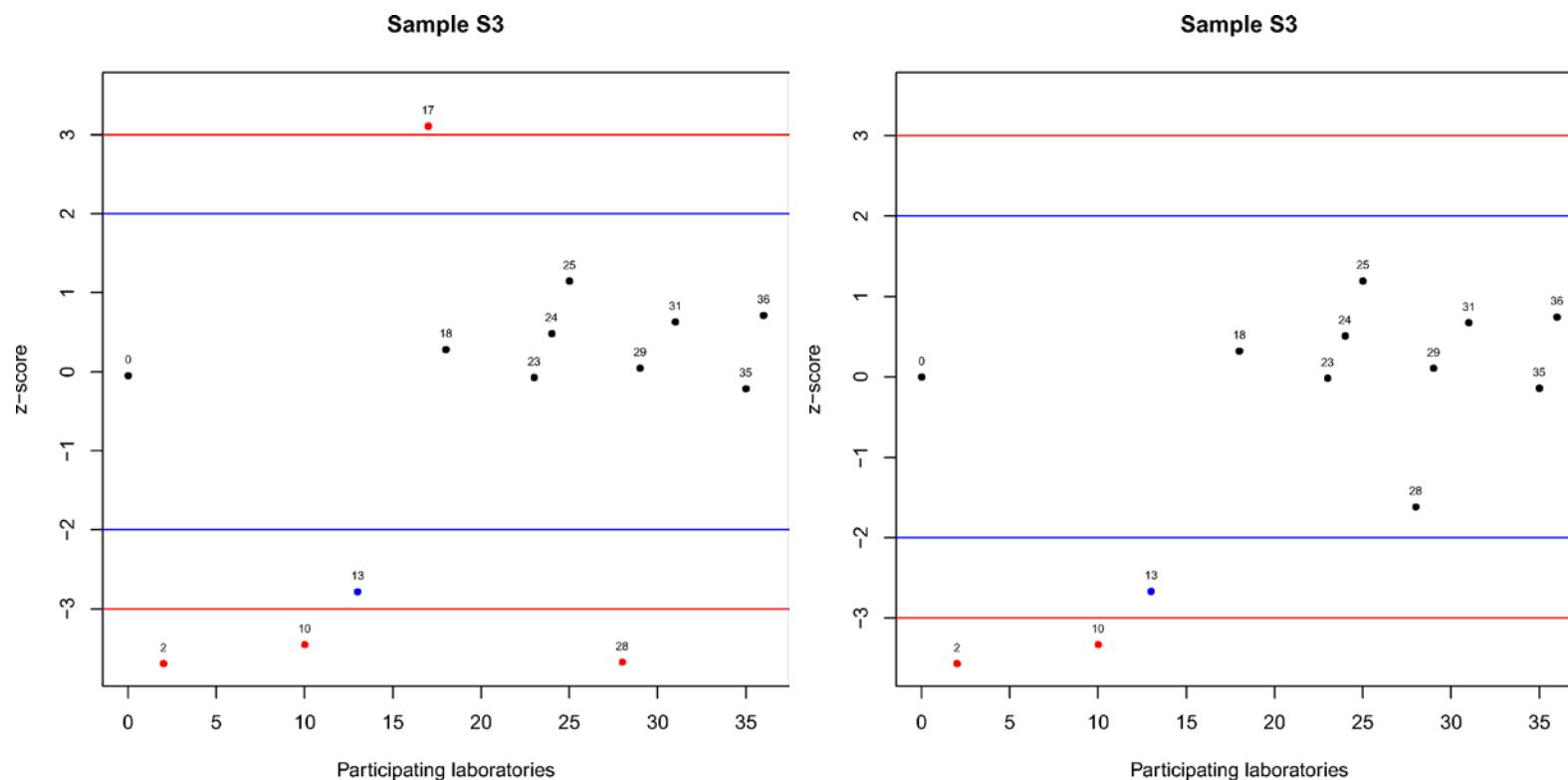


Figure 3.49 Fraction < 250  $\mu\text{m}$  without and with ultrasonic treatment (z-score). Blue lines are equal to  $\pm 2 * \text{z-score}$  and red lines are equal to  $\pm 3 * \text{z-score}$ . Numbers represent assigned lab number, black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

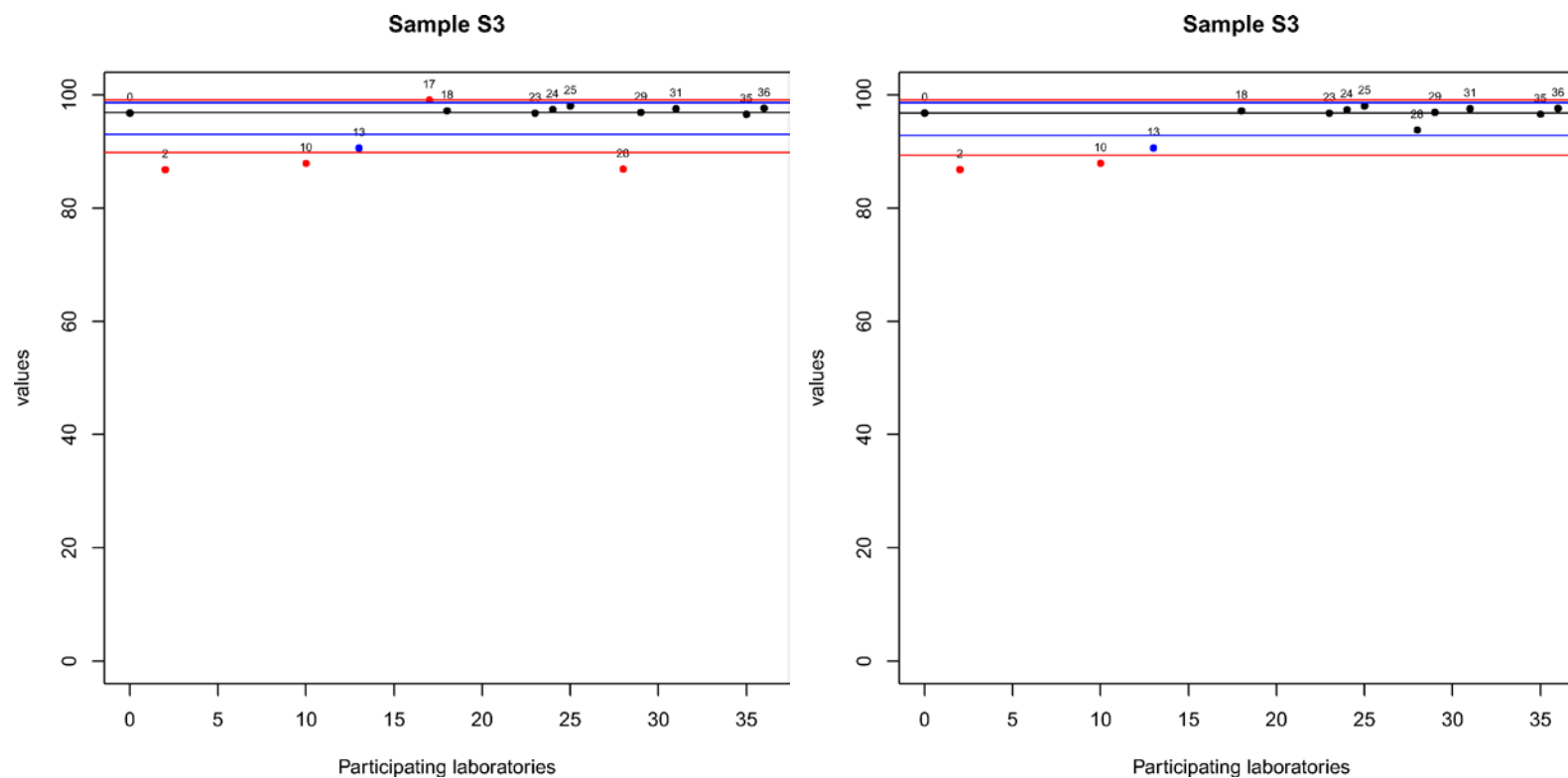


Figure 3.50 Fraction <250 µm without and with ultrasonic treatment (%). **Black line is equal to median<sub>i</sub> x<sub>i</sub>**, **blue lines are equal to ± 2 \* z-score** and **red lines are equal to ± 3 \* z-score**. Numbers represent assigned lab number, black dots represent results classified 'S', blue dots those classified 'Q' and red dots the results classified 'U'.

## 4 Conclusions

With regard to the evaluation of laboratories performance, within Exercise 1 on average the 84% of laboratories produced Satisfactory results, the 4% produced Questionable data and the 12% were Unacceptable (Table 4.1). Within Exercise 2 on average the 86% of laboratories produced Satisfactory results, the 9% produced Questionable data and the 5% were Unacceptable (Table 4.1)

Table 4.1 Evaluation of laboratory performances.

|            | S(%) | Q(%) | U(%) |
|------------|------|------|------|
| Exercise 1 | 84   | 4    | 12   |
| Exercise 2 | 86   | 9    | 5    |

In order to compare different factors that potentially can affect measures (instruments, ultrasonic treatment, use of dispersant), we performed on data reported by laboratories a preliminary Multivariate ANalysis Of VAriance (MANOVA). As expected, this preliminary analysis showed that type of sample has a significant effect, jointly with the principle of method.

With regard to exercise 1, no significant effect of the type of ultrasonic treatment and the use of dispersant have been detected for the fractions  $> 63 \mu\text{m}$  and  $< 63 \mu\text{m}$ , whereas for the mud fraction these factors also have a significant effect, jointly with type of sample and principle of method.

In Table 4.2 the averages and medians of mud % measured within Exercise 1 by the three main methods are reported.

As it can be seen, by considering the averages there is an increasing reduction of mud values from laser determinations to sedimentation and gravity measures. On the other hand, by using medians, the differences decrease. This indicate that instruments based on gravity principle underestimate mud content, whereas others are comparable.

Table 4.2 Averages and medians of mud % measured by the three main methods in the Exercise 1.

| MUD (%)              | No. of laboratories | S1   |        | S2   |        | S3   |        |
|----------------------|---------------------|------|--------|------|--------|------|--------|
|                      |                     | mean | median | mean | median | mean | median |
| <b>laser</b>         | 12-13               | 19.7 | 15.3   | 77.7 | 77.5   | 58.9 | 58.7   |
| <b>sedimentation</b> | 10                  | 12.4 | 13.7   | 69.3 | 75.5   | 50.2 | 54.2   |
| <b>gravity</b>       | 4                   | 7.8  | 7.7    | 56.8 | 58.4   | 43.2 | 47.4   |
| <b>all</b>           | 27                  | 15.1 | 13.5   | 71.5 | 76.8   | 53.3 | 54.4   |

In Table 4.3 the averages of results (%) obtained in the Exercise 2 for fractions  $<22.5$ ,  $<16$ ,  $<8$  and  $<4 \mu\text{m}$  by the three main methods are reported.

Main differences appear for fraction  $<4 \mu\text{m}$  with UT: laser measures are lower than those produced by sedimentation instruments. The ultrasonic treatment do not influences laser determinations, whereas affects the sedimentation analyses for fractions  $<8$  and  $<4 \mu\text{m}$  (Table 4.3).

Table 4.3 Averages of results (%) obtained by the three main methods in the Exercise 2. UT=ultrasonic treatment.

|    |               | No. of laboratories |            | <22.5 $\mu$ m | <16 $\mu$ m | <8 $\mu$ m | <4 $\mu$ m |
|----|---------------|---------------------|------------|---------------|-------------|------------|------------|
| S1 | laser         | 4-6                 | with UT    | 5.7           | 4.4         | 2.7        | 1.6        |
|    |               |                     | without UT | 5.2           | 4.1         | 2.5        | 1.5        |
|    | sedimentation | 5-6                 | with UT    | 6.7           | 5.7         | 4.3        | 3.6        |
|    |               |                     | without UT | 6.1           | 4.7         | 2.6        | 1.6        |
| S2 | laser         | 4-6                 | with UT    | 47            | 40.1        | 27.8       | 17.9       |
|    |               |                     | without UT | 48            | 41          | 28.2       | 18         |
|    | sedimentation | 5-6                 | with UT    | 50.6          | 45.5        | 34.6       | 25.6       |
|    |               |                     | without UT | 50            | 44.5        | 33.7       | 24.5       |
| S3 | laser         | 4-6                 | with UT    | 31.2          | 26.5        | 18.8       | 12.2       |
|    |               |                     | without UT | 31.5          | 26.7        | 18.8       | 12.2       |
|    | sedimentation | 5-6                 | with UT    | 29.3          | 25.9        | 19.9       | 15.4       |
|    |               |                     | without UT | 29            | 25.3        | 18.5       | 13.8       |

These preliminary results must be examined more in depth, but suggest that mineralogy, sieving, use of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dispersant type, ultrasonic treatment length are all factors that must be considered for next methodological comparisons.



## **Bibliography**

Aitchison J, 1986. The Statistical Analysis of Compositional Data. Chapman & Hall, London.

Analytical Methods Committee, 1989. Robust statistics - how not to reject outliers. Part 1. Basic concepts, The Analyst 114: 1693-1697.

Goossens D, 2008. Techniques to measure grain-size distributions of loamy sediments: a comparative study of ten instruments for wet analysis. Sedimentology 55: 65-96.

Martin-Fernandez JA, Barcelo-Vidal C, Pawlowsky-Glahn V, 2003. Dealing with zeros and missing values in compositional data sets using nonparametric imputation. Mathematical Geology 35: 253-278.



LG SNPA  
18 2018