

CRITERI DI CAMPIONAMENTO E PROCEDURE DI CARATTERIZZAZIONE DEI SEDIMENTI

Elena Romano, Giulio Sesta

ISPRA

Indice

1. Le caratteristiche dei fondali
2. Gli strumenti operativi per la caratterizzazione
3. Le imbarcazioni
4. Il sistema di posizionamento
5. Indagini geofisiche
6. Il campionamento dei sedimenti
7. Subcampionamento delle carote
8. La preparazione dei campioni
9. Lo smaltimento del materiale in esubero
10. Determinazioni analitiche

1. Le caratteristiche dei fondali

Il campionamento fornisce informazioni relative a singole stazioni di prelievo e la strumentazione utilizzata è funzione delle caratteristiche dei sedimenti

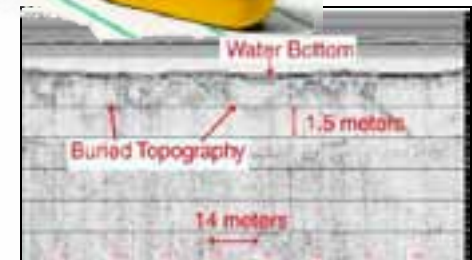
I fondali a substrato mobile generalmente presentano una morfologia a debole pendenza (0,5% – 5%) e sono ricoperti da sedimenti incoerenti di natura terrigena, dovuti ad apporto prevalentemente continentale e/o fluviale.

Su fondali a substrato duro gli affioramenti rocciosi spesso presentano una sottile copertura organogena, che può talvolta essere ricoperta con praterie di fanerogame. In questo caso la caratterizzazione del fondale può includere l'identificazione della sua natura geologica, tramite prelievo di campioni di roccia mediante l'ausilio di un subacqueo.

2. Gli strumenti operativi per la caratterizzazione

- Indagini indirette
 - Side Scan Sonar (SSS)
 - Multibeam
 - Sub Bottom Profiler (SBP)
 - Remote Operative Vehicle (ROV)

- Campionamento di sedimento
 - benna, box-corer (sedimenti superficiali)
 - vibrocarotiere, carotiere a gravità, carotiere a rotazione e/o a percussione (sedimenti profondi), carotiere manuale



3. Le imbarcazioni

I requisiti da considerare sono funzione di:

- pescaggio in relazione all'area d'indagine
- spazio necessario all'operatività della strumentazione di campionamento, allo stoccaggio del materiale e all'attività di preparazione del campione da parte del personale tecnico
- sistema di posizionamento (ancore, piloni, ecc.)



4. Sistema di posizionamento nella caratterizzazione

E' fondamentale conoscere la posizione precisa di ogni strumento al momento del suo utilizzo in modo di poter riportare in carta i risultati delle indagini

Differential Global Positioning System (DGPS)

Strumento in grado di garantire il corretto posizionamento durante le attività di prelievo ed acquisizione dati.



Software di navigazione

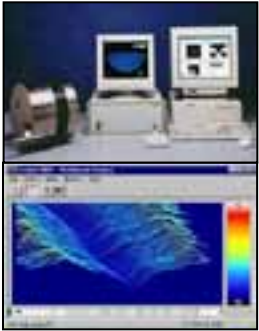
Programma in grado di gestire contemporaneamente i dati relativi alla navigazione e al posizionamento dell'imbarcazione durante le attività di campionamento.



Ecoscandaglio per l'acquisizione dei dati batimetrici;

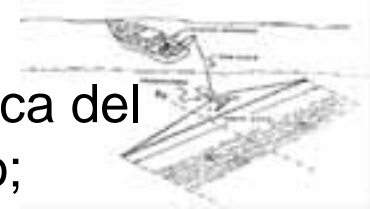
5. Indagini geofisiche

Studio degli aspetti morfologici, sedimentologici e biologici del fondale



Multibeam per indagini batimetriche a copertura totale e ad alta risoluzione;

Side Scan Sonar (SSS) per la caratterizzazione geomorfologica del fondale, in particolare relativamente alla tipologia del substrato;



Sub Bottom Profiler (SBP) e/o **Chirp** per la determinazione delle profondità e l'andamento del substrato sepolto da copertura sedimentaria recente;



Remotely Operated Vehicle (ROV) per una visione diretta del fondale marino.



6. Campionamento dei sedimenti

6.1. Criteri e requisiti nella scelta della strumentazione

- limitazioni fisiche: determinate dalla profondità di campionamento, dalle condizioni idrodinamiche dell'area (correnti e moto ondoso) e dalle caratteristiche tessiturali del sedimento;
- capacità di campionamento: capacità di recupero del campionatore, in genere espresso come percentuale (in genere pari al 100%) e con unica operazione di carotaggio. Strettamente correlata alla tipologia del sedimento (i.e. sedimento grossolano o presenza di fanerogame marine) e alla quantità di campione necessaria per tutte le determinazioni analitiche previste dalle indagini;
- prelievo indisturbato di sedimento: si raccomanda il recupero di materiale il più possibile indisturbato;
- Uso di rivestimento interno: uso di liner interno in polietilene inerte, polipropilene o policarbonato di lunghezza all'asta utilizzata, nel caso di carotiere;
- quantitativo di campione necessario: dimensione dello strumento sufficiente al recupero di campione sufficiente a tutte le determinazioni analitiche da effettuare. A tal proposito si dovrà provvedere a verificarne la rispondenza con i quantitativi richiesti dai laboratori incaricati della determinazione analitica.



6. Campionamento di sedimenti

6.3. Il carotiere

6.3.1. Il vibrocarotiere (vibrocorer)

Utilizzato in sedimenti incoerenti a qualsiasi profondità. Si basa su sviluppo di alta frequenza, con vibrazione a bassa ampiezza trasferita dalla testa del carotiere attraverso il tubo. Capacità di recupero: 2 – 10 m.

6.3.2. Il carotiere a gravità

Utilizzato per campionamento di sedimento indisturbato su fondali incoerenti a granulometria fine (limoso argillosi). La presenza di sabbia diminuisce il recupero. Capacità di recupero: 1-6 m

6.3.3. Il carotiere manuale

Utilizzato quando non è possibile accedere al fondale con strumentazione più idonea. Usato con operatore subacqueo.

6.3.4. Il carotiere a rotazione

Utilizzato solo in caso di lunghezza di carote superiori a quanto generalmente offerto dagli altri carotieri o nel campionamento di arenili (sedimenti sabbiosi)



6.3.1 Vibrocarotiere



6.3.1 Vibrocarotiere



6.3.1 Vibrocarotiere



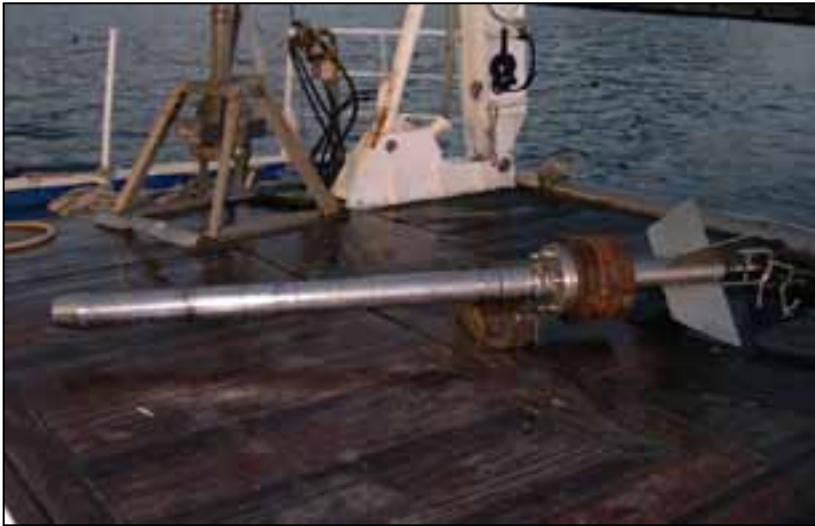
6.3.1 Vibrocarotiere



6.3.2 Carotiere a gravità



6.3.2 Carotiere a gravità



6.3.4 Carotiere a rotazione

Può essere utilizzato su arenili, e, con opportuni accorgimenti, per il campionamento in mare su sedimenti argillosi e sabbiosi

Le operazioni di perforazione dovranno essere condotte con velocità di rotazione molto ridotta per evitare la volatilizzazione delle sostanze leggere e l'eccessivo disturbo e surriscaldamento del sedimento stesso.

Il sondaggio deve essere eseguito senza utilizzo di fanghi di raffreddamento, per evitare contaminazione del terreno circostante.

Per evitare la contaminazione dei livelli più profondi si sostengono le pareti del foro per mezzo di un rivestimento provvisorio (costituito da una camicia di acciaio).

Per la messa in opera del rivestimento può essere utilizzata solo acqua potabile o acqua di mare, e solo se strettamente indispensabile.



6.3.5 Carotiere a vibro-percussione



6. Campionamento di sedimenti

6.2. La benna

strumento per prelievo di sedimento disturbato all'interfaccia acqua-sedimento

Van Veen

Adatta per studi ambientali. Generalmente in acciaio o acciaio inossidabile. Sportellini superiori per il prelievo del campione

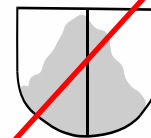
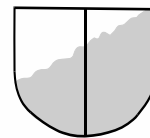
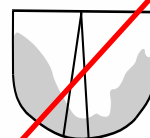
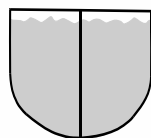


Shipeck

Progettata per fondali incoerenti e/o debolmente sabbiosi

Ekman-Birge

per fondali incoerenti a granulometria fine liberi da vegetazione o orizzonti sabbiosi e/o rocciosi. Recupero sufficientemente indisturbato



Esempi di recupero di campione di sedimento

6. Campionamento di sedimenti

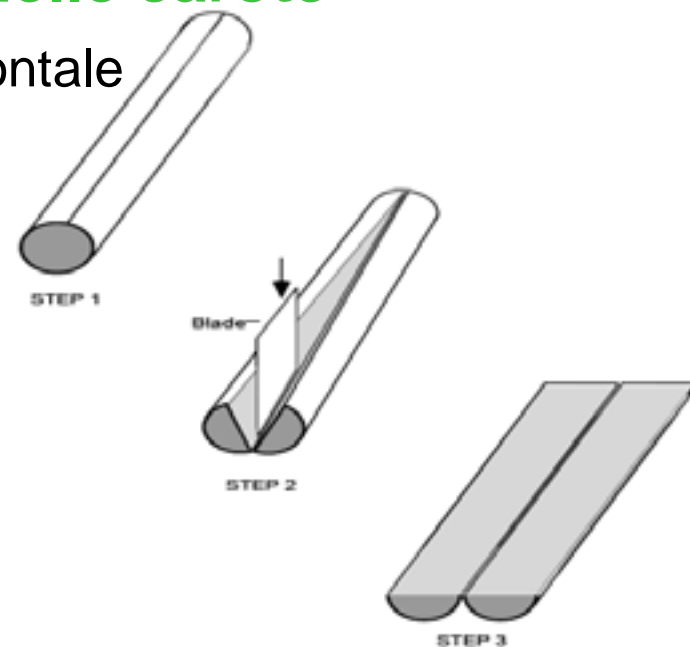
6.2. Il box-corer

- Strumento a gravità per il campionamento di sedimenti indisturbati
- Permette l'osservazione ed il subcampionamento lungo tutto lo spessore del sedimento prelevato.
- Utilizzato su fondali con sedimenti a granulometria fine e in caso di discreti volumi di sedimento o numerose analisi da eseguire (ad es. analisi ecotossicologiche)
- Capacità di recupero: 20-30 cm di spessore



7. Il subcampionamento delle carote

- Posizionamento della carota su supporto orizzontale
- Apertura longitudinale della carota
- Misurazione del recupero



7. Il subcampionamento delle carote

Identificazione dei livelli da campionare,

Decorticazione della patina superficiale

Misurazione del recupero della carota

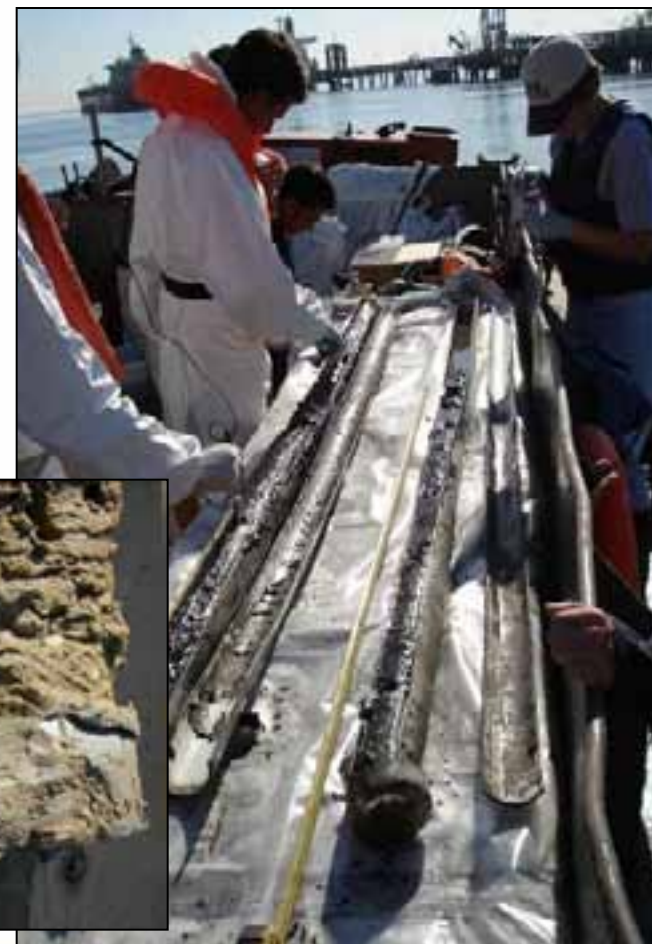
Misurazione dei parametri prioritari (pH, Eh, VOCs)

Fotografia della carota



7. Il subcampionamento delle carote

Descrizione stratigrafica della carota e di eventuali anomalie morfologiche o di qualità del sedimento



7. Il subcampionamento delle carote

SCHEDE CAMPIONAMENTO SEDIMENTI				
PROGRAMMA	DATA	STAZIONE	COORDINATE TEORICHE	DGPS
	17 marzo	C32	Lat. Long.	
CAMPAGNA	AREA DI PRELIEVO	COORDINATE REALI		PROF. (m)
	S. Giovanni a Trivulzio Arenile diportivo	Lat. Long.	48° 48' 35.84" 14° 18' 51.37"	

STRUMENTAZIONE UTILIZZATA: GARDINERE
RECUPERO CM: 170 FOTOGRAFIA N. 32

PARTICOLARI DA CONSIDERARE: colore, odore, grado di lisciviazione, presenza di nodi vegetali, frammenti conchigliari e strutture sedimentologiche, eventuali variazioni cromatiche e dimensionali.

DESCRIZIONE STRATIGRAFICA DALL'ALTO:

Da 0 a 48 cm sabbia fine di colore nero, senza strutture. A 48 cm la granulometria varia bruscamente e diventa sabbia grossolana con bricioli e qualche ciottolo. Da 75 a 87 cm la grana è leggermente più fine. Da 87 a 104 cm sabbia medio-grossolana. A 104 cm livello con ciottoli che segna l'inizio della parte più grossolana basale. A 130 cm grosso ciottolo. Fino al bottom livello di ciottoli anche di grandi dimensioni inseriti in matrice liscivata. Da 175 a 179 cm sono presenti molti pezzi di vetro arrotondati. A 179 cm pezzi di matrone rossi.

OSSERVAZIONI PARTICOLARI:

PRELIEVO CAMPIONI:

ALTEZZA	DATA	TEMP.	SP.	UMID.	SAR	MLI	PIU	PH	DI	N.F.	MS	SPK	ALTA	ALTA
(cm)	(anno)	(°C)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
0-10			X	X	X	X	X	X	X	X			X	X
10-30			X	X	X	X	X	X	X	X				
30-50			X	X	X	X	X	X	X	X				
100-120			X	X	X	X	X	X	X	X				
180-179			X	X	X									

- Stazione di campionamento
- Data e sito di prelievo
- Coordinate reali di campionamento
- Strumentazione utilizzata
- Descrizione stratigrafica della carota
- Livelli che vengono campionati
- Analisi che vengono predisposte
- Particolari anomalie riscontrate



8. La preparazione dei campioni

Preparazione aliquote per le determinazioni

Su ogni sezione decorticata della carota, dopo la misura di pH e Eh deve essere effettuato:

- **prelievo** del campione per la determinazione dei composti **volatili** (benzene, BTEX, idrocarburi C<12)
- **Omogeneizzazione** del campione
- Suddivisione in aliquota per le analisi e aliquota per **analisi di controllo** e in **contraddittorio** (da sigillare e conservare a -20°C)



8. La preparazione dei campioni

Trattamento e conservazione dei campione

Il subcampione deve essere **suddiviso in aliquote** per le **diverse analisi**:



- composti **organici volatili**: contenitori decontaminati in vetro, generalmente compatibili con lo strumento d'analisi e forniti dal laboratorio incaricato, ermeticamente chiusi con tappo a vite o a ghiera dotato di setto in PTFE; trasporto e conservazione tra +4 °C e +6 °C; analisi entro 14 giorni dal prelievo;
- **granulometria**, contenuto d'acqua, peso specifico: contenitori di plastica, trasporto e conservazione in laboratorio tra +4 °C e +6 °C;
- **analiti organici** (Idrocarburi C>12, TOC, IPA, PCB, pesticidi organoclorurati, diossine e furani, composti organostannici): contenitori decontaminati in teflon, protetti dalla luce; trasporto tra +4 °C e +6 °C; conservazione in laboratorio tra -18 °C e -25 °C.

8. La preparazione dei campioni

Trattamento e conservazione dei campione

- **metalli ed elementi in tracce:** contenitori decontaminati in HDPE; trasporto tra +4 °C e +6 °C; conservazione in laboratorio a temperature comprese tra -18 °C e -25 °C;
- **amianto:** contenitori di plastica o vetro; trasporto tra +4 °C e +6 °C;
- analisi **microbiologiche:** contenitori sterili di polietilene o polistirolo; trasporto e conservazione in laboratorio tra +4 °C e +6 °C; analisi entro 24 ore;
- saggi **ecotossicologici:** contenitori di polietilene o vetro decontaminato; trasporto e conservazione in laboratorio tra +4 °C e +6 °C; analisi entro 10 gg dal prelievo;



9. Lo smaltimento del materiale in esubero

Lo smaltimento del materiale in esubero avviene in appositi contenitori, in accordo con il Decreto Legislativo n. 22 del 1997 e successive integrazioni.



10. Determinazioni analitiche

Analisi Fisiche

- **Descrizione macroscopica:** colore,
- odore, presenza di concrezioni,
- residui di origine naturale o antropica;
- **Contenuto d'acqua;**
- **Peso specifico;**
- **Analisi granulometrica:** principali classi dimensionali. Caratterizzazione in dettaglio della pelite se >10% (sedigrafo a raggi X o granulometro laser).



Frazioni dim.		Dimensioni
Ghiaia		> 2 mm
Sabbia		2 mm > x > 0.063 mm
Pelite	Silt	0.063 mm > x > 0.004 mm
	Argilla	< 0.004 mm



Carbonio organico totale

Interazioni fra sostanza organica, contaminanti e nutrienti (adsorb./desorb., complessazione, etc).

Dato fondamentale per l'interpretazione dei risultati.

Analizzatori elementari a combustione a secco (CHN, CHNS, CN): rapidi, precisi, automatizzabili.

10. Determinazioni analitiche

Idrocarburi

- frazioni **leggere**: più degradabili, meno persistenti, più mobili in ambiente marino, maggior tossicità acuta.
- frazioni **pesanti**: meno solubili, si accumulano e persistono di più nei sedimenti.

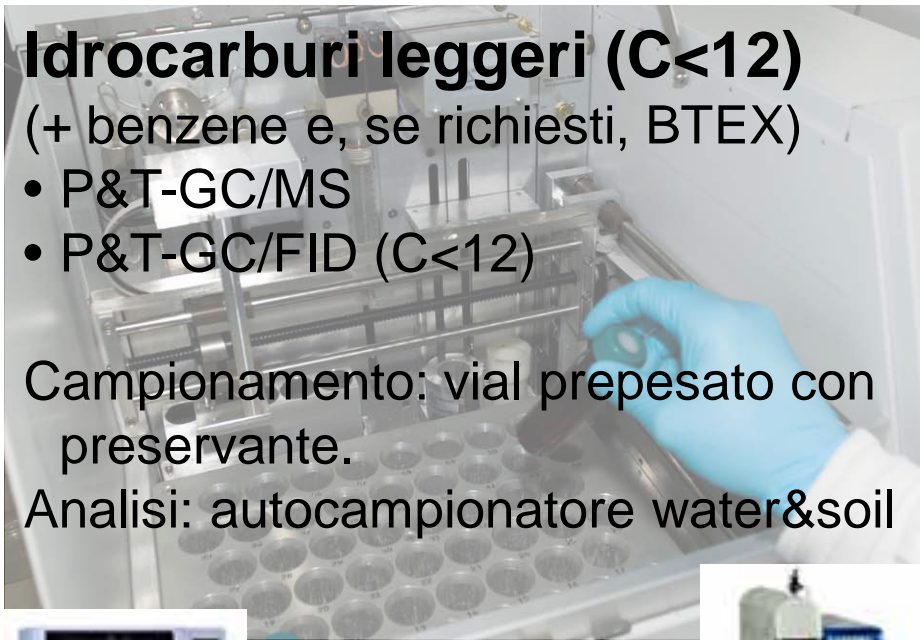
Idrocarburi leggeri (C<12)

(+ benzene e, se richiesti, BTEX)

- P&T-GC/MS
- P&T-GC/FID (C<12)

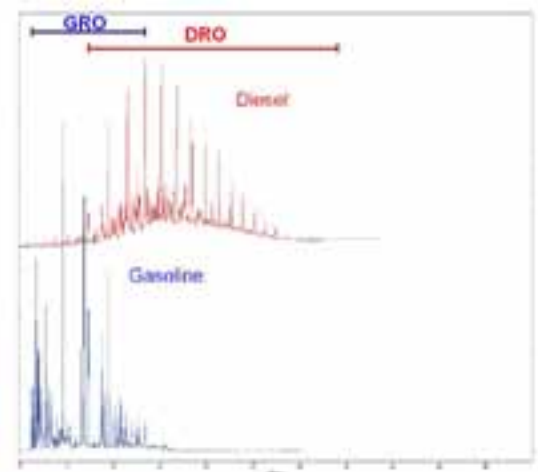
Campionamento: vial prepesato con preservante.

Analisi: autocampionatore water&soil



Idrocarburi pesanti (C>12)

- Estrazione
- purificazione
- GC-FID o GC/MS



10. Determinazioni analitiche

Organici semivolatili: trattamenti preliminari all'estrazione

Setacciamento e omogeneizzazione

Microinquinanti **adsorbiti sulla frazione fine.**

Particelle grossolane non legano i contaminanti (“diluizione”).

Vanno rimosse prima dell'analisi.



Setacciamento del campione

- Vagliatura (maglie da 2 mm), si analizza solo il passante.
- Molto più agevole sul campione disidratato



Omogeneizzazione del campione setacciato
(**miscelazione o macinazione**).

Aumenta la **rappresentatività dell'aliquota di campione** sottoposta ad analisi.

10. Determinazioni analitiche

Organici semivolatili: Estrazione

Estrazione del campione **umido**

(soxhlet, dibattimento, ultrasuoni, ultra turrax etc)

Svantaggi rispetto all'estrazione del campione disidratato

- Maggior difficoltà di **setacciamento**
- Maggior difficoltà di **omogeneizzazione**
- Peggior **resa dell'estrazione** (ripetizione o tempi lunghi)
- Maggior numero di **procedimenti manuali** (diversi step, solvente miscibile almeno nel primo step, separazione finale con acqua, disidratazione)
- Miscelazione con inerti igroscopici: maggior **laboriosità**
- Minore **automatizzabilità** della procedura analitica
- Scarsa **conservabilità** del campione



10. Determinazioni analitiche

Organici semivolatili: Estrazione

Estrazione del campione **disidratato**
(ASE, soxhlet, dibattimento, ultrasuoni)

- **Essiccamento** (all'aria sotto cappa, in stufa)
Rischio perdita analiti più volatili e rischio di contaminazione
- **Liofilizzazione a -50°C** la tecnica più conservativa

per la determinazione di SVOC nei sedimenti è
raccomandata la liofilizzazione
(i campioni liofilizzati possono essere conservati **per anni** al buio, al fresco e all'asciutto)



10. Determinazioni analitiche

Ricerca contaminanti **in tracce**

- Testare la contaminazione di tutti i lotti di solventi e reattivi prima di impiegarli per i campioni
- “Purificare” tutti i reattivi (estrazione, riscaldamento, ecc.)

Organici semivolatili: Estrazione

Solventi:

- minima polarità necessaria
- Preferibilmente bassobollenti, non miscibili e i meno tossici

Modalità preferibili

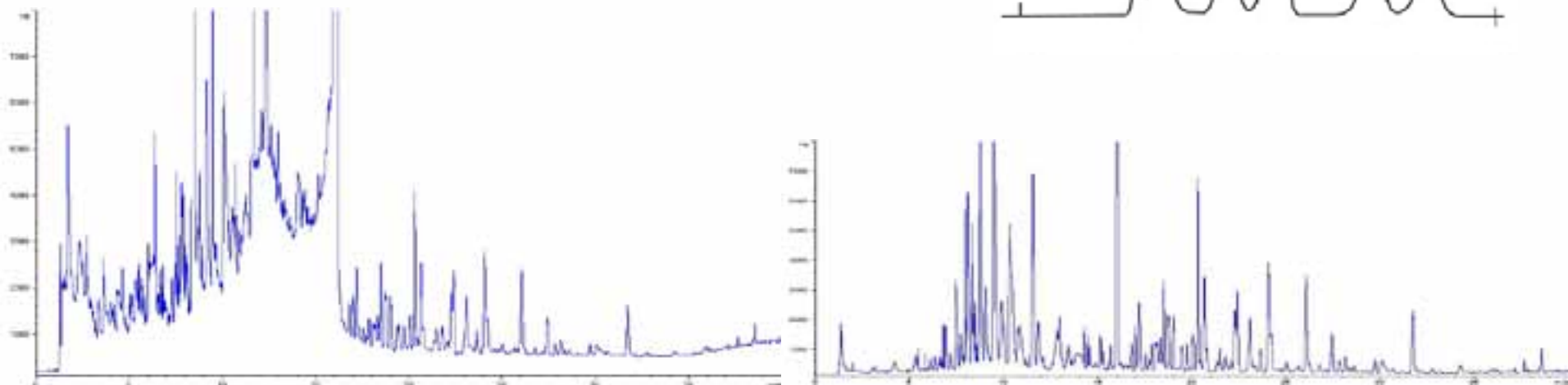
- automatizzate
- Multiple (sequenziali o parallele)
- Minimizzazione volumi solvente
- Minimizzazione manodopera
- Contestuale purificazione



10. Determinazioni analitiche

Organici semivolatili: Purificazione

- Desolforazione (TBA, Cu, AgNO₃, GPC, Hg)
- GPC
- Adsorbenti polari (silice florisil, allumina)
- Acido solforico concentrato



Concentrazione

Tecniche automatizzate, programmazione della pressione, multiple.
 End volume predefinito, ricondensazione e raccolta del solvente.
 Non portare a secco.

10. Determinazioni analitiche

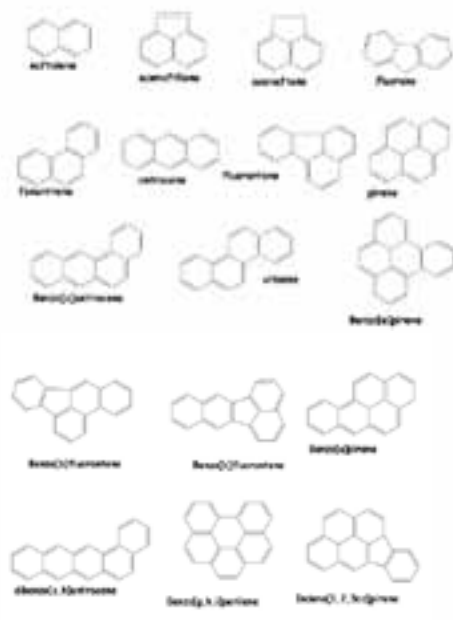
Idrocarburi Policiclici Aromatici

A differenza che nei suoli nei sedimenti devono essere determinati anche gli **IPA a minor grado di condensazione**.

Poiché hanno $\log K_{o/w}$ moderato si ripartiscono anche in acqua, sono più **biodisponibili e tossici**.

Relativamente volatili è liofilizzazione, non stufa.

Poiché il sedimento è una matrice in intimo contatto con l'ambiente circostante gli IPA possono provocare **effetti dannosi** agli organismi marini a **concentrazioni minori che nei suoli**.



è “Affinare” metodo analitico per opportuna **sensibilità in matrice**.

GC/MS

- SIM e non SCAN (ottimizz. dwell time)
- Ottimizzare cromatografia
- Quantif. std interni

HPLC

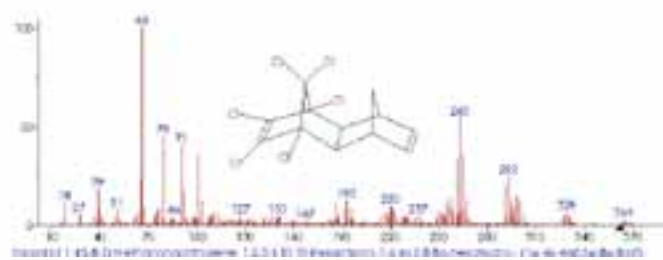
- FLD per tutti gli IPA e non DAD
- Fase fissa spec.,
termostatazione, degassamento.
- tecnica robusta, selett. sensibile

10. Determinazioni analitiche

PCB ed OCP

- Analisi strumentale
- **GC/ECD** in **doppia colonna**
 - **GC/MS** in **SIM** (NO SCAN)

- Coeluzioni tra PCB e OCP (fasi fisse, rampe, diametri, runtime, carrier)
- Degradazione OCP nell'iniettore (T, pulizia, tipo liner, tipo iniezione, pulsata)
- Concentrazioni OCP sempre più basse (concentrare, purificare, PTV, MS/MS?)



GC/MS

- Almeno **2 ioni secondari**
- **Standard interni di iniezione** (effetto matrice) più specifici possibile.
- Scelta ioni: considerare interferenze tipiche della matrice
- Dwell time (aumentati per ioni bassi)
- **separazione cromatografica**: non trascurarla

10. Determinazioni analitiche Metalli ed elementi in tracce

- Essiccamento (bassa T)
- Omogeneizzazione
- Mineralizzazione (no HF)
- ICP-AES

- Al
- As GF-AAS
- Cd GF-AAS

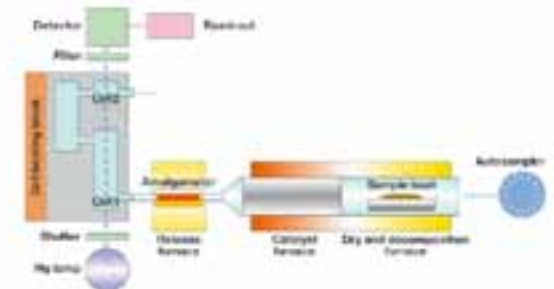


- Cr totale
- Cu
- Fe

- Hg DMA (no mineralizzazione)



- Ni
- Pb
- Zn
- V



10. Determinazioni analitiche Composti organostannici

Somma di tri-, di- e mono- butilstagno.

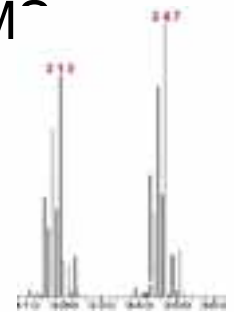
Usati (ora banditi) come antivegetativi per lo scafo delle imbarcazioni, distruttori endocrini.



Metodo analitico: ICRAM - Metodologie Analitiche di riferimento – Appendice I, Metodo per la determinazione di composti organostannici in sedimenti e matrici biologiche tramite GC-M⁻ GC-FPD.

Degradabili in acqua (liofilizzazione), alla luce, in acido.

- Estrazione US (i.s. TPrT, tropolone, HCl) e L-L (DCM)
- Derivatizzazione con reattivo di Grignard e purificazione su silice
- GC/MS



Messa a punto tramite CRM e intercalibrazioni

