

Isotopi stabili non-convenzionali. Isotopi del cromo, esempi di applicazione

PACIFIC GAS AND ELECTRIC COMPANY
HINKLEY GROUND WATER REMEDIATION PROJECT

CAUTION

WASTE WATER IN USE
AVOID CONTACT WITH WATER
NONPOTABLE WATER

Hinkley, CA
1952-1966

Oltre agli isotopi stabili «tradizionali» (e.g. H, C, O, N, S), gli isotopi stabili «non-tradizionali» di metalli e metalloidi trovano ampia applicazione in campo geologico, ambientale e biomedico

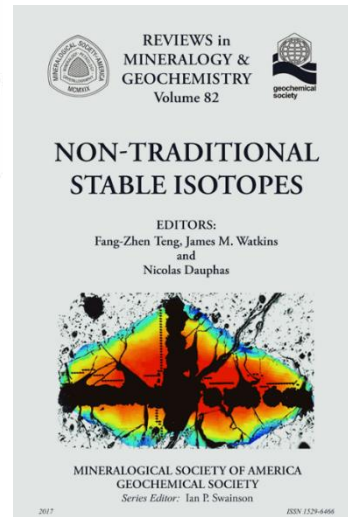
1 H Hydrogen 1,008	2 He Helium 4,003																
3 Li Lithium 6,941	4 Be Beryllium 9,012																
11 Na Sodium 22,990	12 Mg Magnesium 24,305																
19 K Potassium 39,098	20 Ca Calcium 40,078	21 Sc Scandium 44,956	22 Ti Titanium 47,867	23 V Vanadium 50,942	24 Cr Chromium 51,996	25 Mn Manganese 54,938	26 Fe Iron 55,845	27 Co Cobalt 58,933	28 Ni Nickel 58,693	29 Cu Copper 63,546	30 Zn Zinc 65,390	31 Ga Gallium 69,723	32 Ge Germanium 72,640	33 As Arsenic 74,922	34 Se Selenium 78,960	35 Br Bromine 79,904	36 Kr Krypton 83,800
37 Rb Rubidium 85,468	38 Sr Strontium 87,620	39 Y Yttrium 88,906	40 Zr Zirconium 91,224	41 Nb Niobium 92,906	42 Mo Molybdenum 94,938	43 Tc Technetium 98,000	44 Ru Ruthenium 101,070	45 Rh Rhodium 102,906	46 Pd Palladium 106,420	47 Ag Silver 107,868	48 Cd Cadmium 112,411	49 In Indium 114,818	50 Sn Tin 118,710	51 Sb Antimony 121,760	52 Te Tellurium 127,600	53 I Iodine 126,905	54 Xe Xenon 131,293
55 Cs Cesium 132,906	56 Ba Barium 137,327	57-71 Lanthanides	72 Hf Hafnium 178,490	73 Ta Tantalum 180,948	74 W Tungsten 183,848	75 Re Rhenium 186,207	76 Os Osmium 190,230	77 Ir Iridium 192,222	78 Pt Platinum 195,078	79 Au Gold 196,967	80 Hg Mercury 200,590	81 Tl Thallium 204,383	82 Pb Lead 207,200	83 Bi Bismuth 208,980	84 Po Polonium 209,000	85 At Astatine 210,000	86 Rn Radon 222,000
87 Fr Francium 223,000	88 Ra Radium 226,000	89-103 Actinides	104 Rf Rutherfordium 261,000	105 Db Dubnium 262,000	106 Sg Seaborgium 266,000	107 Bh Bohrium 264,000	108 Hs Hassium 277,000	109 Mt Meitnerium 278,000	110 Ds Darmstadtium 281,000	111 Rg Roentgenium 282,000	112 Cn Copernicium 285,000	113 Nh Nihonium 286,000	114 Fl Flerovium 289,000	115 Mc Moscovium 290,000	116 Lv Livermorium 293,000	117 Ts Tennessine 294,000	118 Og Oganesson 294,000
57 La Lanthanum 138,906	58 Ce Cerium 140,116	59 Pr Praseodymium 140,908	60 Nd Neodymium 144,240	61 Pm Promethium 145,000	62 Sm Samarium 150,360	63 Eu Europium 151,964	64 Gd Gadolinium 157,250	65 Tb Terbium 158,925	66 Dy Dysprosium 162,500	67 Ho Holmium 164,930	68 Er Erbium 167,259	69 Tm Thulium 168,934	70 Yb Ytterbium 173,040	71 Lu Lutetium 174,967			
89 Ac Actinium 227,000	90 Th Thorium 232,038	91 Pa Protactinium 231,036	92 U Uranium 238,029	93 Np Neptunium 237,000	94 Pu Plutonium 244,000	95 Am Americium 243,000	96 Cm Curium 247,000	97 Bk Berkelium 247,000	98 Cf Californium 251,000	99 Es Einsteinium 252,000	100 Fm Fermium 257,000	101 Md Mendelevium 258,000	102 No Nobelium 259,000	103 Lr Lawrencium 262,000			

1	Atomic number
H	Element symbol
Hydrogen	Element name
1,008	Atomic weight

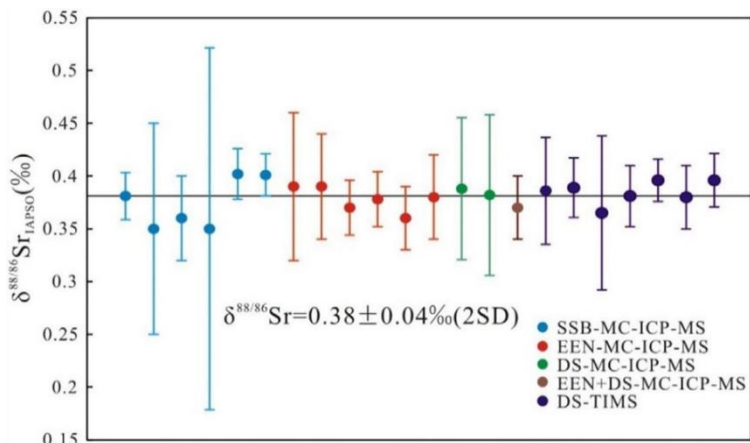
Traditional stable isotopes

Non-traditional stable isotopes

Emerging non-traditional stable isotopes

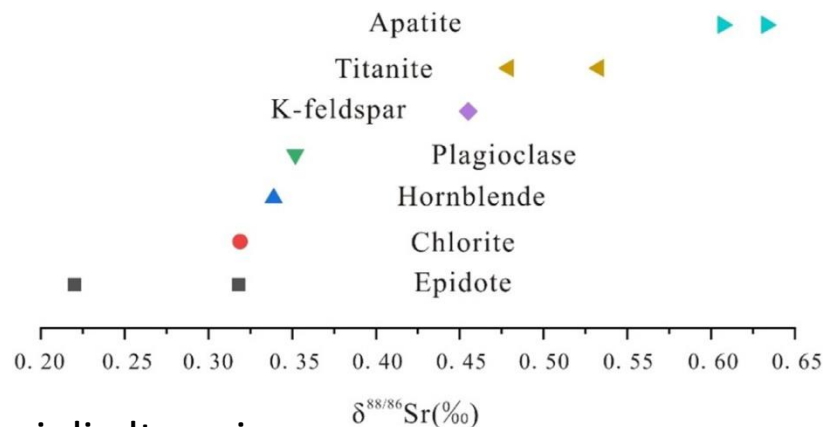


$\delta^{88/86}\text{Sr}$: un esempio di sistematica isotopica non-tradizionale emergente

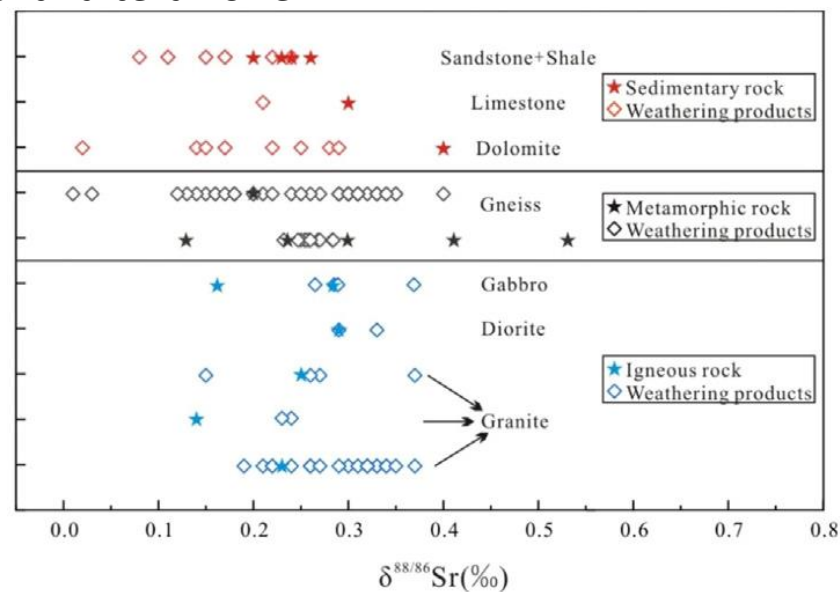
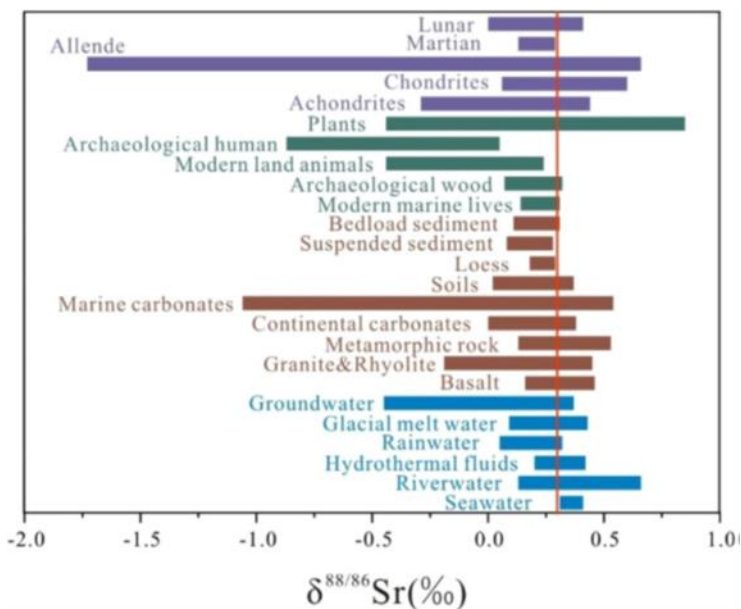


Sample-Standard Bracketing (SSB)
Empirical External Normalization (EEN)
Double-Spike techniques (DS)

$$\delta^{88/86}\text{Sr} = \left[\frac{\left(\frac{^{88}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_{\text{campione}}}{\left(\frac{^{88}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_{\text{SRM987}}} - 1 \right] \times 1000$$



Processi di alterazione



Isotopi stabili dello Sr in varie riserve

Il cromo (Cr) è un metallo della prima serie di transizione.

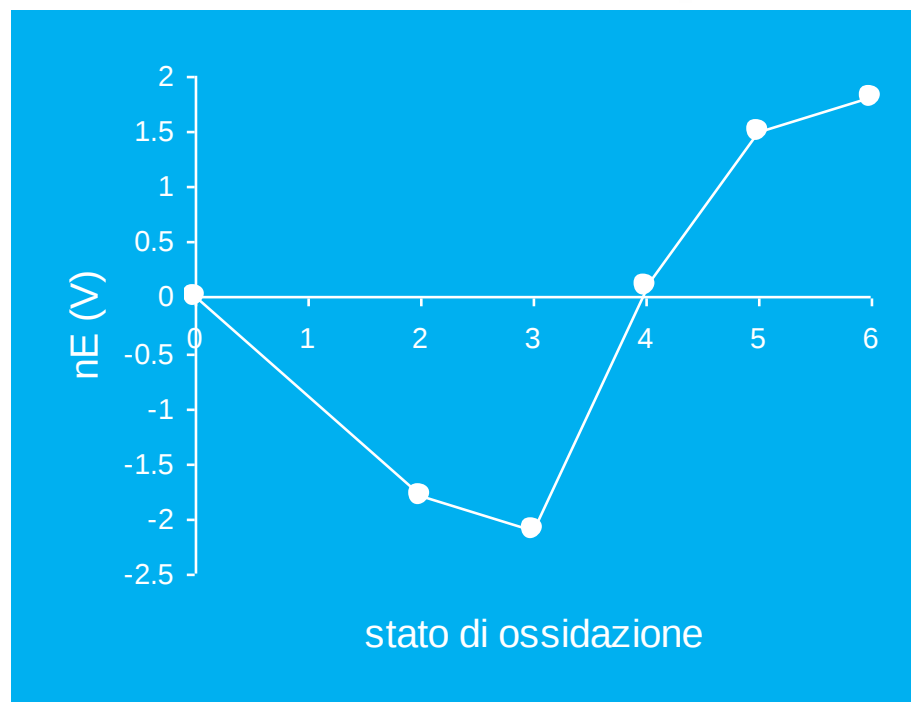
Il Cr ha sei stati di ossidazione
(**+2, +3, +6, +5, +4, +1**).

Nelle matrici ambientali si trova prevalentemente nelle forme trivalente Cr(III) ed esavalente Cr(VI)

The image shows a periodic table with the element Chromium (Cr) highlighted. The element's symbol 'Cr' is prominently displayed in the center, with its atomic number '24' above it and its atomic weight '51.996' below it. The word 'Chromium' is written in large letters to the right of the symbol. The periodic table is color-coded by groups, with transition metals in shades of blue and purple.

In presenza di donatori di elettroni
[Fe(II), H₂S, materia organica ...]
Cr(VI) ha tendenza spontanea a
ridursi a Cr(III)

*I composti del Cr(VI) nell'ambiente
hanno semi-vita variabile da giorni a
pochi anni*



L'eredità della contaminazione da Cr(VI) a Hinkley (CA)

In the Pacific Gas and Electric Company (PG&E) Hinkley compressor station between 1952 and 1964, cooling water was treated with a compound containing hexavalent chromium, Cr(VI), to prevent corrosion of machinery within the compressor station.

Cooling wastewater containing Cr(VI) was discharged to unlined ponds and released into groundwater. Cr(VI) in water reached about 30 µg/L. Since 1964, cooling-water management practices have been used that do not contribute chromium to groundwater.

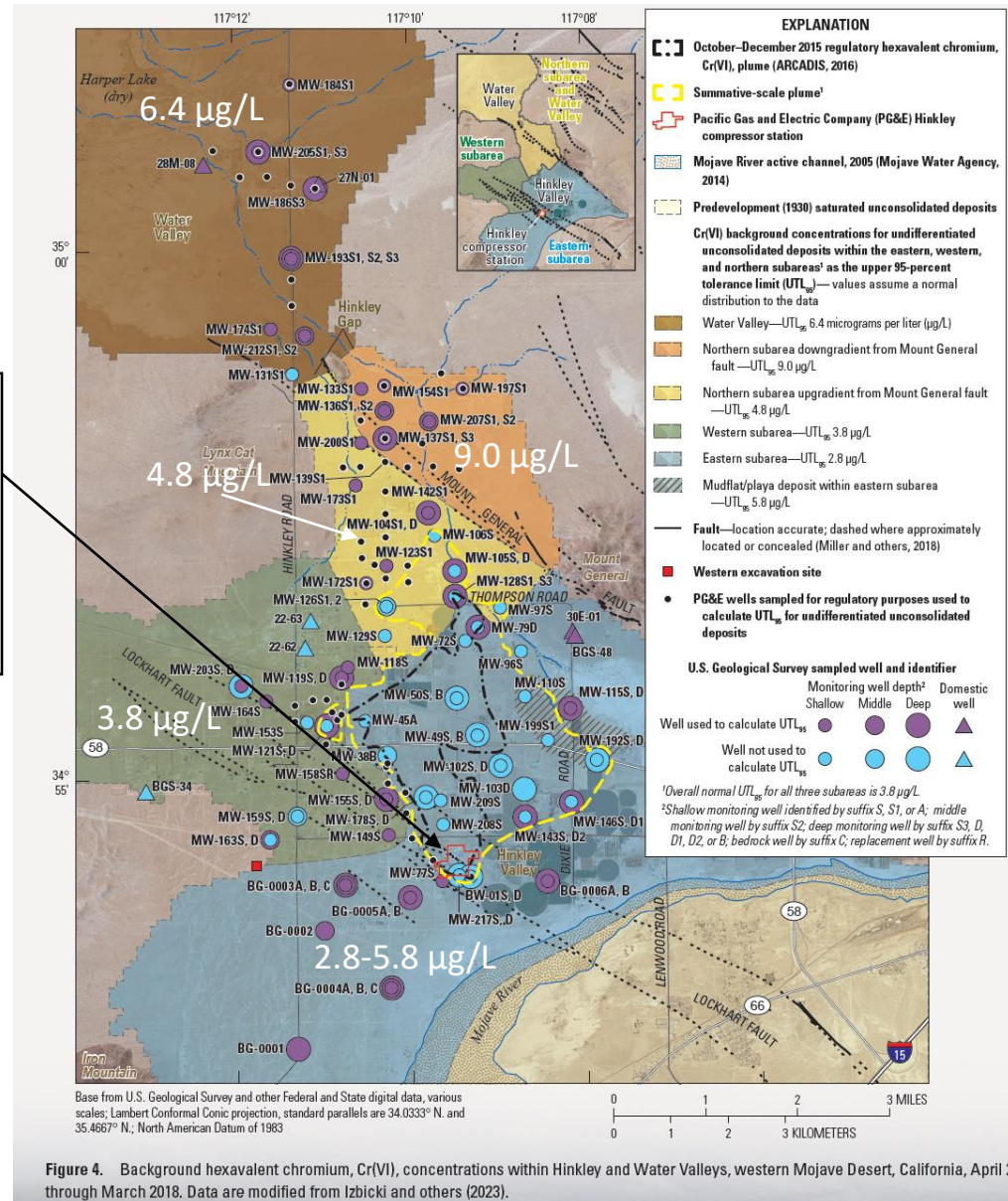
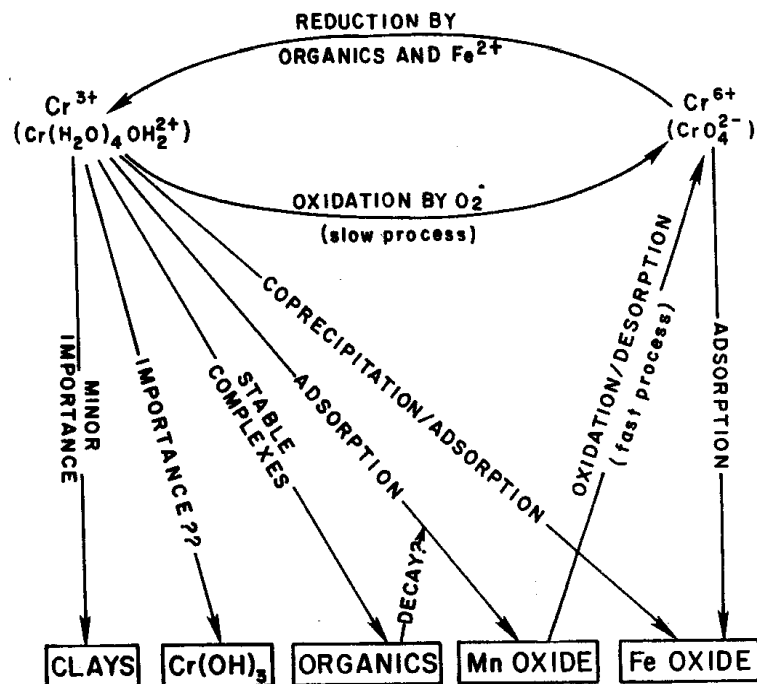


Figure 4. Background hexavalent chromium, Cr(VI), concentrations within Hinkley and Water Valleys, western Mojave Desert, California, April 2017 through March 2018. Data are modified from Izbicki and others (2023).

In 1993 a class-action lawsuit about the contamination was settled in 1996 for \$333 million (around \$621 million in 2024)

Sorgenti e destino del Cr nell'ambiente



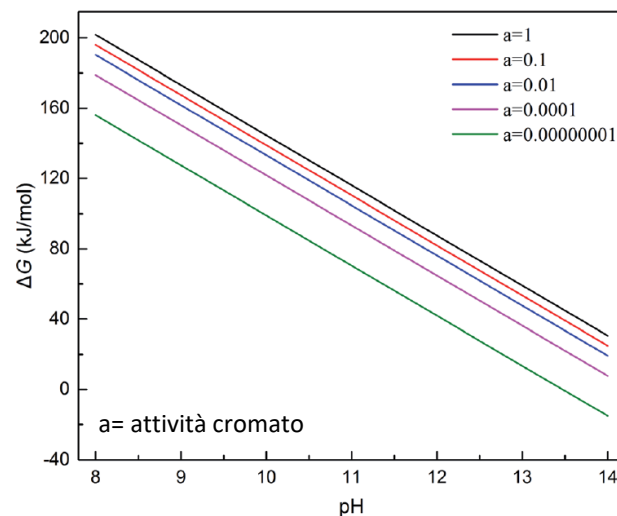
Il Cr(VI) è solubile in fase acquosa; i composti di Cr(III) sono poco solubili* e con tendenza ad essere adsorbiti nel suolo

*i complessi organo-metallici di Cr(III) sono solubili in un ampio intervallo di pH

Process	Uncontrolled emissions, ppm	Oxidation state of Cr
Electroplating	trace–600	Cr(VI)
Metal pickling	600 *	Cr(VI)
Metal bright dip	10,000–50,000	Cr(VI)
Leather tanning	40	Cr(III)
Cooling tower blowdown	10–60	Cr(VI)
Animal glue manufacture	475–600	Cr(VI)
Textile dyeing	1	Cr(III)
Fur dressing and dyeing	20	Cr(III)
Laundry (commercial)	1.2	Cr(VI)

* Source: National Research Council of Canada (1976).

Il cromo trivalente può essere ossidato attraverso una serie di processi ed in una varietà di matrici e prodotti



Energia libera di Gibbs nella ossidazione di Cr(OH)₃, favorita in ambiente alcalino

Il cromo nella forma trivalente è un elemento micronutriente essenziale; nella forma esavalente è tossico, provoca danni al DNA, è un agente cancerogeno.

Analisi di rischio: RfD: 5 µg/giorno/kg di peso corporeo

Il cromo esavalente è tra i *Contaminants of Emerging Concern* (CECs; EU)

Codice dell'Ambiente. CSC del cromo nelle acque (µg/L)

acque superficiali destinate alla produzione di acqua potabile

Cr tot <50

acque sotterranee

Cr tot <50

Cr(VI) <5

scarico in acque superficiali

Cr tot <2000

Cr(VI) <200

scarico in rete fognaria

<4000

<200

scarico acque reflue e urbane che recapitano sul suolo

Cr tot <1000

Cr(VI) nelle acque destinate al consumo umano



E' tolta la misura precauzionale di 10 $\mu\text{g/L}$ prevista dal Decreto 14 novembre 2016 per il cromo esavalente, abrogato dopo sei proroghe 2016/2021.

Abrogando il Decreto 14 novembre 2016, i nuovi valori si allineano alla Direttiva (UE) 2020/2184 concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano, che prevede l'adozione di un parametro per il Cr totale di 25 $\mu\text{g/L}$, da soddisfarsi entro il 12 gennaio 2036. Fino a tale data il valore di parametro è 50 $\mu\text{g/L}$.

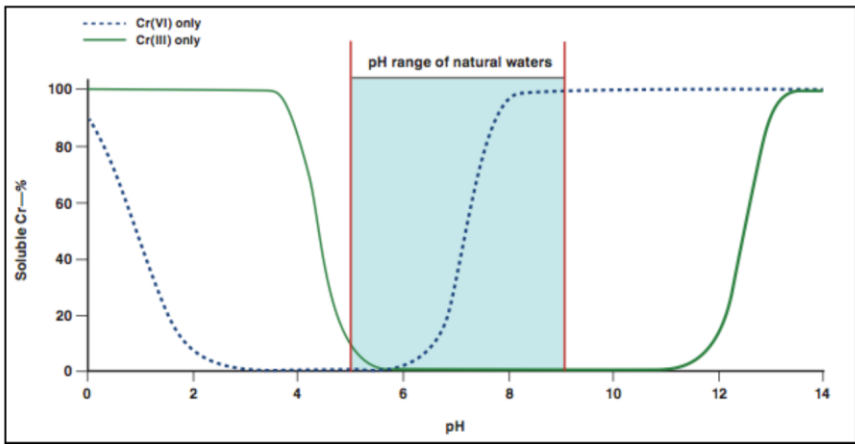
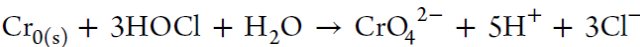
Il Decreto 30 giugno 2021(*) porta il valore di parametro Cr totale a 25 $\mu\text{g/L}$, in deroga fino al 12 gennaio 2026. Dal 1 luglio 2021 all'11 gennaio 2026 il valore è posto a 50 $\mu\text{g/L}$

(*) “nell’ottica di perseguire la massima tutela per la salute umana e in ossequio al principio di precauzione, è appropriato anticipare al 12 gennaio 2026 l’entrata in vigore nel territorio nazionale del valore di parametro del cromo di 25 $\mu\text{g/L}$, previsto dalla Direttiva (UE) 2020/2184, rispetto al limite del 12 gennaio 2036 in essa stabilito”.

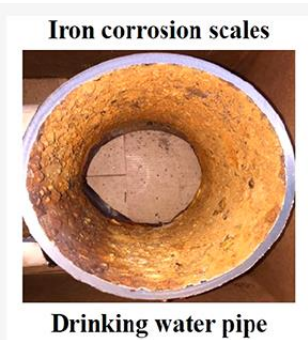
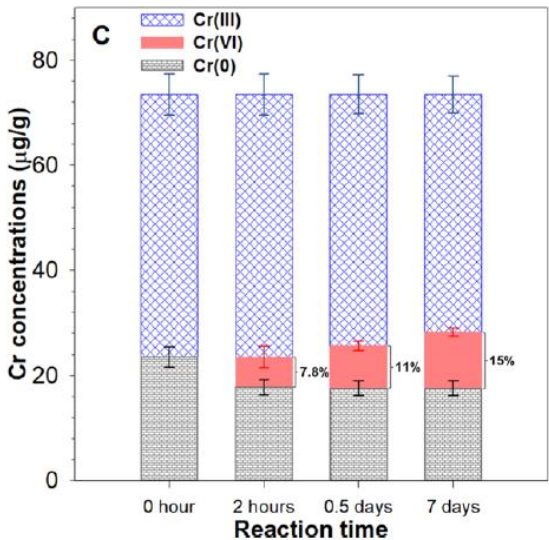
Acqua potabile: ossidazione di Cr(III)-Cr(0)

La quantità di Cr(VI) ingerito attraverso l'acqua potabile è mediamente nell'intervallo 0.1 – 2 µg/L. «Esiste circa il 40 % di probabilità di un incremento di Cr(VI) nell'acqua potabile a causa dei processi di disinfezione (USEPA)» per ossidazione del Cr(III) [es. Cr(OH)₃, Cr₂O₃, Fe_xCr_{1-x}(OH)₃] o Cr(0) presente nelle incrostazioni delle tubazioni

acido ipocloroso	$2\text{Cr}^{3+} + 3\text{HOCl} + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{Cl}^- + 13\text{H}^+$
clorammina	$2\text{Cr}^{3+} + 3\text{NH}_2\text{Cl} + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{NH}_3 + 3\text{Cl}^- + 13\text{H}^+$
diossido di cloro	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{ClO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{CrO}_4^{2-} + 3\text{ClO}_2^- + 8\text{H}^+$
	$5\text{Cr}^{3+} + 3\text{ClO}_2 + 14\text{H}_2\text{O} = 5\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{Cl}^- + 28\text{H}^+$
permanganato di K	$5\text{Cr}^{3+} + 3\text{MnO}_4^- + 8\text{H}_2\text{O} = 5\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{Mn}^{2+} + 16\text{H}^+$
	$\text{Cr}^{3+} + \text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CrO}_4^{2-} + \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$
ozono	$2\text{Cr}^{3+} + 3\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{O}_2 + 10\text{H}^+$



Cr(0) ha una reattività maggiore del Cr(III) nella formazione di Cr(VI) per clorazione



Env. Sci. Technol.
2020, 54, 13036

Contributi di Cr(0) e Cr(III) solidi nella formazione di Cr(VI) da HOCl

distribuzione di Cr(III) e Cr(VI) in acqua potabile contenente particelle di ferro

il processo è complesso, ad esempio per la competizione alla ossidazione di Cr data da Fe(II) e materia organica presente nelle incrostazioni, o per la presenza di catalizzatori

Codice dell'Ambiente

Suolo e sottosuolo



Colonna A

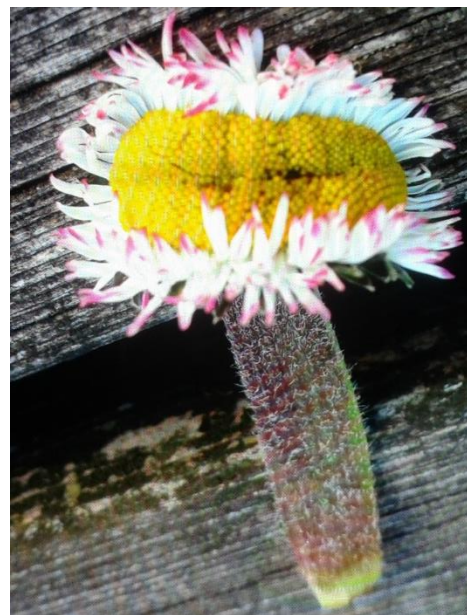
Cr(VI) 2 mg/kg

Crtot 15 mg/kg

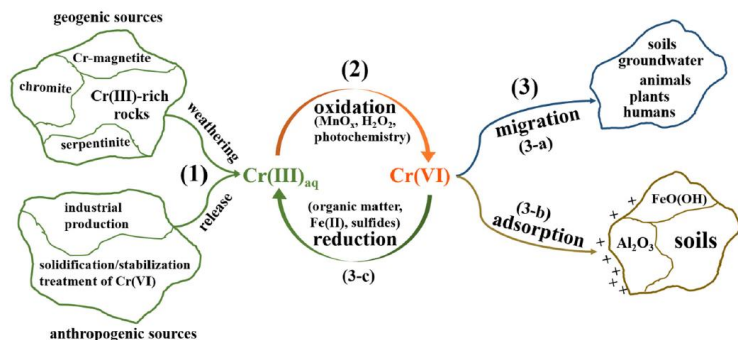
Colonna B

Cr(VI) 150 mg/kg

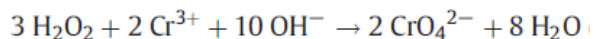
Crtot 800 mg/kg



Sistema acqua-suolo

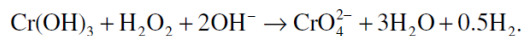
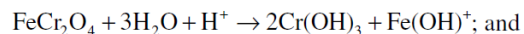
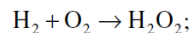


Ossidazione da H_2O_2 , condizioni (generalmente) anaerobiche (pH>7.5)

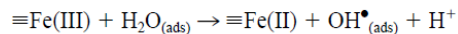


H_2O_2 è presente nelle precipitazioni ed è prodotta da una serie di processi in natura

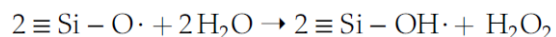
serpentinizzazione



ossidazione della pirite



zone di faglia



Ossidazione da MnO_x , condizioni (generalmente) aerobiche

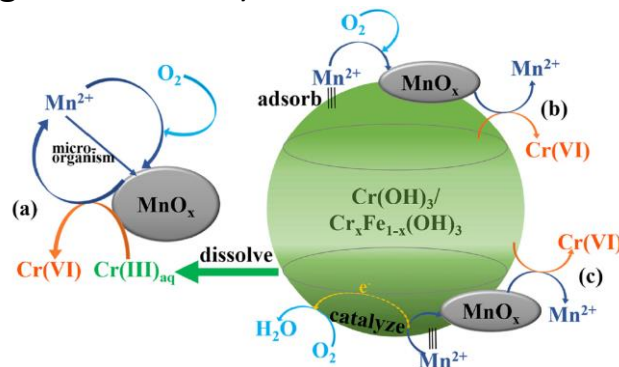
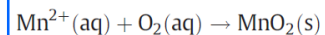
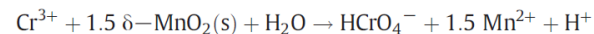
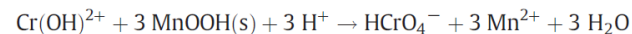
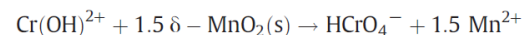
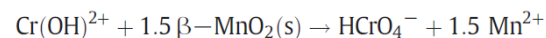
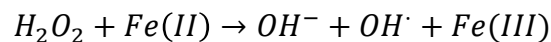


Fig. 2. The mechanisms of Cr(III) oxidation by MnO_2 : (a) dissolved oxidation; (b) adsorbed oxidation; (c) catalyzed oxidation.

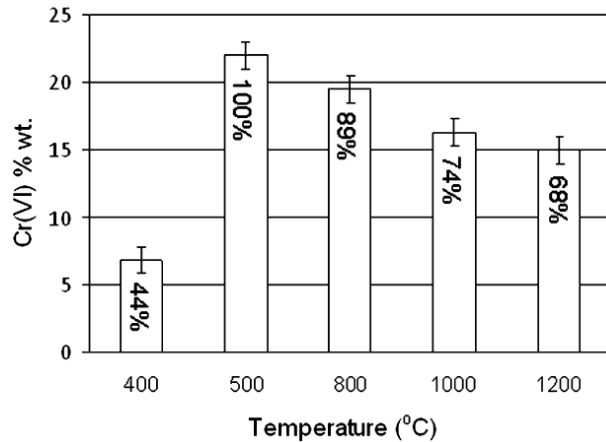


H_2O_2 reagisce con Fe^{2+} nelle acque di poro o con la superficie di minerali di ferro formando radicali ossidrilici che sono forti ossidanti per Cr



Sorgenti geogeniche: prodotti di incenerimento fanghi/combustione di carbone

La combustione di carbone e incenerimento di reflui e fanghi contenenti cromo genera Cr(VI)



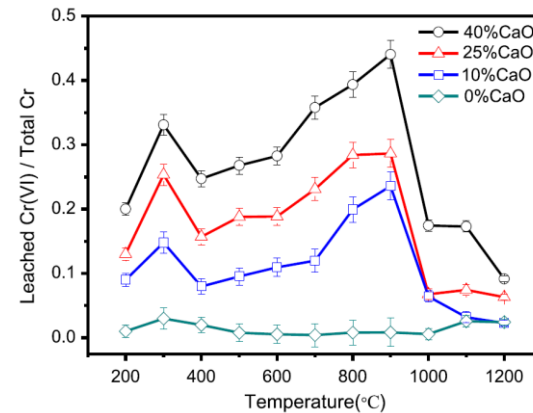
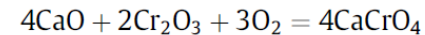
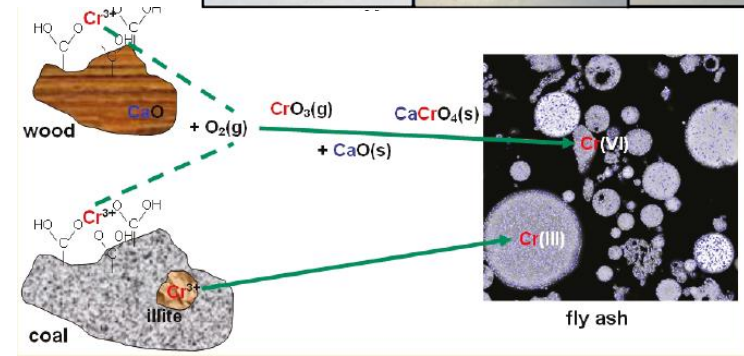
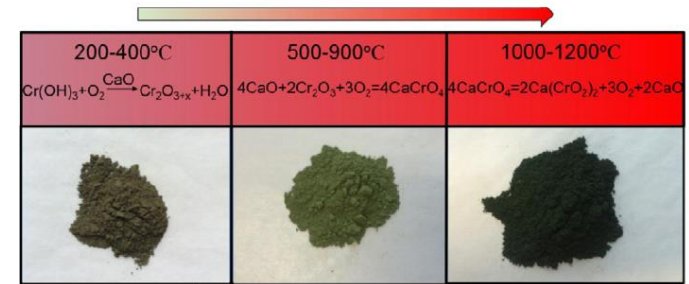
formazione di Cr(VI) in funzione della temperatura di incenerimento

La pirolisi riduce ma non elimina la possibilità di formazione di Cr(VI)

Percentage of Cr(VI) formed from Cr-ISW, which was thermally treated under anoxic conditions.

Temperature, °C	Duration, min	Cr(VI), wt%
400	20	n.d. ^a
400	60	n.d.
400	90	n.d.
400	120	0.9
500	30	0.1
500	60	0.3
600	20	1.2

^a Not detected, i.e. Cr(VI) < 1.4 µg/kg.



Il riutilizzo e stoccaggio di questi prodotti richiede attenzione

La sistematica isotopica del cromo

Il Cr ha 4 isotopi naturali stabili alle masse 50, 52, 53, 54

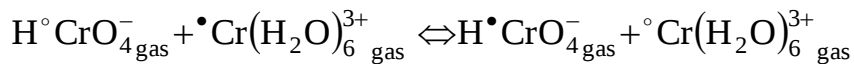
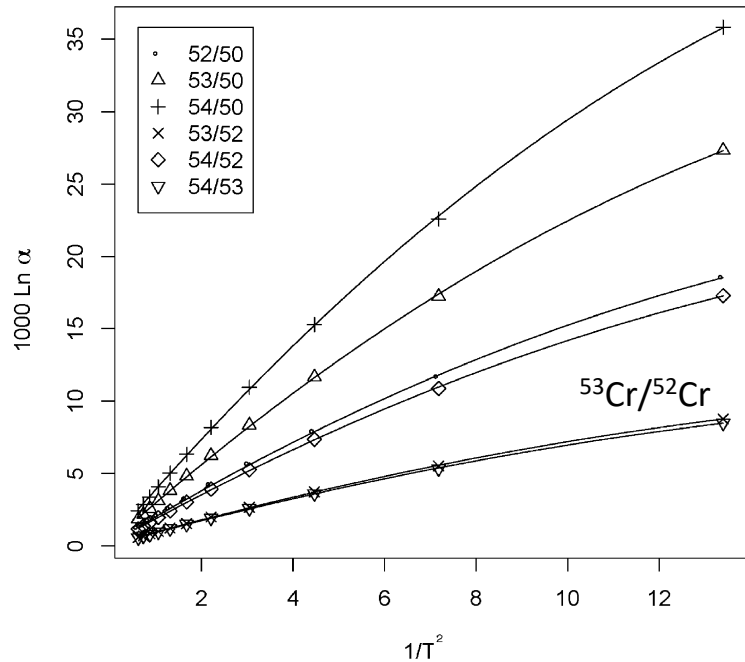
	Fe51 0.25s β ⁺	(12+) Fe52 46s 8.28h β ⁺ 4.4 β ⁺ 80.3 γ 3686, 2.266 (1.434)...	(10-) Fe53 7/- 2.54s 8.51m IT γ 7010, 1.328, 1.012,...	Fe54 5.8 σ _γ 2.3, 1.3	Fe55 3/- 2.68a σ _γ 2.6, 1.4 σ _n 17 x 10 ¹	Fe56 91.72 σ _γ 2.6, 1.4	Fe57 1/- 2.2 σ _γ 2.5, 1.6	Fe58 0.28 σ _γ 1.28, 1.5	Fe59 3/- 44.51d β ⁻ 464, 273, ... γ 1.0992, 1.2916, ...
Mn49 (5/-) 0.38s β ⁺ 6.69, ... γ 272	Mn50 0+ 1.7m 0.283s β ⁺ 3.54, β ⁺ 6.61 γ 1.098, 1.763, 1.443, ...	Mn51 5/- 46.2m β ⁺ 2.2, ... γ 7491, ...	Mn52 6+ 21.1m 5.59d β ⁺ 2.63, β ⁺ 5.70 γ 1.4341, 1.3355, 1.3778, 7442, ...	Mn53 7/- 3.7 x 10 ⁶ a σ _γ 7 x 10 ¹ , 3 x 10 ¹	Mn54 3/- 312.2d γ 83484 σ _γ < 10	Mn55 5/- 100 σ _γ 13.3, 14.0	Mn56 3+ 2.579h β ⁻ 2.85, 1.04, ... γ 84677, ...	Mn57 5/- 1.45m β ⁻ 2.55, ... γ 12206, .01441, ...	Mn58 3+ ? 3.0s 65s β ⁻ 3.8, ... γ 81077, 1.3231, ...
Cr48 21.6h β ⁺ γ 31, 116	Cr49 5/- 42.1m β ⁺ 1.42, 1.54, ... γ 0.9064, .15293, .06229, ...	Cr50 43s σ _γ 15.8, 7.8	Cr51 7/- 27.70d γ 32008	Cr52 83.79 σ _γ 8, 5	Cr53 5/- 950 σ _γ 18, 9	Cr54 236 σ _γ 36, 18	Cr55 3/- 3.50m β ⁻ 2.50, ... γ 1.528, ...	Cr56 5.9m β ⁻ 1.5 γ 0.839, .0266	Cr57 3/- 21s β ⁻ 3.5, 3.3, ... γ .0834, .850, 1.752, ...
V47 3/- 31.3m β ⁺ 1.90, ... γ 1.794, ...	V48 4+ 15.98d β ⁺ 5.98, ... γ 98350, 1.31209, ...	V49 1/- 331d σ _γ	V50 6+ 0.250 > 3.9 x 10 ¹⁷ a β ⁻ , γ 793 σ _γ 41.6 x 10 ¹ , E ⁺ 2.207 E ⁻ 1.038 49.947161	V51 5/- 99.750 σ _γ ~ 4.91, 2.7	V52 3+ 3.76m β ⁻ 2.5, ... γ 1.43406, ...	V53 1/- 1.61m β ⁻ 2.5, ... γ 1.006, ...	V54 (5+) 49.8s β ⁻ 3.0, ... γ 835, 989 2.259, ...	V55 6.5s β ⁻ 6.0, ... γ .5179, .6806, ...	V56
Ti46 8.0 σ _γ .6, .4	Ti47 5/- 7.3 σ _γ 1.7, 1.6	Ti48 73.8 σ _γ 7.9, 3.6	Ti49 7/- 5.5 σ _γ 2.2, 1.2	Ti50 5.4 σ _γ .177, .11	Ti51 3/- 5.76m β ⁻ 2.14, ... γ .3201, ...	Ti52 1.7m β ⁻ 1.8 γ .12445, .0170	Ti53 (3/-) 33s β ⁻ 3.1, ... γ .1276, 2.284, 1.676, .1008, ...	Ti54	
Sc45 (5/-) 100 σ _γ (10+17), (5+7)	Sc46 4+ 18.7s 83.8d IT 14253 β ⁻ 357, ... γ 88928, 1.12054 σ _γ 8 E 2.367	Sc47 7/- 3.34d β ⁻ 439, 600 γ 1594	Sc48 6+ 43.7h β ⁻ 65, ... γ 1.31209, .38350, 1.03750, ...	Sc49 7/- 57.3m β ⁻ 2.00, ... γ 1.762, 1.623	Sc50 (5+) 1.71m β ⁻ 3.69, ... γ 1.594, 1.1210, .5235, ...	Sc51 (7/-) 12.4s β ⁻ ~ 5, 4.4 γ 1.437, 2.144, ...			
Ca44 2.086 σ _γ .84, .59	Ca45 7/- 165d β ⁻ 2.57, ... γ 0.1240 σ _γ 15	Ca46 0.004 σ _γ 7, .9	Ca47 7/- 4.54d β ⁻ 69, ... γ 1.297, ...	Ca48 0.187 σ _γ 1.1, .9	Ca49 3/- 8.72m β ⁻ 2.18, ... γ 3.0844, ...	Ca50 14s β ⁻ 3.12 γ 2.5690, .0715 - 1.591	Ca51 10s β ⁻ .8616, 1.394, ... (n) ?		
K43 3+/-	K44 2-/-	K45 3+/-	K46 (2-/-)	K47 1+/-	K48 (2-/-)	K49	K50	K51	

Table of Nuclides, General Electric

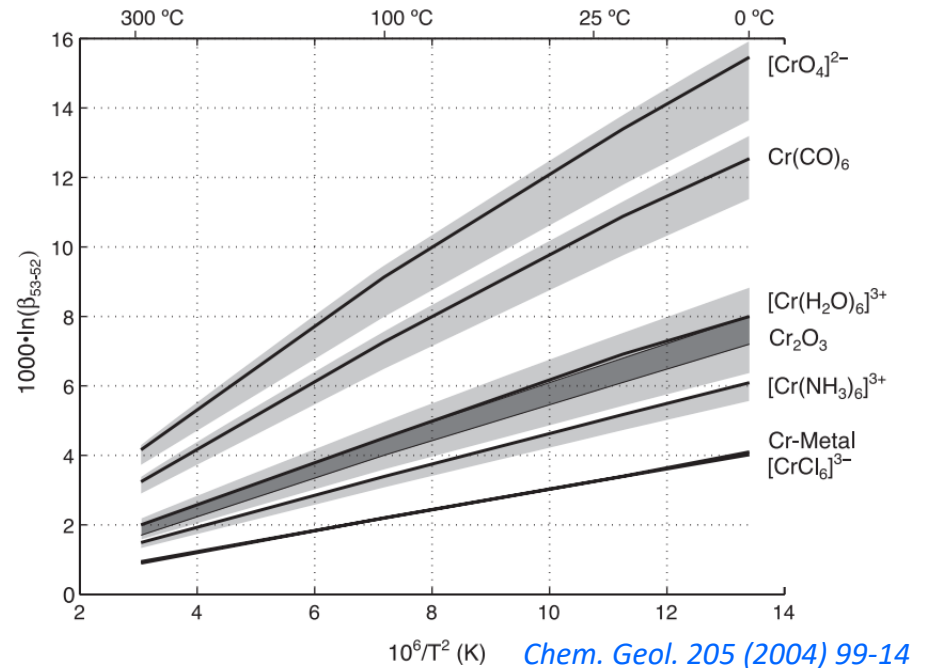
$$\delta^{53}\text{Cr} = \left[\frac{\left(\frac{53\text{Cr}}{52\text{Cr}} \right)_{\text{campione}}}{\left(\frac{53\text{Cr}}{52\text{Cr}} \right)_{\text{SRM979}}} - 1 \right] \times 1000$$

Frazionamento isotopico e stato di ossidazione

Frazionamento isotopico in reazioni di riduzione abiotica:
all'equilibrio: 6-7 ‰; cinetico: 3.3-3.5 ‰



Geochim. Cosmochim. Acta 69 (2005) 851-874



Funzioni di partizionamento ridotte calcolate
per lo scambio ^{53}Cr - ^{52}Cr (0-300 °C)

Nella riduzione l'isotopo pesante ^{53}Cr si partiziona preferenzialmente nella specie ossidata

I maggiori effetti di frazionamento sono associati alla riduzione del Cr(VI)

Fattore di frazionamento ϵ , riduzione abiotica

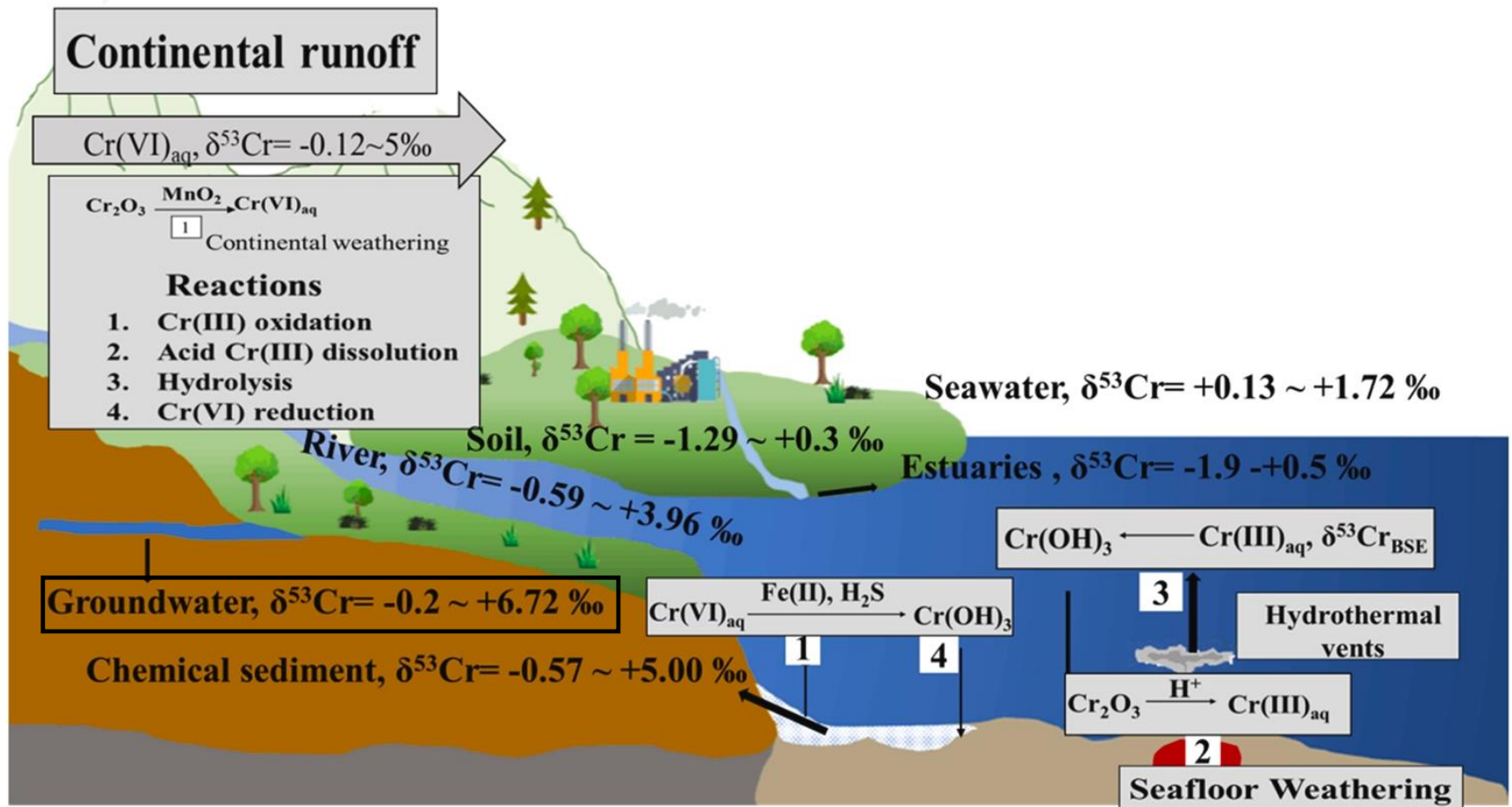
Reducing agents and experimental conditions	Initial concentration [Cr (VI)]	Fractionation type	ϵ (‰)
magnetite estuarine sediment pond sediment	$0.19 \times 10^3 \mu\text{mol/L}$	Rayleigh fractionation	-3.4
1.15 mmol/L Fe(II) aq	0.41 mmol/L	Rayleigh fractionation	-3.1
0.03 mmol/L Fe(II) aq	3.85 mmol/L		-1.5
green clay-rich	$1.92 \times 10^3 \mu\text{mol/L}$	Rayleigh fractionation	-3.07
			-2.38
Fe (II)-doped goethite	19 $\mu\text{mol/L}$	Rayleigh fractionation	-3.91
FeS	18 $\mu\text{mol/L}$		-2.11
green rust	11.5 $\mu\text{mol/L}$		-2.65
FeCO ₃	18.98 $\mu\text{mol/L}$		-2.67
ISRM zone sediments	23 $\mu\text{mol/L}$		-3.17
organic carbon	$104 \times 10^{10} \mu\text{mol/L}$	Rayleigh fractionation	/
0.9 $\mu\text{mol H}_2\text{O}_2$, pH $\approx$ 7	$8.65 \times 10^3 \mu\text{mol/L}$	Rayleigh fractionation	-4.2
13.2 $\mu\text{mol H}_2\text{O}_2$, pH< 1		Equilibrium	-3.5
13.2 $\mu\text{mol H}_2\text{O}_2$, neutrality		fractionation	-5
		Rayleigh fractionation	
0.14 g/L nontronite, pH= 7.3	10 $\mu\text{mol/L}$	Rayleigh fractionation	-3.47~
0.14 g/L nontronite, pH= 5.5			- 4.19
0.73 g/L montmorillonite, pH= 7.3			-3.27~
0.73 g/L montmorillonite, pH= 5.5			- 3.66
			-1.29~
			- 4.9
			-1.98~
			- 4.1
dissolved Fe (II) pH= 4.0 dissolved Fe (II) pH= 5.0 dissolved Fe (II) pH= 6.0	20–22 $\mu\text{mol/L}$	Rayleigh fractionation	-4.19
			-3.65
			-2.97

$$\epsilon = (\alpha - 1) \times 10^3$$

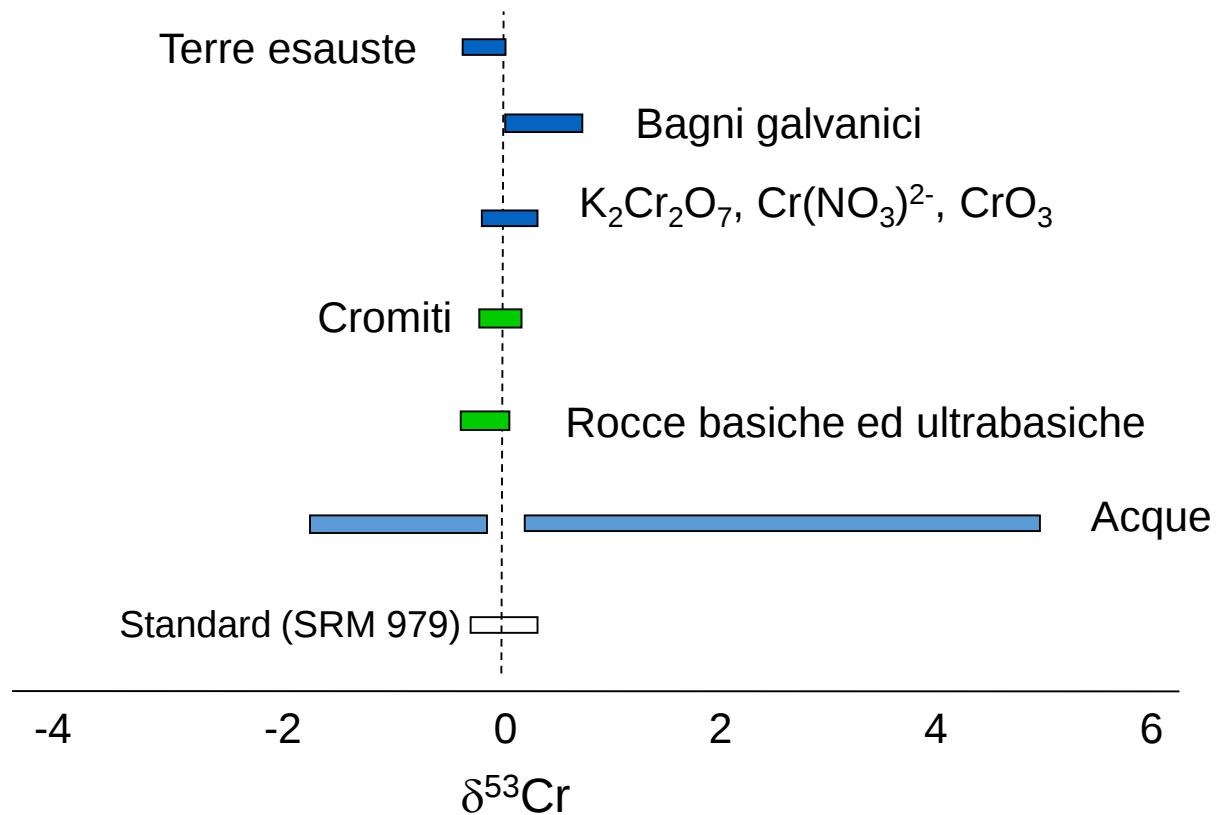
Fattore di frazionamento ϵ , riduzione batterica

Bacterial species	Experimental conditions	Initial concentration	Fractionation type	Fractionation factor (ϵ)
<i>Shewanellaoneidensis</i> MR-1	pH= 6.0–8.5	100 $\mu\text{mol/L}$	First stage	-2.37~– 3.04‰
	18–34 °C		Second stage	-0.98~– 1.11‰
<i>Shewanellaoneidensis</i> MR-1	Lactate (3.3–100 $\mu\text{mol/L}$)	5.1–9.5 $\mu\text{mol/L}$	Rayleigh fractionation	-4.5~– 4.1‰
	Formate (6.8–60 $\mu\text{mol/L}$)	9.5 $\mu\text{mol/L}$		-4.5~– 4.0‰
	Lactate (10200 $\mu\text{mol/L}$)			-1.8‰
<i>Bacillus</i> spQH-1	No glucose	19200 $\mu\text{mol/L}$	Rayleigh fractionation	-3.74‰
	100 $\mu\text{mol/L}$ glucose, 37 °C			-1.94‰
	1000 $\mu\text{mol/L}$ glucose, 37 °C			-2.02‰
	2500 $\mu\text{mol/L}$ glucose, 37 °C			-1.99‰
	10000 $\mu\text{mol/L}$ glucose, 37 °C			-1.92‰
	2500 $\mu\text{mol/L}$ glucose, 4 °C			-7.62‰
	2500 $\mu\text{mol/L}$ glucose, 15 °C			-4.59‰
	2500 $\mu\text{mol/L}$ glucose, 25 °C			-3.09‰
<i>P. stutzeri</i> strain RCH ₂	Aerobic, lactate, 20 $\mu\text{mol/L}$	50 $\mu\text{mol/L}$	Rayleigh fractionation	-2.0‰
	Denitrifying conditions, lactate, 20 $\mu\text{mol/L}$			-0.4‰
<i>Geobactersulfurreducens</i>	Acetate, 300 $\mu\text{mol/L}$	5 $\mu\text{mol/L}$	Rayleigh fractionation	-3.03 $\pm$ 0.12‰
<i>Pseudomonas stutzeri</i> DCP-Ps1	Acetate, 300 $\mu\text{mol/L}$	5 $\mu\text{mol/L}$	Rayleigh fractionation	3.14 $\pm$ 0.13‰
<i>Desulfovibrio vulgaris</i>	Pyruvate, 100 $\mu\text{mol/L}$	10 $\mu\text{mol/L}$	Rayleigh fractionation	3.01 $\pm$ 0.11‰
<i>Shewanellaoneidensis</i> MR-1	No Fe	20×10^6 $\mu\text{mol/L}$	Rayleigh fractionation	-2.47 $\pm$ 0.07‰
	Aqueous Fe (III)			-2.34 $\pm$ 0.07‰
	Goethite			-2.13 $\pm$ 0.41‰
	Hematite			-2.27 $\pm$ 0.29‰
<i>Pseudomonas fluorescens</i> LB 300	No Fe	20×10^6 $\mu\text{mol/L}$	Rayleigh fractionation	-2.56 $\pm$ 0.51‰
	Aqueous Fe (III)			-3.00 $\pm$ 0.82‰
	Goethite			-2.96 $\pm$ 0.19‰
	Hematite			-4.26 $\pm$ 0.71‰
	Aqueous Fe (II)			-3.39 $\pm$ 1.99‰

$\delta^{53}\text{Cr}$ e destino del cromo nell'ecosistema superficiale



Valori di $\delta^{53}\text{Cr}$ in alcuni prodotti naturali ed antropici

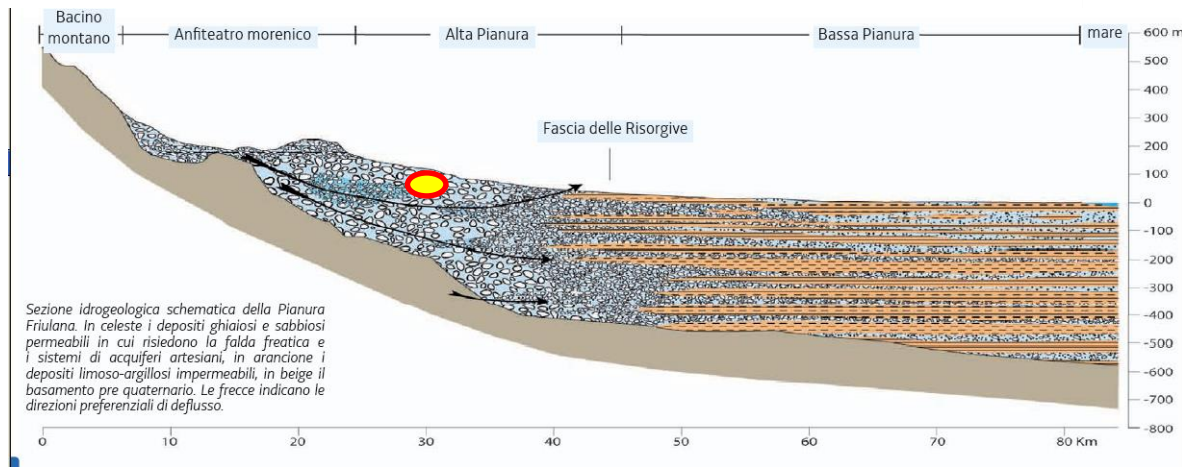


Il $\delta^{53}\text{Cr}$ generalmente non permette la distinzione diretta tra sorgenti antropiche e naturali di $\text{Cr}(\text{VI})$

Esempio: risorgenza della contaminazione

1997

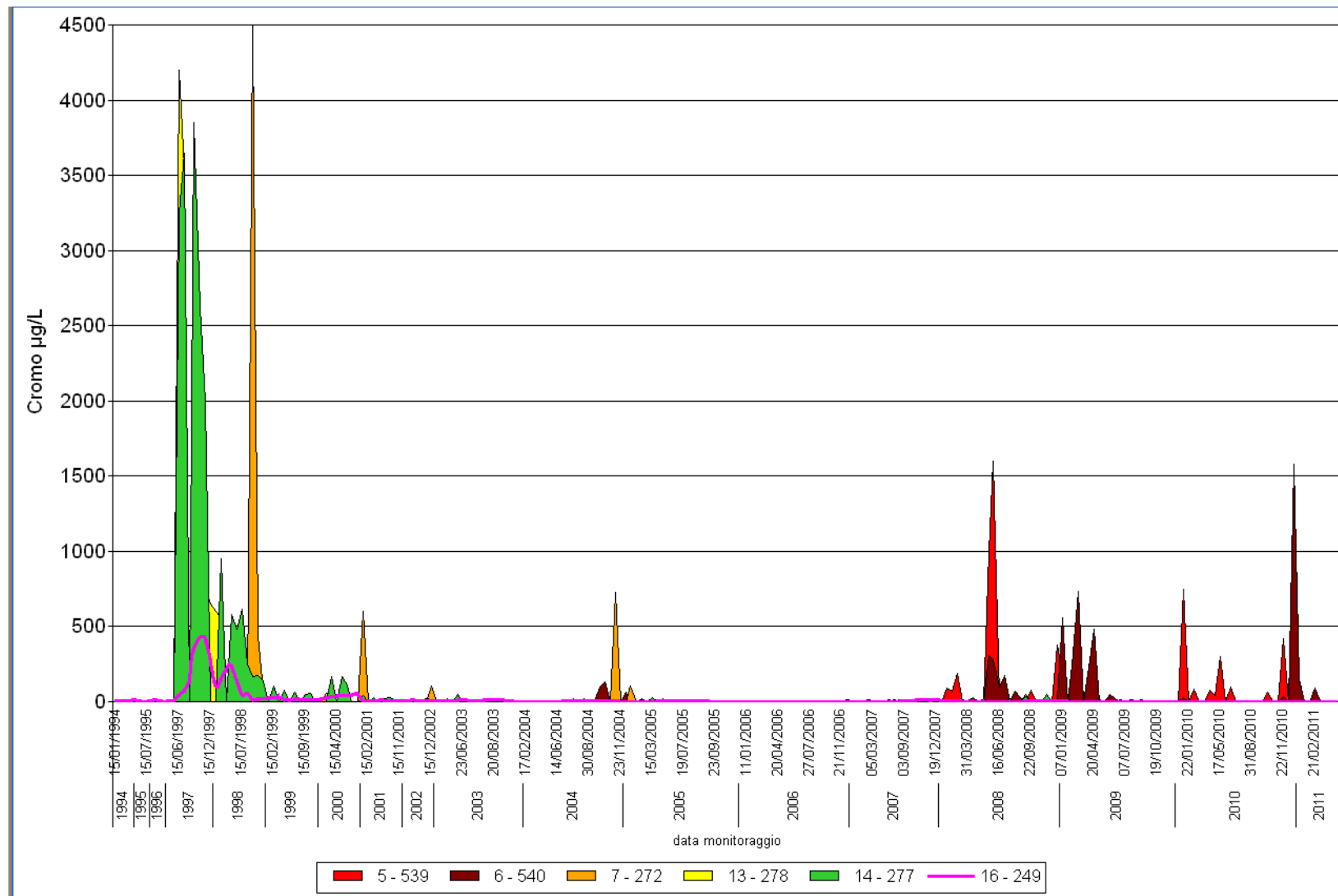
Pavia di Udine (regione Friuli VG). 1 km a valle di una ditta di cromature a spessore (Cromo Friuli Srl), un agricoltore nota che l'acqua di un pozzo di irrigazione era diventata gialla-verde. Le concentrazioni di Cr(VI) nella falda avevano raggiunto 4000 µg/L



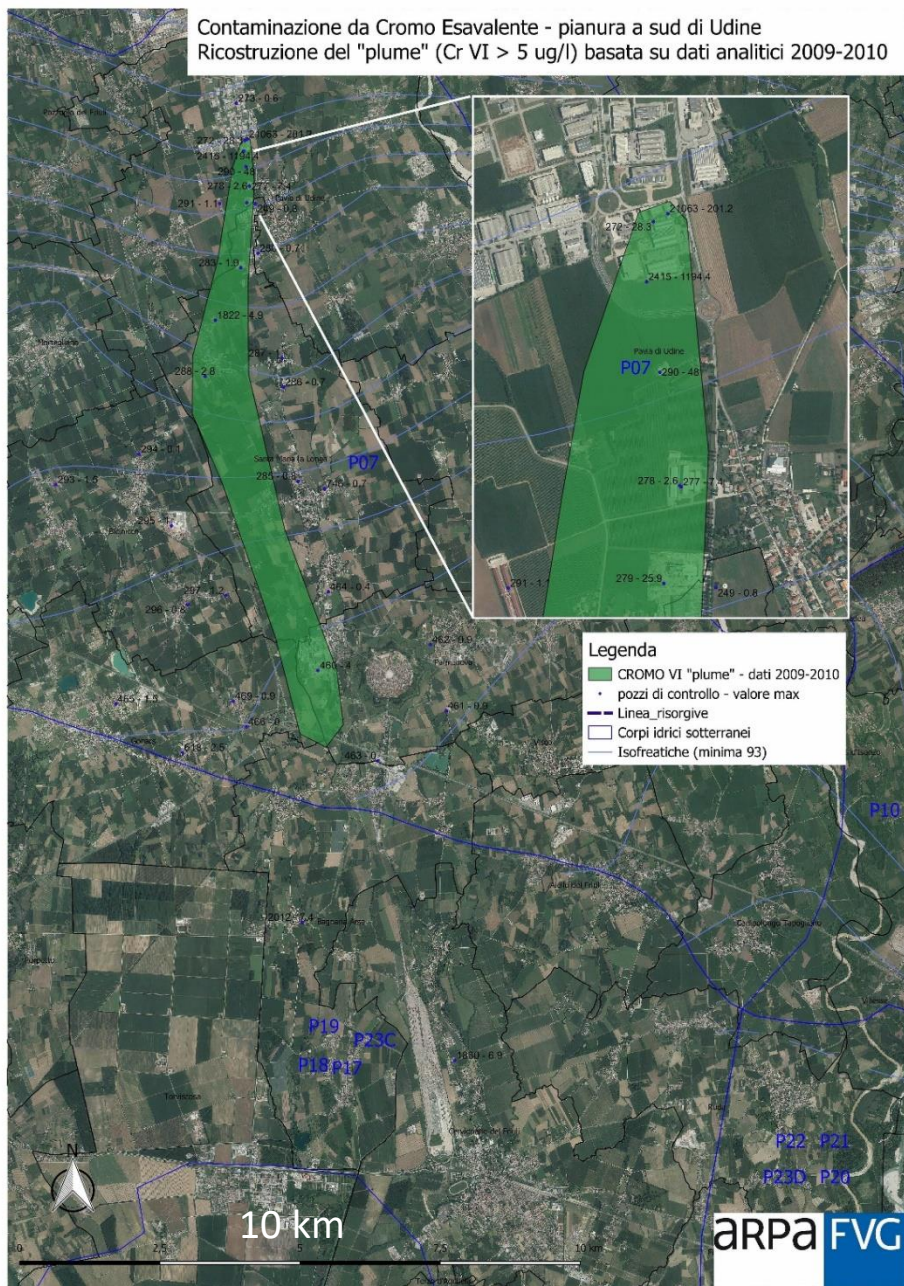
Il consorzio per l'acquedotto presenta denuncia contro ignoti per i superamenti dei limiti di potabilità nei pozzi a valle della zona contaminata.

Circa 40 pozzi sono monitorati da ARPA-FVG

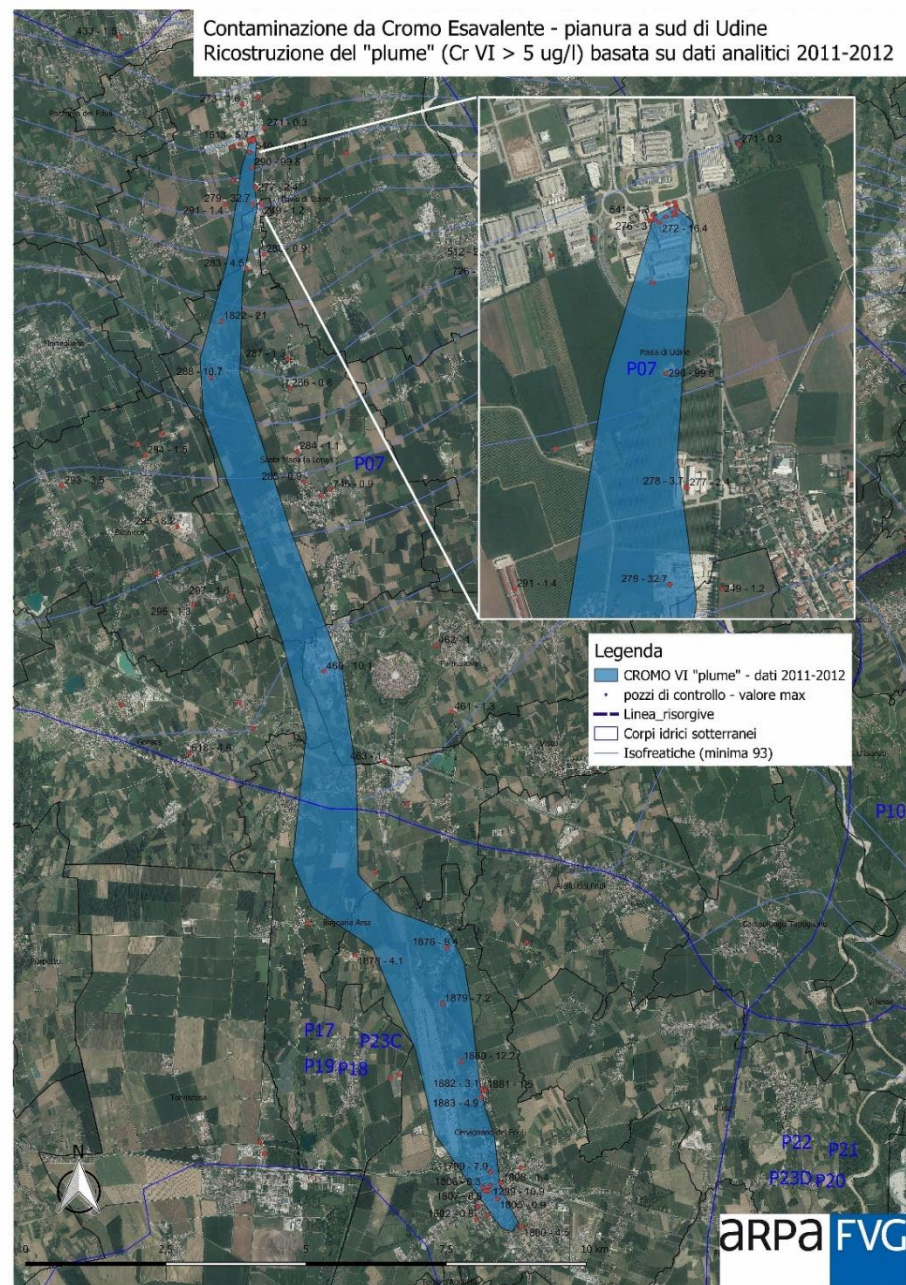
Andamento della contaminazione



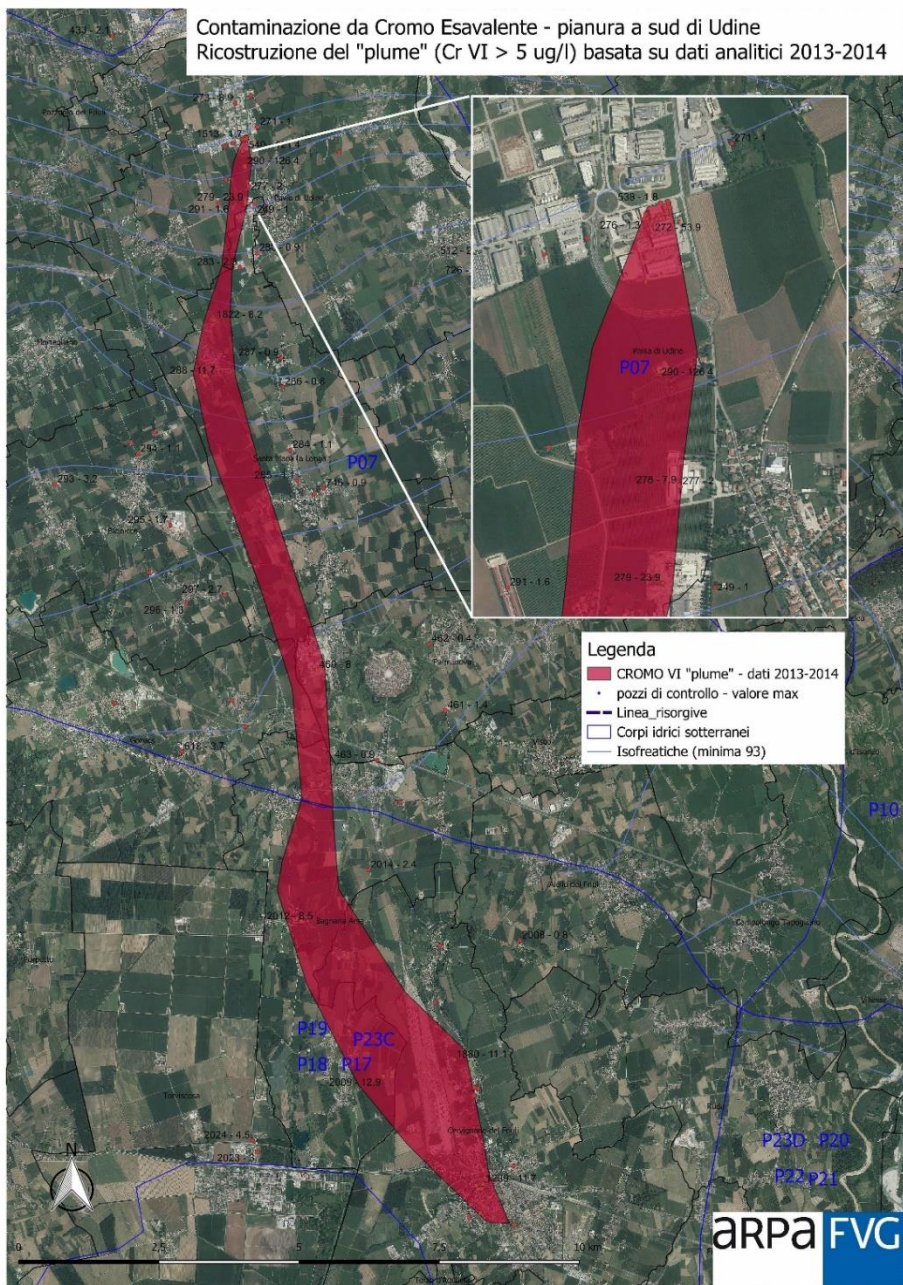
Contaminazione da Cromo Esavalente - pianura a sud di Udine
Ricostruzione del "plume" (Cr VI > 5 ug/l) basata su dati analitici 2009-2010



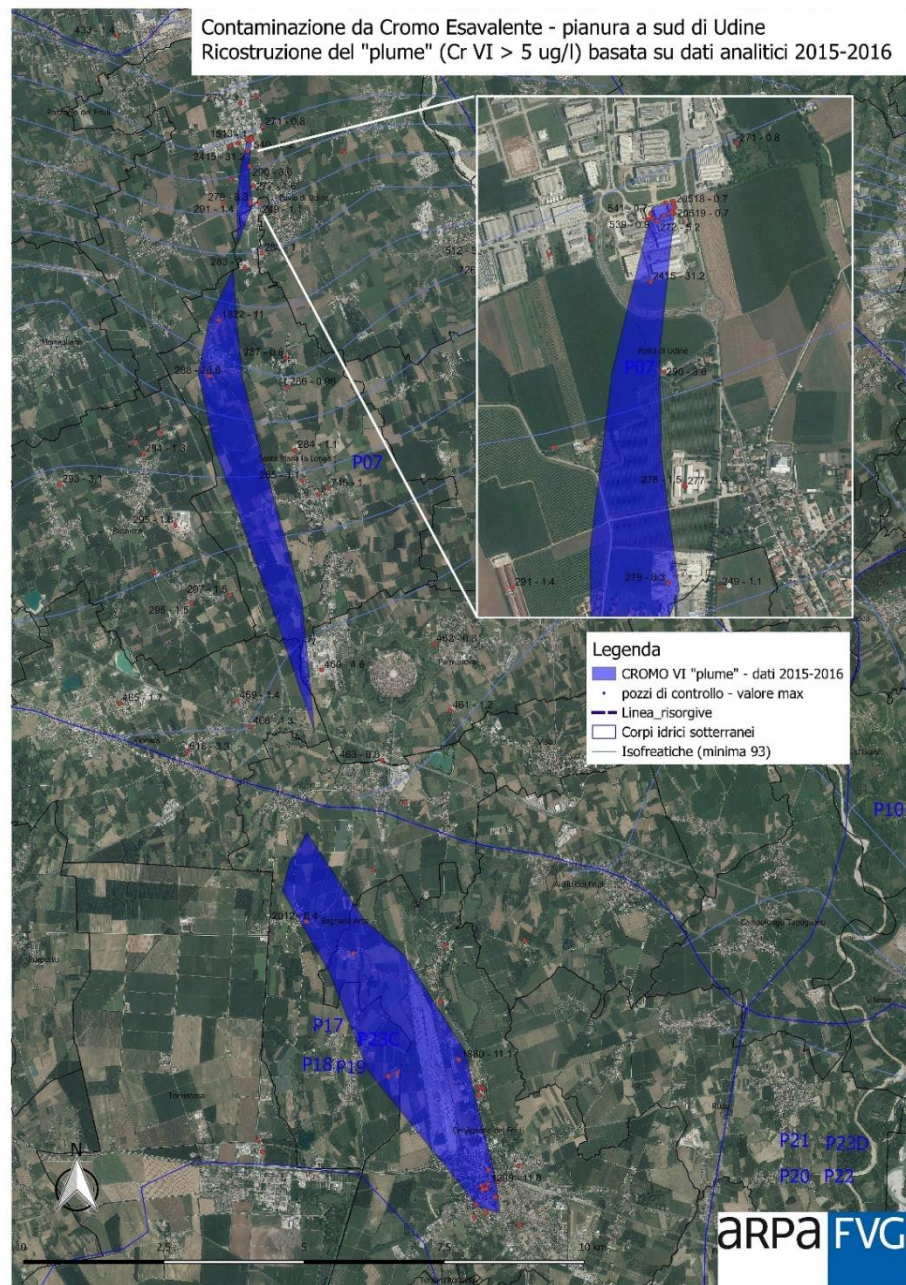
Contaminazione da Cromo Esavalente - pianura a sud di Udine
Ricostruzione del "plume" (Cr VI > 5 ug/l) basata su dati analitici 2011-2012



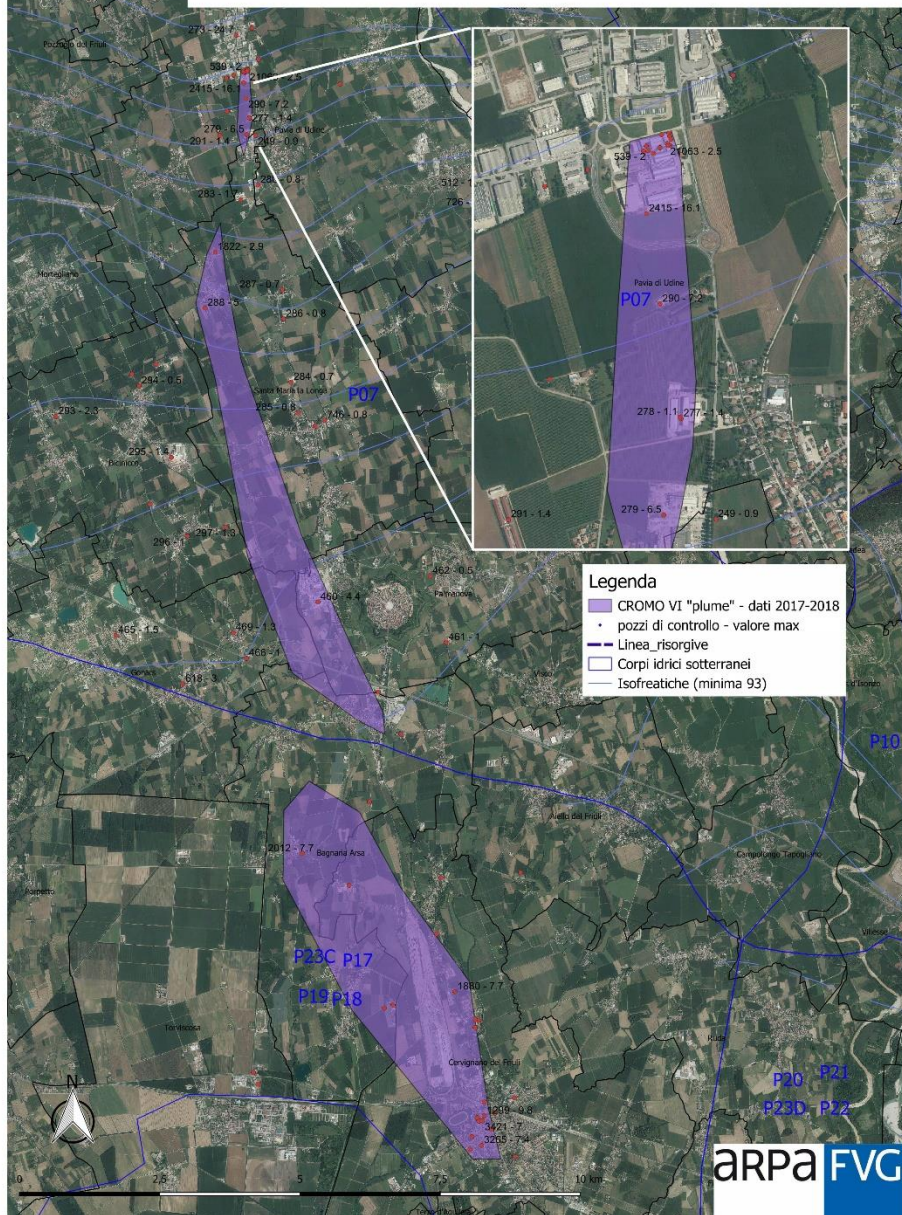
Contaminazione da Cromo Esavalente - pianura a sud di Udine
Ricostruzione del "plume" (Cr VI > 5 ug/l) basata su dati analitici 2013-2014



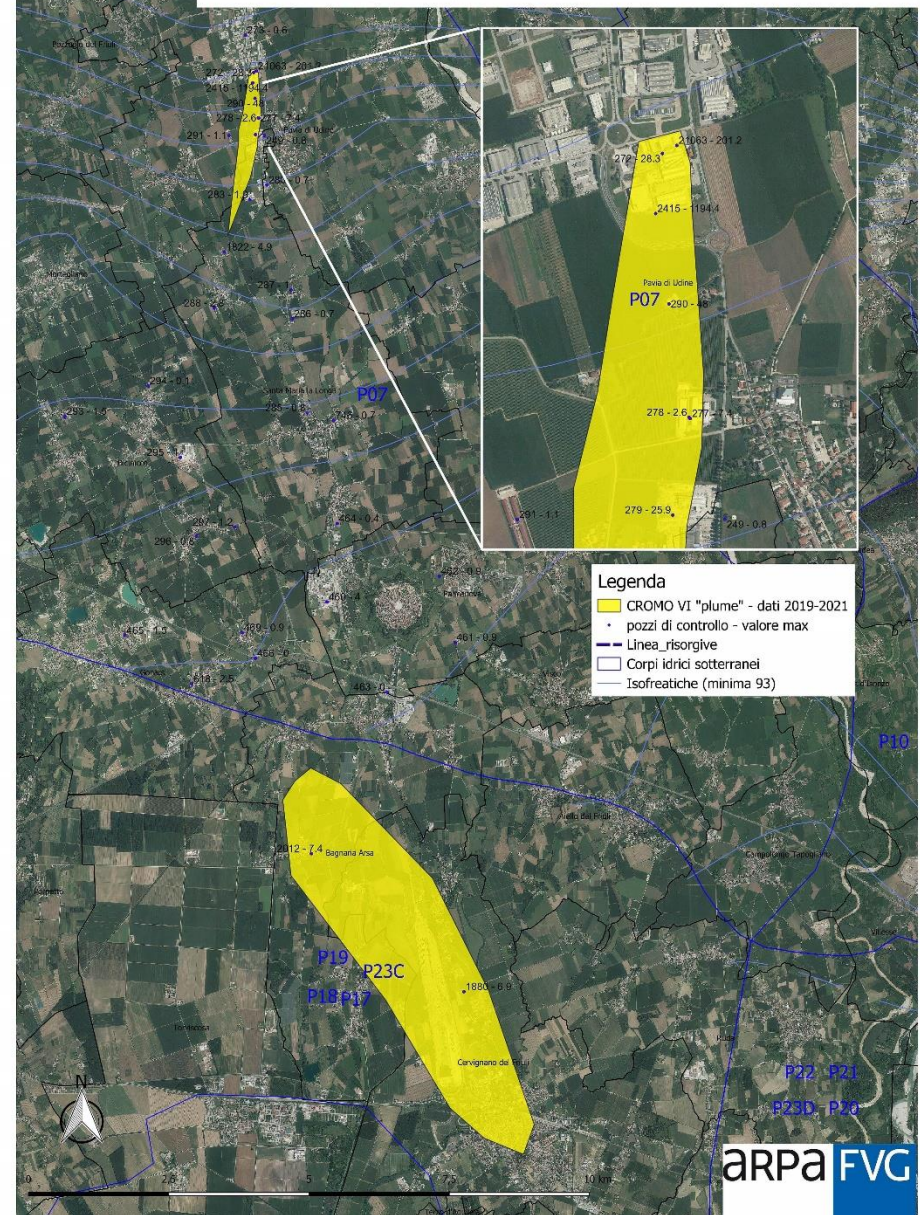
Contaminazione da Cromo Esavalente - pianura a sud di Udine
Ricostruzione del "plume" (Cr VI > 5 ug/l) basata su dati analitici 2015-2016



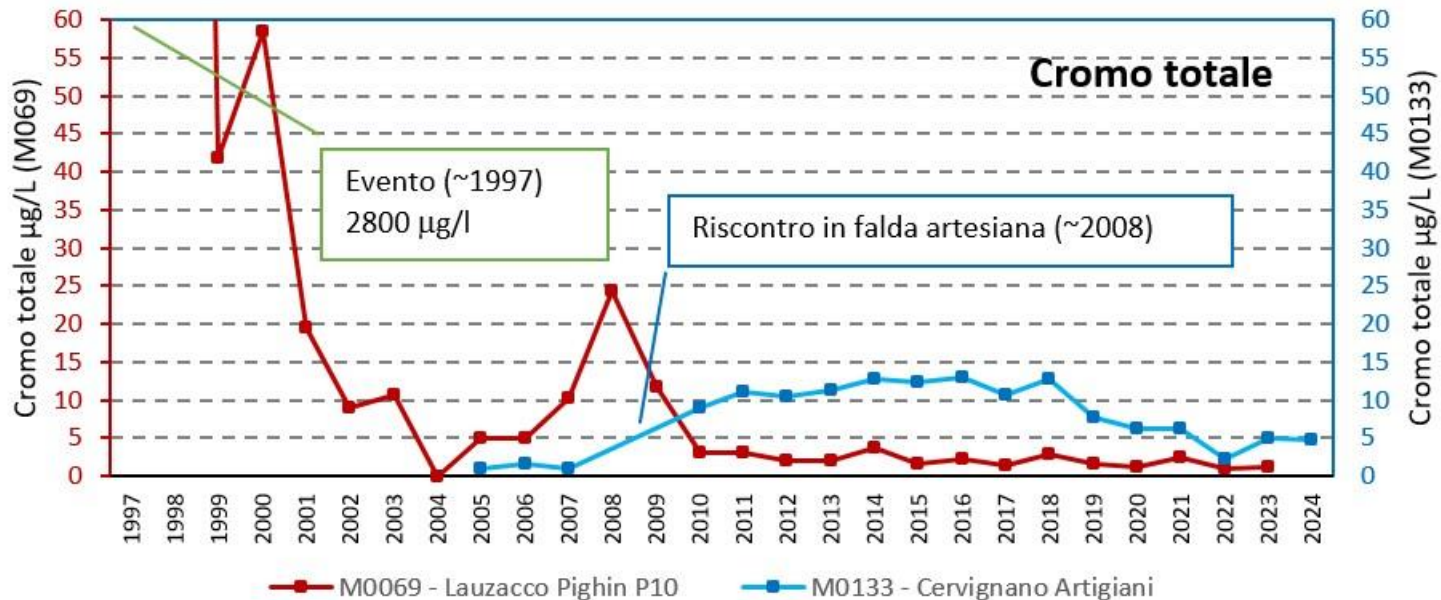
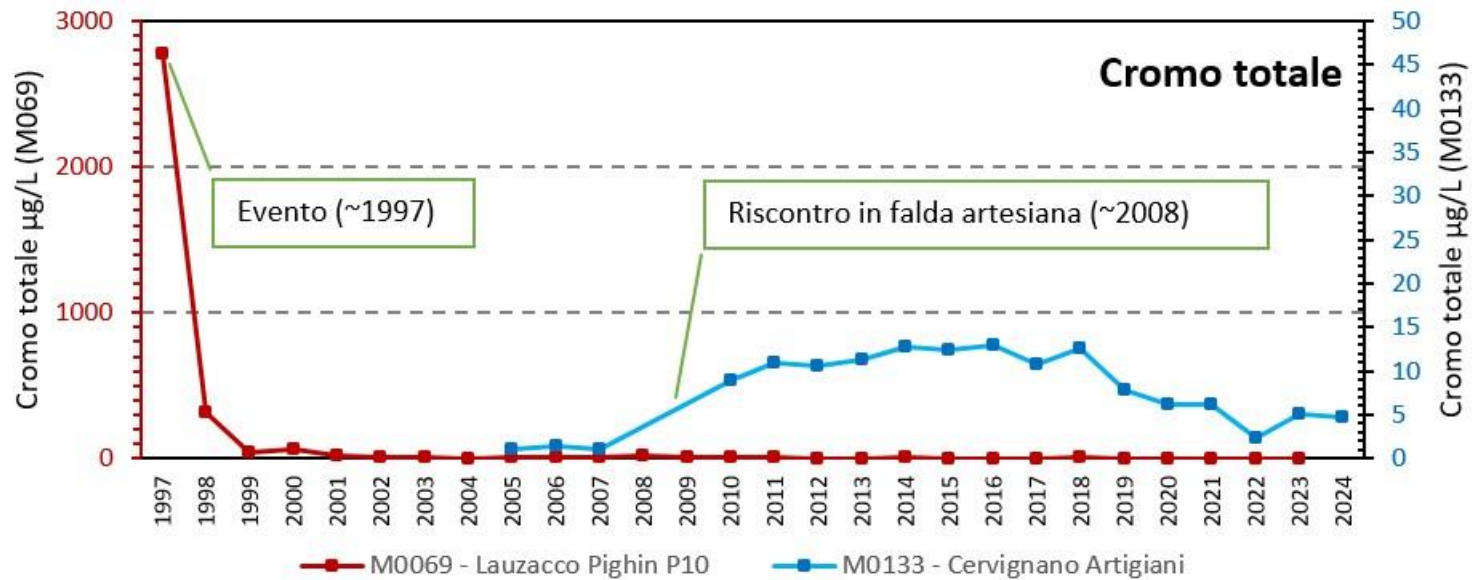
Contaminazione da Cromo Esavalente - pianura a sud di Udine
Ricostruzione del "plume" (Cr VI > 5 ug/l) basata su dati analitici 2017-2018



Contaminazione da Cromo Esavalente - pianura a sud di Udine
Ricostruzione del "plume" (Cr VI > 5 ug/l) basata su dati analitici 2019-2021

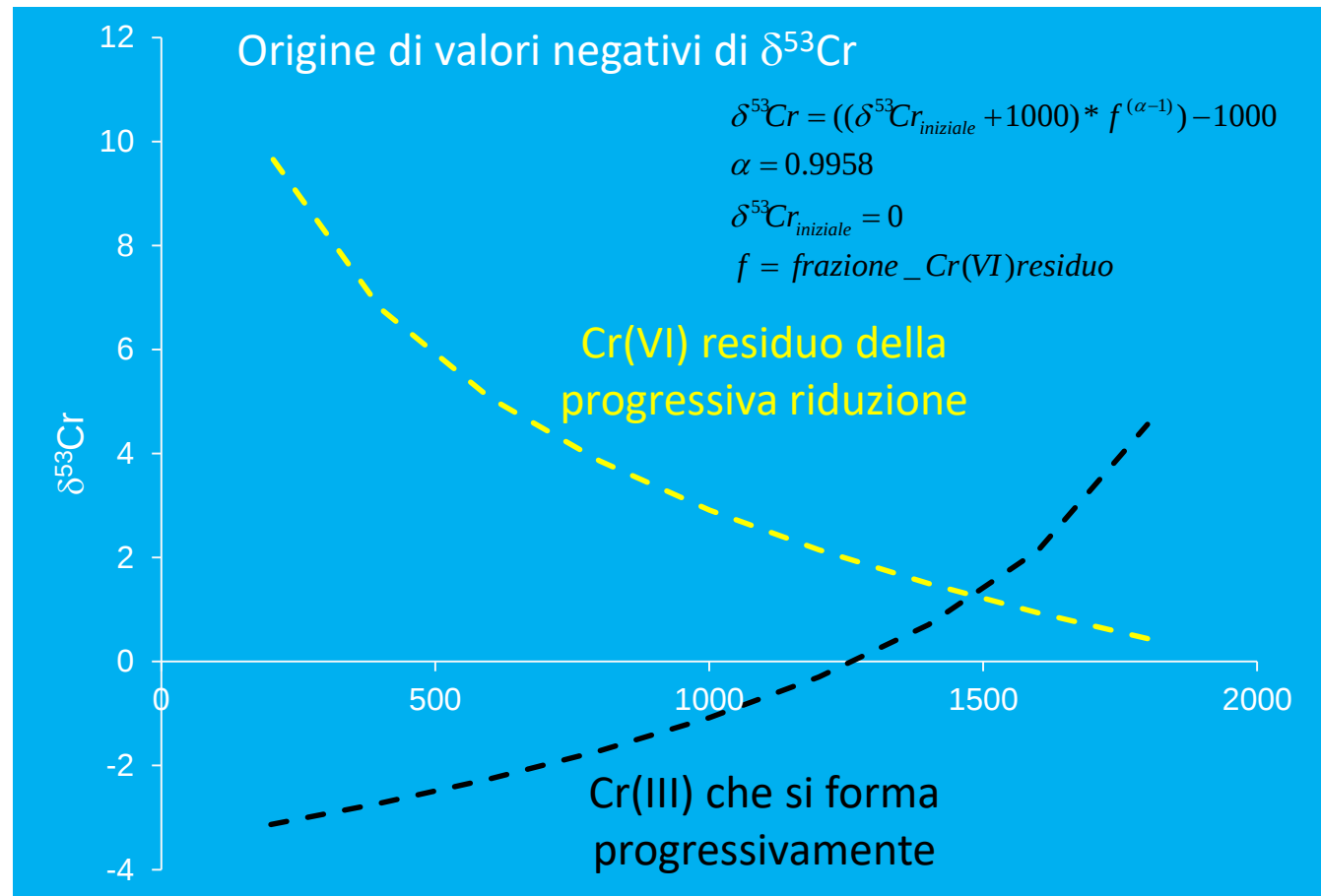


Andamento della contaminazione, dalle origini



Il Cr(VI) nelle acque di falda contaminate ha valori di $\delta^{53}\text{Cr}$ negativi

Frazionamento tipo Rayleigh



Il Cr(III) che si forma dalla riduzione di Cr(VI) può avere valori negativi di $\delta^{53}\text{Cr}$

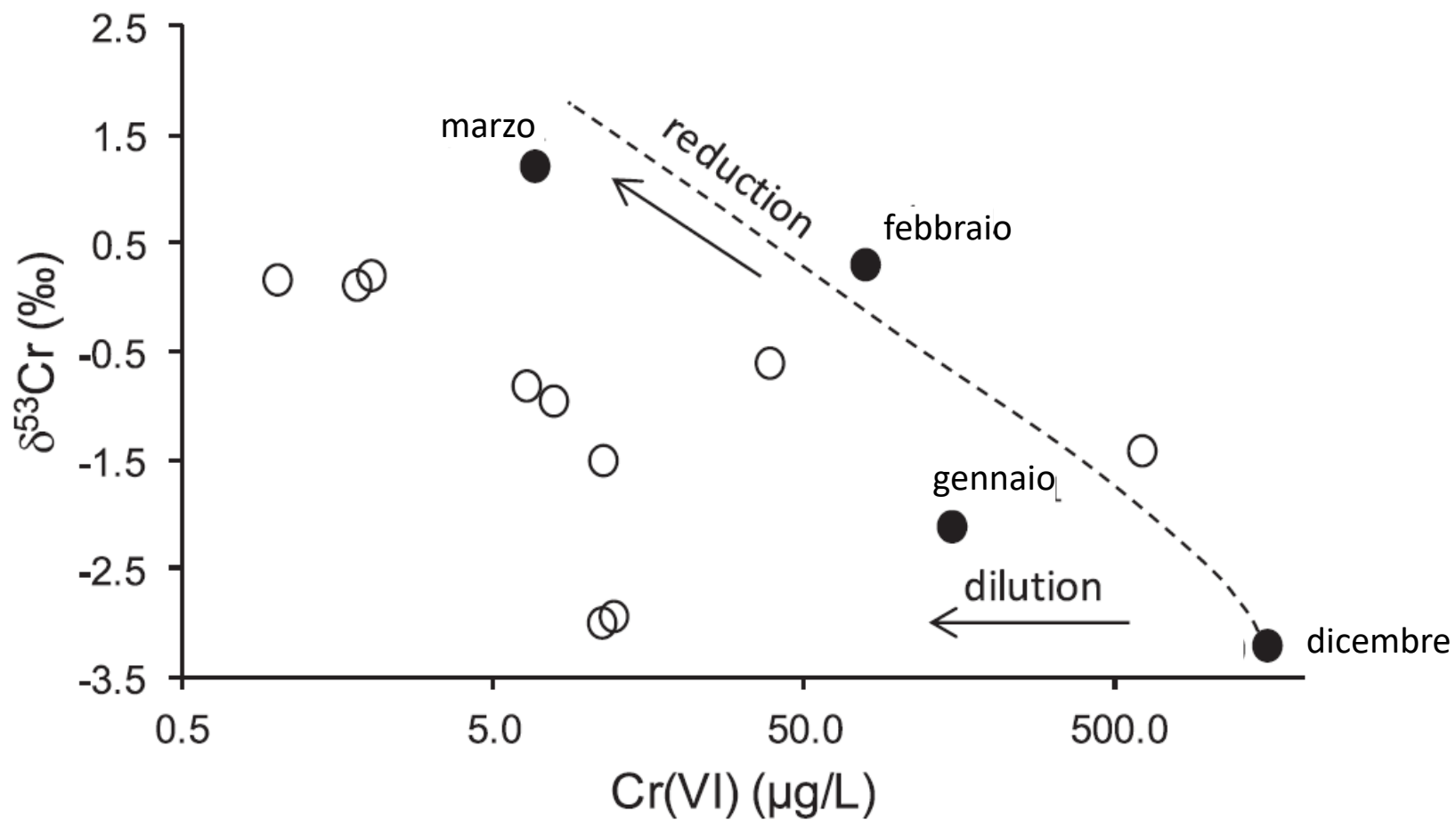
La sua ossidazione rilascia alla falda Cr(VI) con $\delta^{53}\text{Cr} < 0$

I dati isotopici indicano come sorgente del Cr(VI)
l'ossidazione del Cr(III) presente nel sedimento e non la
diretta immissione antropica

tuttavia

tale Cr(III) non è geogenico, ma è prodotto da fenomeni
di riduzione di Cr(VI) . Rappresenta quindi una
risorgenza della originaria contaminazione

Singolo pozzo, campionamenti successivi



1



Initial Cr(VI) contamination by industrial effluents in 1997

$\text{Cr(VI)}_{\text{aq}} (\delta^{53}\text{Cr} \sim 0)$

reduction

precipitation

* $\text{Cr(III)} (\delta^{53}\text{Cr} < 0)$

leaching
reduction

$\text{CaCrO}_4 (\delta^{53}\text{Cr} \sim 0)$

* residual Cr(VI) having $\delta^{53}\text{Cr} > 0$

2

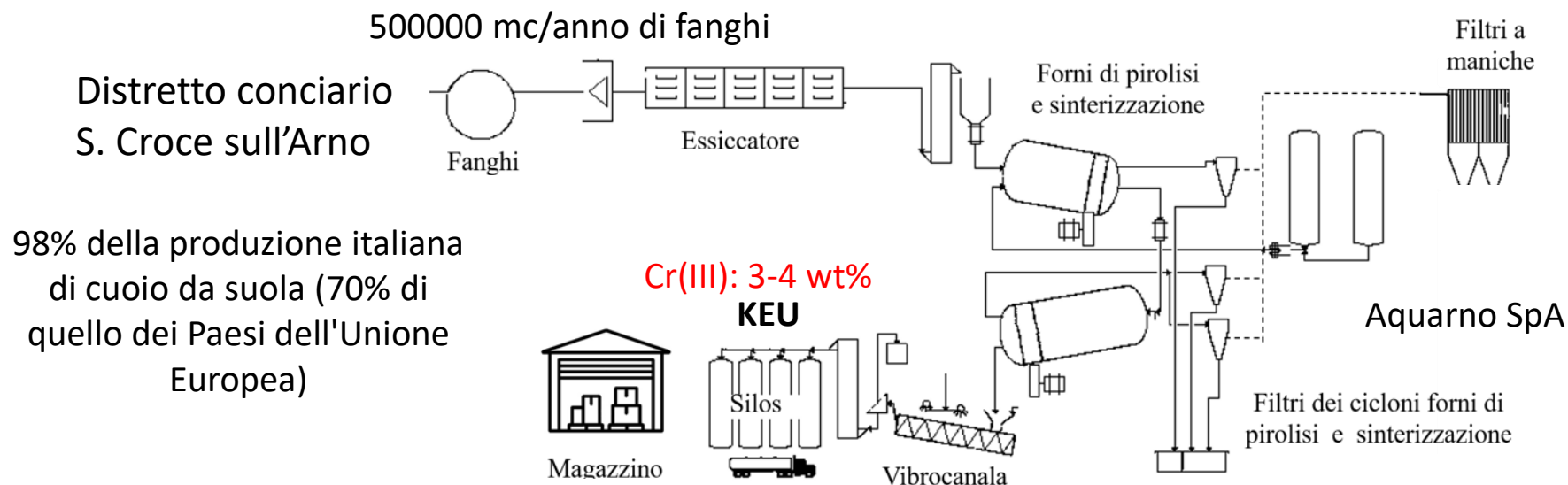
Natural attenuation of Cr(VI) contamination due to partial reduction to Cr(III) and dilution; Cr(VI) totally disappears in 2003

3

$\text{Cr(III)} (\delta^{53}\text{Cr} < 0) \xrightarrow[\text{Mn(IV)}]{\text{oxidation}} \text{Cr(VI)}_{\text{aq}} (\delta^{53}\text{Cr} < 0)$

Resurgence of Cr(VI) contamination due to Cr(III) oxidation in 2008

Esempio: fanghi conciarci. Il caso del KEU



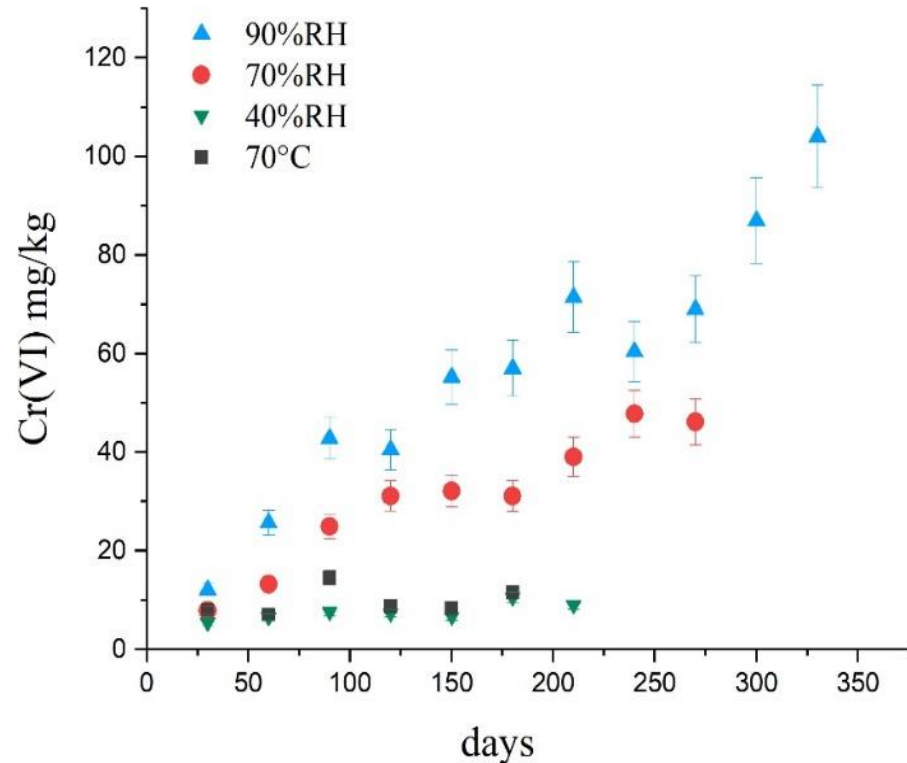
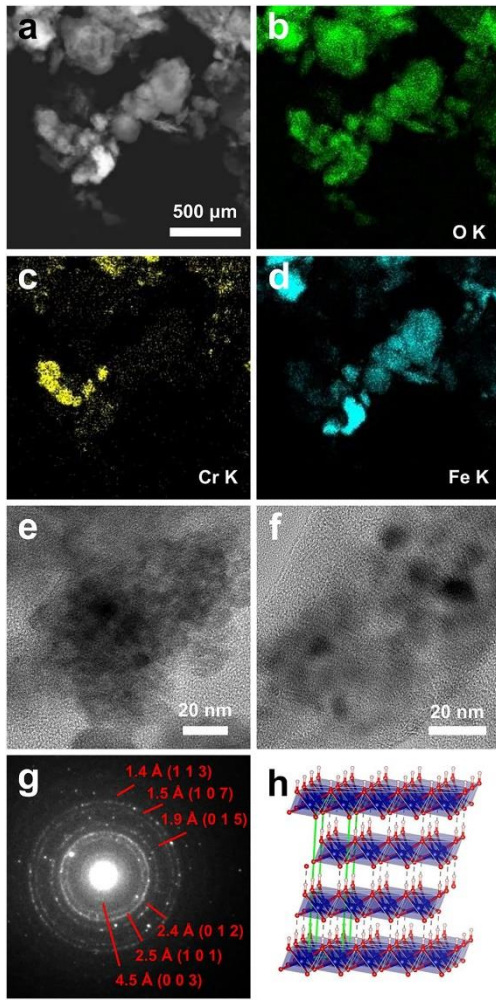
Al momento della produzione, il KEU non contiene cromo esavalente, ottenendo la classificazione CER 19 01 12 (“ceneri pesanti e scorie diversa da...”; tipo di codice: non pericoloso, speculare). Sulla base di questa classificazione, il KEU è stato riciclato in ambiente come riempimento inerte di scavi, sottofondo stradale ed altro. Circa 150 mila tonnellate di materiale contenente KEU sono state distribuite nella sola regione Toscana.

I monitoraggi delle acque sotterranee effettuati da ARPAT hanno evidenziato concentrazioni di Cr(VI) superiori al limite nelle acque sotterranee delle aree dove era stato utilizzato il KEU.

Una serie di esperimenti hanno evidenziato che il KEU ha la capacità di generare cromo esavalente nella sua struttura con il trascorrere del tempo.

Questo effetto non è valutato nei test attuali di pericolosità dei rifiuti.

Il cromo esavalente che si genera nel KEU è facilmente lisciviabile.



possibile ossidazione del Cr(III) in flakes di grimaldiite formata nella fase di raffreddamento del KEU con acqua, favorita da umidità e presenza di ossigeno

Green Park (Pontedera)

Esempio: Cr(VI) in un'area urbana



Green Park. Prossima costruzione!!

circa 8500 t di materiale contenente KEU sono state utilizzate per una pista di arrocco





Effetti del rilascio di Cr(VI) dal KEU

La concentrazione di Cr(VI) nel sistema di drenaggio delle acque meteoriche varia con il regime delle precipitazioni, fino ad un massimo di 18000 µg/L

Il Cr(VI) rilasciato alla fase acquosa è adsorbito dal suolo.

La concentrazione di Cr(VI) nel top soil varia da 1.5 a 31 mg/kg



CSR=0.156 mg/kg

CSC= 2 mg/kg

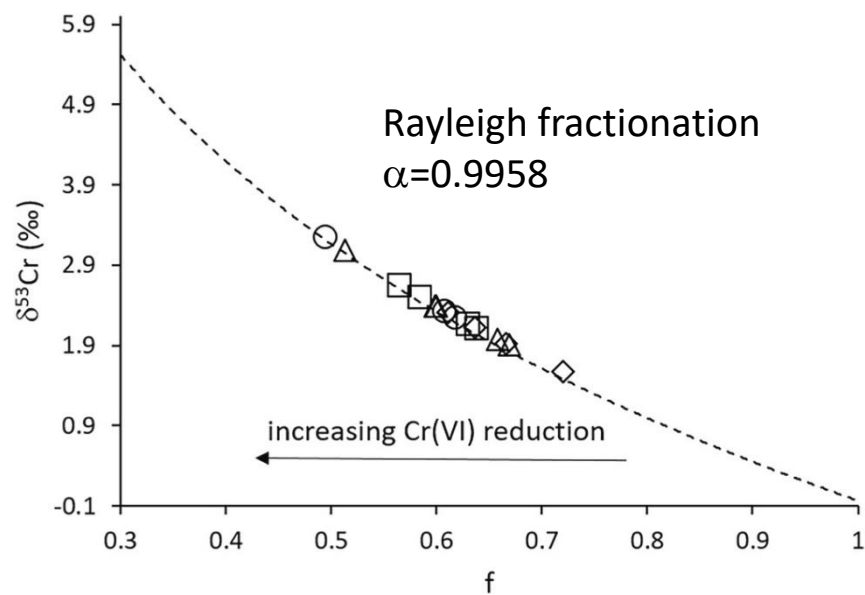
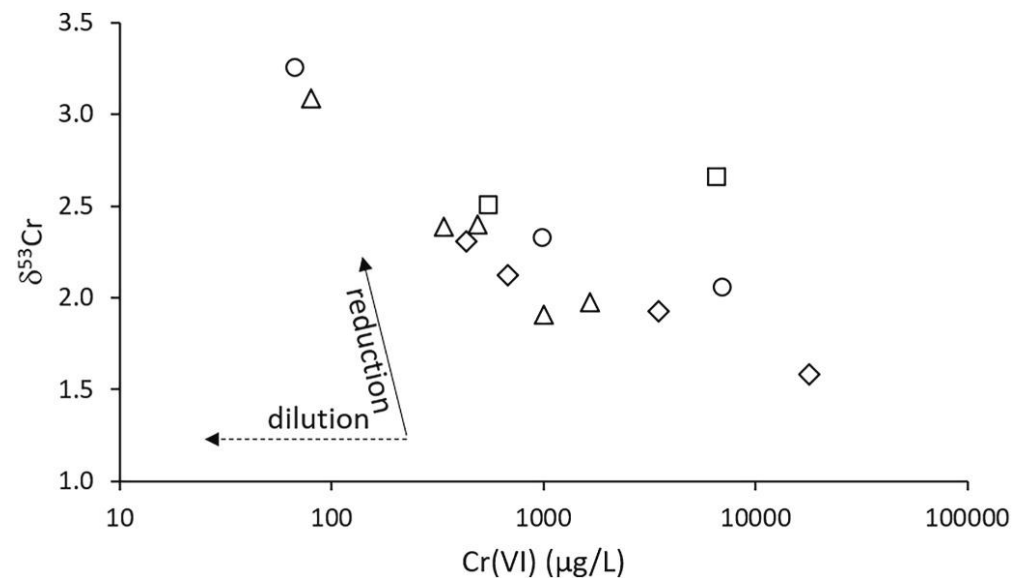
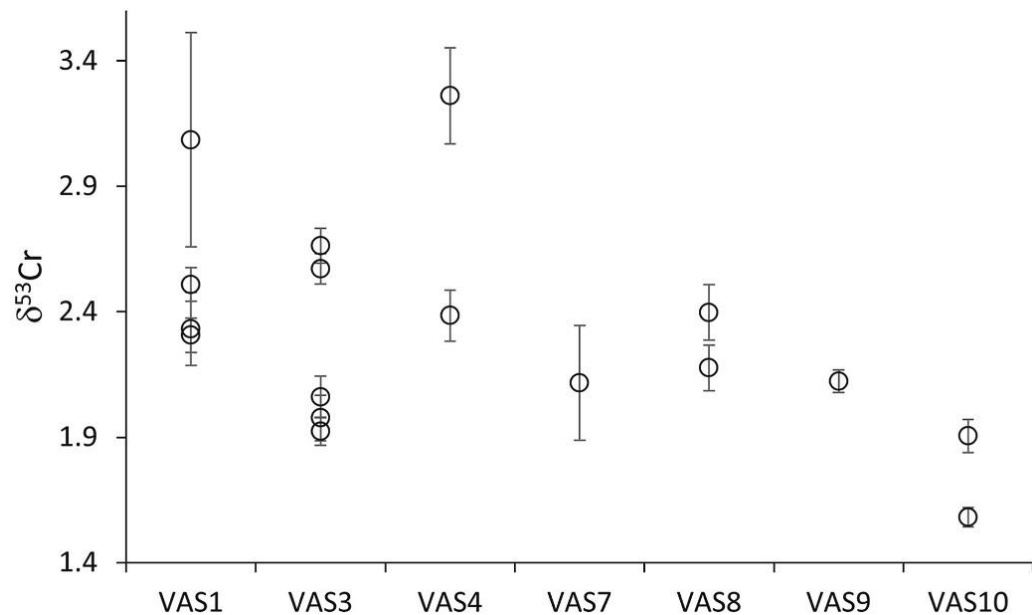


KEU:

$$\delta^{53}\text{Cr} = -0.031 \pm 0.057 \text{ ‰}$$

Acque:

$$\delta^{53}\text{Cr} = +1.581 \pm 0.038 \text{ ‰ to } +3.261 \pm 0.191 \text{ ‰}$$



Il Cr(III) nel KEU in condizioni ambientali (umidità e presenza di ossigeno) si ossida a Cr(VI)

Il Cr(VI) che si forma è lisciviabile

Nelle acque del sito Green Park il Cr(VI) rilasciato dal KEU raggiunge concentrazioni estremamente elevate

I dati isotopici indicano che sono attivi processi di riduzione. Considerando il fattore di frazionamento per un processo di riduzione mediato da batteri e abiotico [Fe(II)] la riduzione massima è nell'intervallo tra 47% e 72%

Gli isotopi del Cr indicano che, rimosse le sorgenti primarie, la tendenza dell'ecosistema è verso una mitigazione naturale della contaminazione da Cr(VI)

Esempio: trattamento di acque contaminate tramite zeoliti Fe-modificate



Natural zeolite clinoptilolite– Technical datasheet

It is a technological additive, binding and anti-caking agent, adsorbent, 100% natural, composed of Clinoptilolite zeolite (an hydrated aluminosilicate) of sedimentary origin, characterised by possessing a crystalline structure and a high Cation Exchange Capacity (CSC).

Name of material	Natural zeolite of sedimentary origin		
Name in chemistry	Aluminous hydrated silicate of alkali and alkaline earth metals		
Mineral form	Clinoptilolite		
Empirical formula	$\text{Ca}_{3,8} \text{K}_{1,8} \text{Na}_{0,2} \text{Mg}_{0,2} \text{Al}_6 \text{Si}_{80} \text{O}_{22} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$		
General formula	$(\text{Ca}, \text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Mg})_4 \text{Al}_6 \text{Si}_{80} \text{O}_{22} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$		
Chemical composition			
SiO_2	76,00-84,30%	MgO	0,60-1,20%
Al_2O_3	11,50-12,10%	Na_2O	0,20-1,30%
CaO	2,70-5,20%	TiO_2	0,10-0,30%
K_2O	2,20-3,40%		
Fe_2O_3	0,70-1,90%	Si/Al	4,80-5,40
Mineralogic composition			
Clinoptilolite	90-92%	Plagioclase	1,0-2,0%
Cristobalite	4%	Rutile	0,10-0,30%
Mica clay	2%	Quartz	traces

Saturazione dei siti di scambio di zeoliti naturali con Fe(II) (Liu et al., 2010).

Campione: BIZ

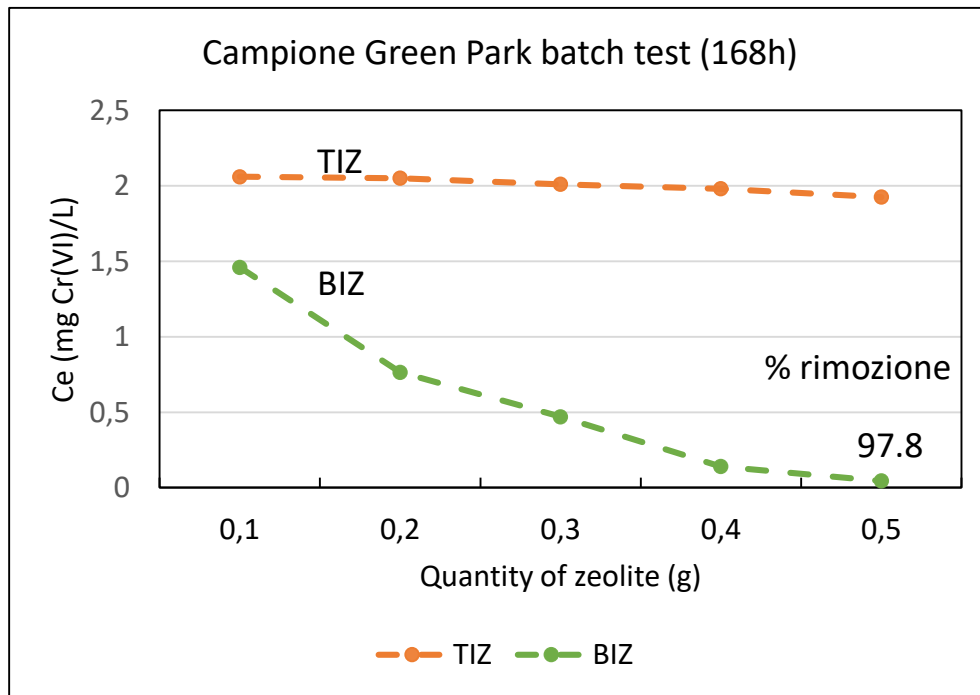
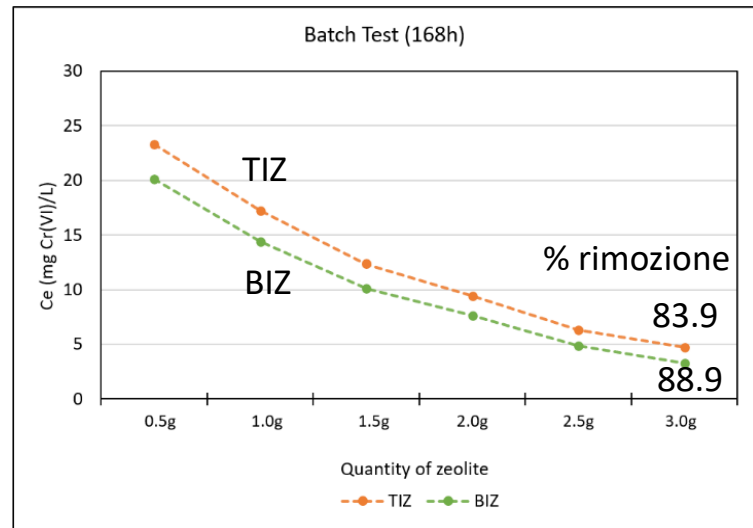
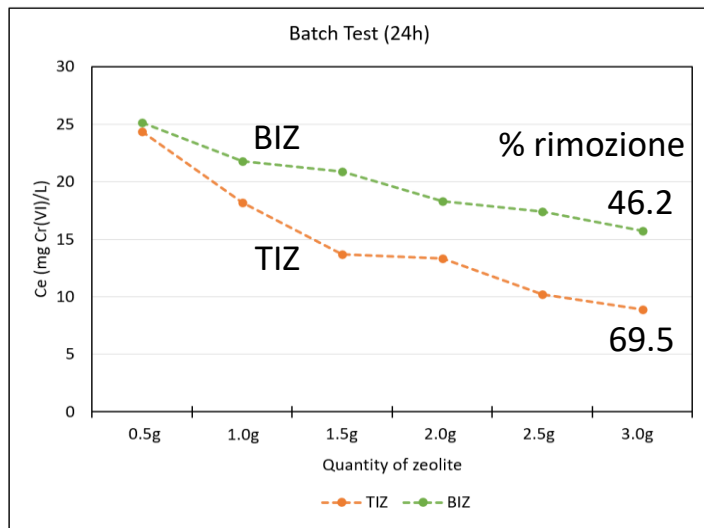
Precipitazione di Fe(III) sulla superficie di zeoliti naturali (DND Biotech).

Campione: TIZ



Test batch e in colonna

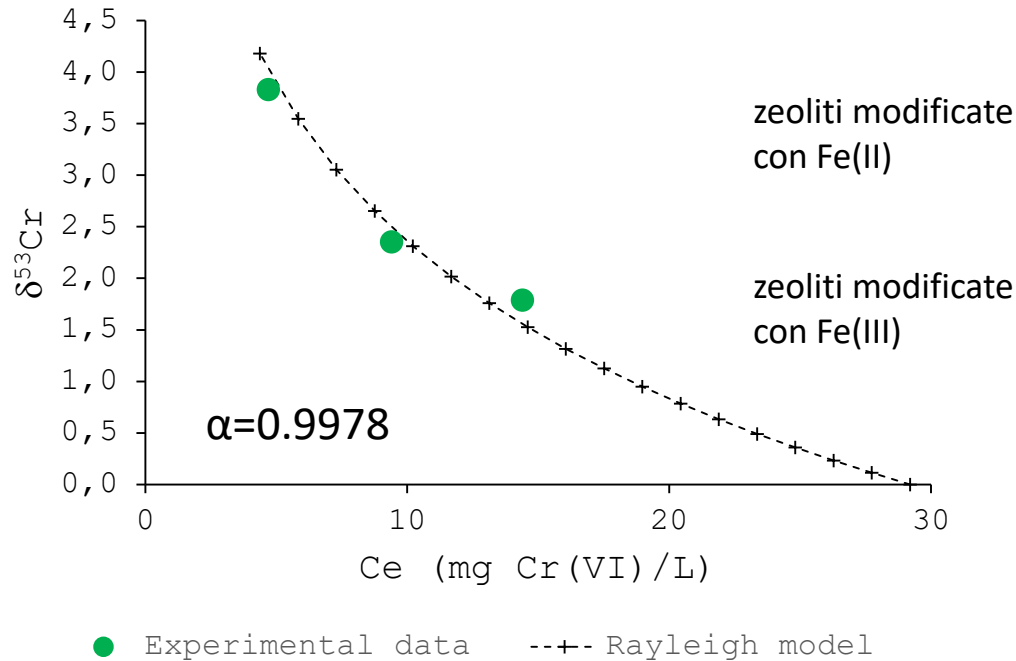
- soluzioni sintetiche di Cr(VI) (29.2; 2.14 mg/L)
- campioni reali di acque contaminate (Green Park, 2.1 mg/L)



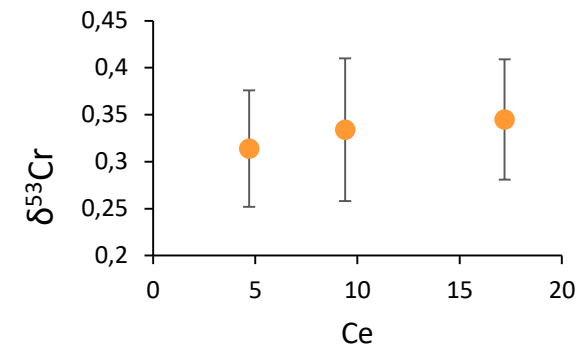
Efficacia nella rimozione di Cr(VI)

Indicazioni dagli isotopi del Cr

esperimenti in batch



Campione	Ce	$\delta^{53}\text{Cr}$	2 SD
	(mg/L)	(‰)	(‰)
BIZ 1g	14.4	1.790	0.064
BIZ 2g	7.60	2.354	0.056
BIZ 3g	3.25	3.834	0.093
TIZ 1g	17.2	0.345	0.064
TIZ 2g	9.40	0.334	0.076
TIZ 3g	4.70	0.314	0.062

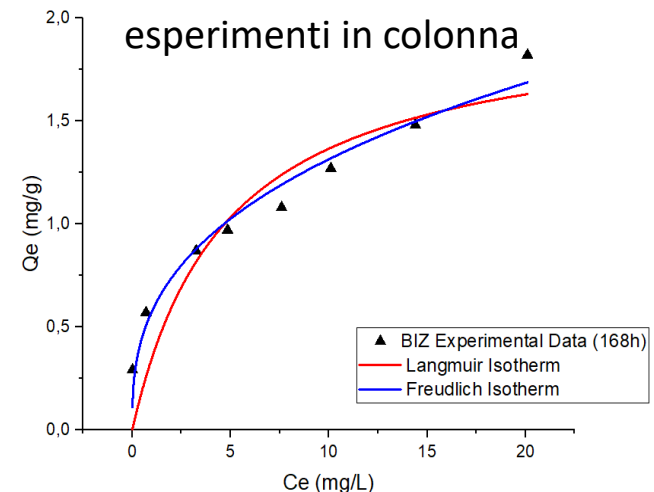


Il fattore di frazionamento è coerente con la riduzione abiotica del Cr(VI) da parte di Fe(II)

I dati isotopici indicano che la maggiore efficacia delle zeoliti modificate con Fe(II) è attribuibile a processi di riduzione del Cr(VI) a Cr(III), poco solubile.

A questi si associa possibilmente la maggiore efficacia di adsorbimento

esperimenti in colonna



Grazie per l'attenzione

