

## Związki ołowiu i chromu w środowisku naturalnym i odpadach

*Kazimierz Szymański  
Politechnika Koszalińska*

### 1. Wstęp

Metale ciężkie w środowisku naturalnym mogą tworzyć różnorodne związki chemiczne. W środowisku wodnym są to zazwyczaj rozpuszczalne formy metali, natomiast w gruntowym formy trudno rozpuszczalne. Z obu rodzajami tych form spotykamy się również na składowiskach odpadów komunalnych. Deponowanie odpadów na składowiskach stanowi w Polsce ciągle najbardziej popularną metodę unieszkodliwiania różnych rodzajów tego materiału [1]. Składowiska odpadów komunalnych generują m.in. gazy oraz odcieki składowiskowe. Nierzadko odpady bywają zmieszane z materiałem gruntowym różnorodnego pochodzenia. Mamy wówczas do czynienia z materiałem heterogenicznym i wielofazowym. W ośrodku tym szczególną rolę pełnią metale ciężkie, które mogą tworzyć bliżej nieokreślone połączenia mineralne oraz metaloorganiczne. Ocena zjawisk zachodzących w tak zróżnicowanym materiale stanowi poważny problem naukowy. Obecność tych metali w odpadach, w przypadku braku właściwego uszczelnienia podłoża składowiska, stanowi potencjalne zagrożenie dla środowiska naturalnego, szczególnie dla wód podziemnych. Obowiązujące w Polsce akty prawne, dotyczące ochrony środowiska, wykluczają budowę i eksploatację obiektów nie odpowiadających współczesnym zasadom gospodarki odpadami. Tym niemniej, wpływ niektórych starych składowisk na środowisko przyrodnicze, ze względu na wcześniej deponowane tam odpady, może być znaczący.

Rodzaje i formy występowania metali ciężkich zostały zdecydowanie lepiej rozpoznane w środowisku wodnym niż w gruntowym. Mimo że coraz częściej stosuje się obecnie sprzężone techniki analityczne, oznaczanie niektó-

rych parametrów jakościowych i ilościowych metali ciężkich w próbkach środowiskowych jest stosunkowo trudne i pracochłonne.

W niniejszej publikacji podjęto próbę określenia możliwych form wybranych metali ciężkich występujących w środowisku wodnym i gruntowym, na przykładzie wybranych związków ołowiu i chromu, którym przypisuje się właściwości toksyczne i mutagenne lub kancerogenne.

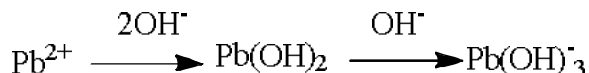
## 2. Związki ołowiu

### 2.1. Związki ołowiu w środowisku wodnym

W środowisku wodnym dobrze rozpoznane są połączenia ołowiu (II) z chlorem. Halogenki ołowiu (II), w tym  $\text{PbCl}_2$  są trudno rozpuszczalne, aczkolwiek w wodach zasolonych o dużym stężeniu jonów chlorkowych, rozpuszczalność tego związku wzrasta wskutek tworzenia się jonów kompleksowych, zgodnie z równaniem:



W środowisku alkalicznym spotykamy związki  $\text{Pb(II)}$  typu hydroksy. Mechanizm powstawania tych połączeń można przedstawić wówczas równaniem:



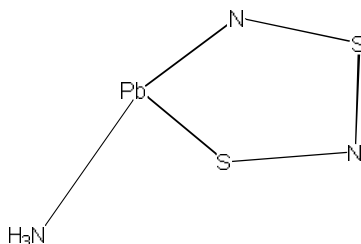
Stwierdzono, że w środowisku wodnym w tych warunkach występować mogą jeszcze jony  $\text{Pb}_4(\text{OH})^{4+}_4$  i  $\text{Pb}_6(\text{OH})^{4+}_6$ . W wodach lekko kwaśnych, zawierających jony  $\text{Pb}^{2+}$  stwierdzono występowanie połączenia typu  $\text{Pb(OH)}^+$ . Wówczas stężenie formy  $\text{Pb}^{2+}$  oraz  $\text{Pb(OH)}^+$  jest zazwyczaj podobne, natomiast w środowisku lekko zasadowym przeważa forma  $\text{Pb(OH)}^+$ . Jeżeli w warunkach tych spotykamy węglanową formę tego metalu, wówczas mogą tworzyć się kompleksy o charakterze:  $[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ ,  $[\text{Pb(OH)}_2(\text{aq})]^0$  i  $[\text{PbOH}]^+$ . W obecności dużego stężenia siarczanów znane są również związki o składzie  $[\text{PbSO}_4(\text{aq})]^0$ .

W ściekach przemysłowych, a szczególnie w odciekach składowiskowych, możliwe są także formy metaloorganiczne typu  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$  (tetraetylołów) i  $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$  (tetrametylołów), które się tworzą w obecności rozpuszczalników organicznych i tłuszczów. Znane są również przypadki wiązania ołowiu przez ligandy organiczne zawierające heteroatomy S, O, N. Wówczas, w środowisku wodnym, jony ołowiu mogą tworzyć mobilne jony o charakterze hydroksokompleksów  $\text{Pb}_6\text{O(OH)}_6^{4+}$ . W obecności kwasów chlorowych (VII) powstająca krystaliczna sól zasadowa ołowiu przybiera postać  $\text{Pb}_6\text{O(OH)}_6(\text{ClO}_4)_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  [2–4]. Nie ma wątpliwości, że w naturalnych warunkach środowiskowych związek ten może być skutecznie sorbowany (immobili-

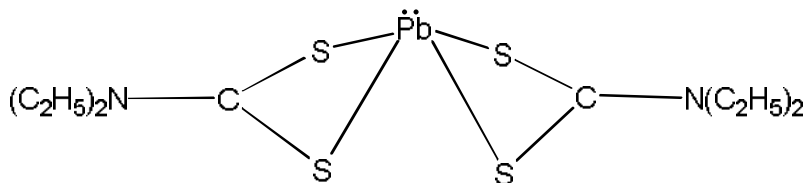
zowany). W przypadku zmiany warunków gruntowych lub wodnych ołów może być uwalniany (mobilizowany), a tym samym może stanowić zagrożenie dla środowiska naturalnego.

## 2.2. Związki ołowiu w środowisku gruntowym

Ołów zalicza się do pierwiastków silnie toksycznych i łatwo ulegających różnorodnym transformacjom w warunkach wodno-gruntowych [5, 6]. Wynika to z jego specyficznej struktury elektronowej. Strukturę elektronową ołowiu determinują dwa elektrony przypisane orbitalowi *s* i dwa elektrony orbitalowi *p*. Tym samym występuje on na +2 i +4 stopniu utlenienia. Niezbyt wiele jest związków strukturalnych, w których metal ten występuje na obu stopniach utlenienia, np.  $Pb_3O_4$ . Pierwiastek ten jako Pb(IV) posiada liczbę koordynacyjną 8, głównie w kompleksach z udziałem ligandów chelatujących. Wiązania te realizowane są przez atomy tlenu. Stwierdzono, że na składowiskach odpadów możliwe jest tworzenie się związków typu:  $PbCl_4$ ,  $Pb(CH_3)_4$ ,  $Pb_2(CH_3)_6$ . Spotykane tam związki ołowiu:  $(CH_3)_3PbOH$  i  $(CH_3)_3Pb(CH_3COO)$  są izostrukuralne ze związkami cyny i stanowią rzadkie przykłady koordynacji Pb(IV) w kształcie podwójnej piramidy trygonalnej. Prawidłowa koordynacja ośmiościenna Pb(II) występuje w  $PbS$  i jest to struktura NaCl oraz w  $PbI_2$ , a wtedy jest to struktura  $CdI_2$ . Duże liczby koordynacyjne (8–12) występują również w oksosolach Pb(II). W związkach ołowiu, np.  $PbSO_4$  i  $PbWO_4$  mamy symetryczne rozmieszczenie odpowiednio: 12 i 8 tlenów wokół jonów metalu, a wolna para elektronowa zajmuje przypuszczalnie orbital *s*. W związkach o przewadze wiązań kowalencyjnych Pb(II) tworzy 2, 3 lub 4 wiązania. Związki Pb(II) jak:  $PbCl_2$ ,  $PbBr_2$  i  $PbI_2$  nie są liniowe. Brak jest precyzyjnej informacji o ich budowie strukturalnej. W związkach o strukturze jednoskośnej, np.  $NH_4Pb_2Cl_5$  występuje nieregularna koordynacja 7 lub 8 jonu  $Pb^{2+}$ . W odmianie tetragonalnej  $NH_4Pb_2Br_5$  występuje nieregularna koordynacja 8 kationu  $Pb^{2+}$  z 2 atomami Br. W związku  $[Co(NH_3)_6](Pb_4Cl_{11})$  szkielet anionu utworzony jest z pryzm trygonalnych jednostronnie przykrytych  $PbCl_7$ . Nieregularne piramidalne rozmieszczenie trzech wiązań, daje Pb w cząsteczce  $Pb(N_2S_2)NH_3$  co umożliwia tworzenie układu płaskiego o wzorze:

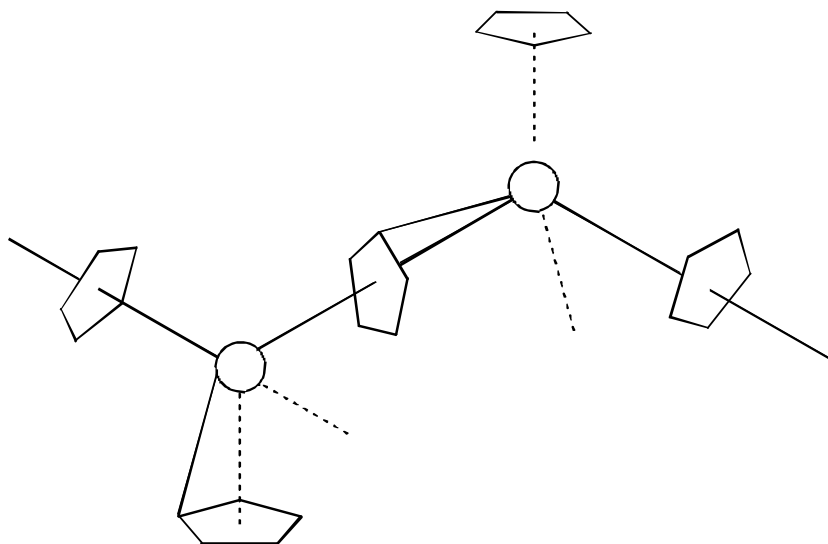


Ołów w cząsteczkach tiokarbaminianu dietylu tworzy natomiast wiązanie w kształcie piramidy kwadratowej:



Podobny typ struktury występuje w etyloksantogenianie i dietoksyditiiofosforanie, czy też w występującym w przyrodzie, octanie tiomocznikoołowowym (II),  $\text{Pb}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2] (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . Tlenki:  $\text{PbO}$  i  $\text{Ag}_2\text{PbO}_2$ , są barwne. W ich tetragonalnej budowie atom  $\text{Pb}$  związany jest z czterema atomami tlenu w narożach przy podstawie piramidy kwadratowej, podczas gdy w  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Pb}_2\text{TiO}_4$  i  $\text{PbCu}(\text{OH})_2\text{SO}_4$   $\text{Pb}(\text{II})$  ma koordynację 3 i można tu zauważyć analogię do związków  $\text{Sb}(\text{III})$ .

Inną strukturę związków ołowiu stanowi krystaliczny  $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ . Na poniższym rysunku  $\text{C}_5\text{H}_5$  jest ligandem mostkowym. W połączeniu z ołowiem tworzą się wiązania z dwoma ligandami mostkowymi  $\text{C}_5\text{H}_5$ , a ponadto każdy atom  $\text{Pb}$  związany jest z jednym skrajnym wymienionym ligandem.

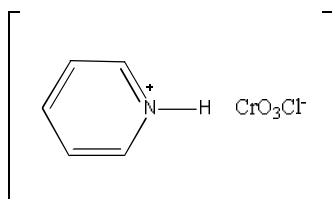
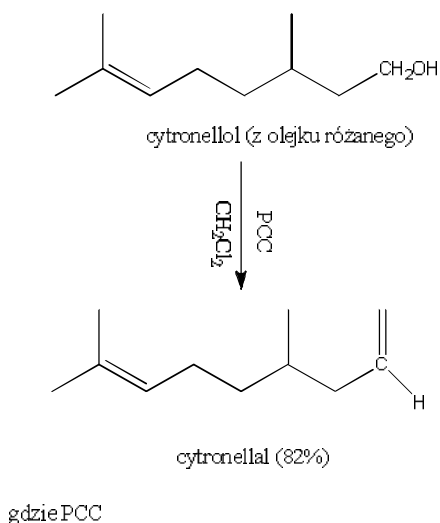


### 3. Związki chromu

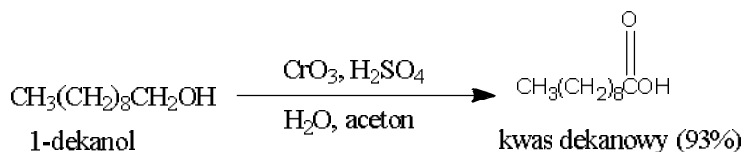
#### 3.1. Związki chromu w środowisku wodnym

W środowisku wodnym chrom tworzy połączenia chemiczne głównie na +3 i +6 stopniu utlenienia oraz niezwykle rzadko na +2 [2]. W pierwszym przypadku mamy do czynienia z  $\text{Cr}^{3+}$ , natomiast w drugim, w zależności od środowiska: alkalicznego - jonem  $\text{CrO}_4^-$ , kwaśnego – jonem  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Jon chromu  $\text{Cr}^{3+}$  tworzy szereg związków kompleksowych typu:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Znane są też połączenia tego metalu ze związkami organicznymi [10]. Wykorzystuje się przy tym szczególnie silne właściwości utleniające tego jonu, między innymi, do utleniania alkoholi pierwszo- i drugorzędowych. Ścieki z tego procesu zawierają duże ilości związków chromu i bywają uciążliwe dla środowiska.

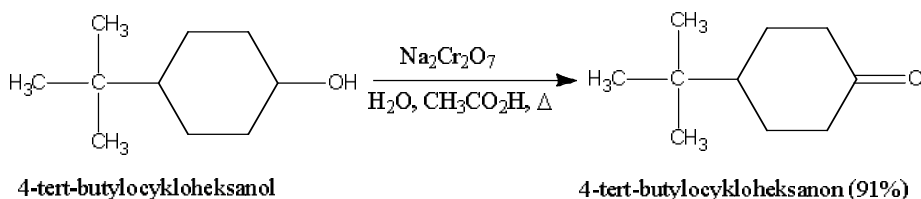
Jak wiadomo, alkohole pierwszorzędowe utleniają się do aldehydów lub kwasów karboksylowych, natomiast drugorzędowe do ketonów. W przypadku otrzymywania aldehydów z pierwszorzędowych alkoholi korzystniejsze jest stosowanie chlorochromianu pirydyny (PCC) o wzorze  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{CrO}_2\text{Cl}^-$  w roztworze dichlorometanu. Przykłady tych reakcji obrazują poniższe równania:



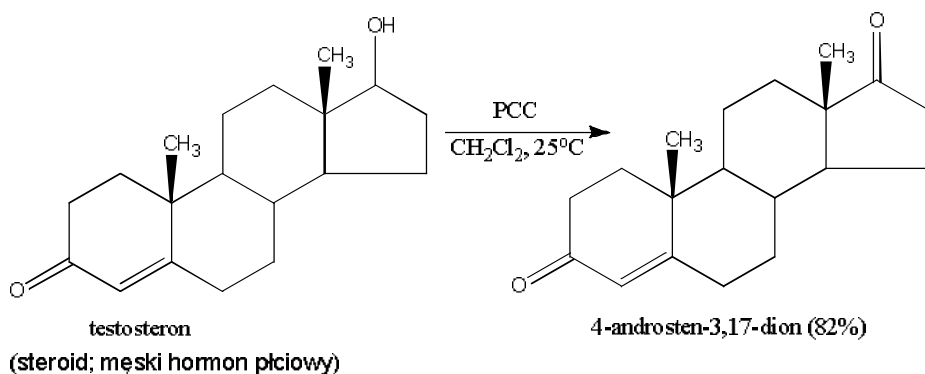
Podobnie jak związki chromu, pochodne pirydyny nie należą do substancji ulegających szybkiej i skutecznej biodegradacji. Takie utleniacze jak tlenek chromu ( $\text{CrO}_3$ ), w wodnym roztworze kwasu siarkowego (odczynnik Jonesa) utleniają  $1^\circ$  alkohole do kwasów karboksylovych, zgodnie z reakcją:



Alkohole  $2^\circ$  utleniają się zdecydowanie lepiej od alkoholi  $1^\circ$  i wówczas tworzą się ketony. Do reakcji utleniania, na dużą skalę, można stosować zdecydowanie tańszy dichromian sodu w wodnym roztworze kwasu octowego według reakcji:

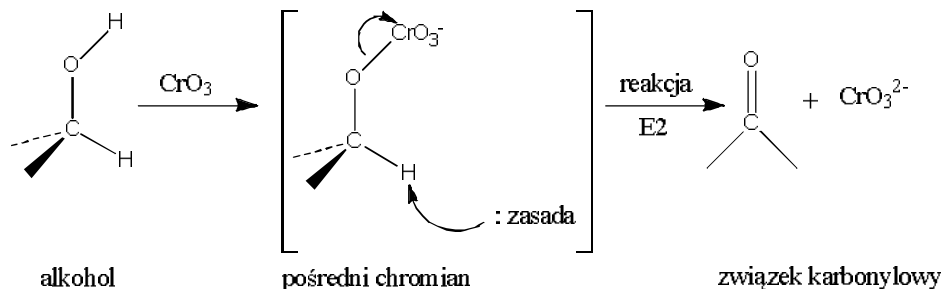


Do alkoholi bardziej wrażliwych na utlenianie często stosuje się chlorochromian pirydyny. Przykładem jest reakcja testosteronu z tym związkiem, w wyniku której powstaje 4-androsten-3,17-dion. Reakcja ta zachodzi w stosunkowo niskiej temperaturze ( $25^\circ\text{C}$ ).



Wszystkie wymienione tu reakcje zachodzą według mechanizmu E2. W pierwszym etapie mamy do czynienia z reakcją między alkoholem a utleniaczem Cr(VI) i z utworzeniem pośredniego chromianu, który zawiera wiązanie

O-Cr. Eliminacja dwucząsteczkowa prowadzi wówczas do powstania produktu karbonylowego według reakcji:



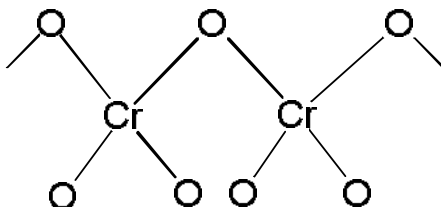
Sądzi się, że reakcja E2 oznacza tworzenie podwójnego wiązania węgiel – węgiel w wyniku eliminacji halogenkowej grupy odszczepianej i mimo tego jest również użyteczna do generowania podwójnego wiązania węgiel – tlen w wyniku eliminacji metalu o wysokim stopniu utlenienia jako grupy odszczepianej. Przykłady te świadczą o złożoności mechanizmów reakcji zachodzących w obecności prostych związków chromu.

### 3.2. Związki chromu w środowisku gruntowym

W środowisku gruntowym możemy spotkać się z szeroką gamą związków chromu o różnym stopniu toksyczności [7-9]. W zależności od struktury związków przybierają one różne barwy. Przykładowo:  $\text{BaCrO}_4$  jest oliwkowo-zielony,  $\text{Ba}_3\text{CrO}_5$  (IV) ma kolor zielony,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  - kolor pomarańczowy, a  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  jest żółty. Związki te występują zazwyczaj w osadach ściekowych w formie trudno rozpuszczalnej. Występują na wielu stopniach utlenienia, który w znacznej mierze zależy od ligandów  $\pi$ -akceptorowych ( $\text{CO}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{RNC}$ ,  $\text{PR}_3$ ,  $\text{AsR}_3$ ), które mają wolne pary elektronowe i tworzą z metalem wiązanie  $\delta$ . Poniżej podano przykłady tych związków, które mogą się tworzyć w środowisku wodno-gruntowym. I tak, dla:

- Cr(IV) są to:  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{Sr}_2\text{CrO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CrF}_6$ ,
- Cr(V) są to:  $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{CrO}_4)_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{Cl}(\text{CrO}_4)$ ,
- Cr(VI) z mostkiem Cr-O są to:  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ ,
- Cr(III) i Cr(VI) są to:  $\text{Cr}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{KCr}_3\text{O}_8$ ,  $\text{LiCr}_3\text{O}_8$ ,  $\text{CsCr}_3\text{O}_8$ ,
- Cr(IV) i Cr(VI) jest to  $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_9$ .

Związki Cr(VI) swoją strukturą są zbliżone do S(VI). Krystaliczny tlenek chromu zbudowany jest z długiego łańcucha, utworzonego przez połączenie czworościanów  $\text{CrO}_4$  przez dwa naroża:



Łańcuchy powiązane są jedynie siłami van der Waalsa, dzięki czemu związek ten posiada niską temperaturę topnienia. W związku  $\text{KCrO}_3\text{Cl}$  spotykamy zniekształconą strukturę, co wynika ze zróżnicowanych odległości między  $\text{Cr-O}$  i  $\text{Cr-Cl}$ . Jony wielochromianowe powstają natomiast poprzez połączenie narożami ograniczonej liczby czworościanów  $\text{CrO}_4$ . Najprostszym z nich jest jon  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Szereg związków chromu posiada dwa stopnie utlenienia. Przykładowo struktura  $\text{Cr}_2\text{F}_5$  charakteryzuje się obecnością  $\text{Cr(II)}$  i  $\text{Cr(III)}$ . Istnieje też duża liczba tlenków o składzie pośrednim między  $\text{CrO}_2$  i  $\text{CrO}_3$ . Należą do niej tlenki  $\text{Cr}_2\text{O}_5$  i  $\text{Cr}_3\text{O}_8$  powstające w procesach termicznego rozkładu odpadów komunalnych. Podobne przypadki spotykamy dla związków  $\text{Cr(III)}$  i  $\text{Cr(VI)}$  oraz  $\text{Cr(IV)}$  i  $\text{Cr(VI)}$ . Związki typu  $\text{M}_2\text{Cr}_3\text{O}_9$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ) powstają pod ciśnieniem w postaci czerwonych kryształków i są nierozpuszczalne w wodzie. Ich struktura składa się z łańcuchów typu rutylu, zbudowanych z ośmiościanów  $\text{Cr}^{\text{IV}}\text{O}_6$  usieciowanych czworościanami  $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4$ . Można więc przypuszczać, że mogą być one trwale sorbowane przez środowisko gruntowe, a tym samym przynajmniej częściowo unieruchomione w szkieletie gruntowym. Na związki te natrafiono w osadach ściekowych pochodzących z przemysłu garbarskiego. Osady te były wielokrotnie wykorzystywane do produkcji kompostu w szkółkach leśnych.

#### 4. Podsumowanie

Jak wynika z prezentowanego przeglądu literatury, ołów i chrom mogą tworzyć szereg połączeń ze związkami mineralnymi i organicznymi. Część tych związków występuje w formie rozpuszczalnej, tym samym posiada charakter substancji łatwo migrującej w środowisku naturalnym, a wówczas może być łatwo roznoszona przez wody powierzchniowe i podziemne. Znaczna część tych metali tworzy związki trudno rozpuszczalne, co ogranicza ich mobilność na drodze sorpcji lub wymiany jonowej. Z tymi procesami możemy liczyć się w środowisku gruntowym, zawierającym minerały ilaste lub substancje organiczne. Ze względu na wieloletnie zaniedbania w zakresie monitoringu odpadów deponowanych na składowiskach i braku uszczelnień podłoża tych obiektów, metale te występują w odpadach, odciekach składowiskowych oraz przeni-



kały do wód podziemnych, a tym samym mogą być przez te wody roznoszone. W świetle możliwości dostępu do nowoczesnej aparatury badawczej, którą posiada coraz więcej specjalistycznych laboratoriów, wydaje się celowe prowadzenie badań metali ciężkich, z uwzględnieniem różnorodnych form specyficznych tych metali.

## Literatura

1. **Janowska B., Sidelko R., Szymański K.:** *Gospodarka odpadami komunalnymi*. Tom IV, 2008.
2. **Wells A.F.:** *Strukturalna chemia nieorganiczna*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1993.
3. Journal of the Chemical Society (London), A,1257, 1970.
4. Journal of the American Chemical Society, 92, 3636, 1970.
5. Journal of solid State Chemistry, 31, 1, 1980.
6. **Dereń J. i in.:** *Chemia ciała stałego*. Wydawnictwo PWN, Warszawa, 1975.
7. Acta crystallographica, B33, 578, 1997.
8. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 365, 1971.
9. Journal of the American Chemical Society, 94, 4345, 1972.
10. **McMurry J.:** *Chemia organiczna*. Wydawnictwo PWN, Warszawa 2000.

## Lead and Chromium Compounds in the Natural Environment and Wastes

### Abstract

Municipal waste landfills generate gases and landfill leachates. Often Wastes are mixed together with soil material of various origin. In such case we have heterogeneous and polyphasic material. Heavy metals have special part in such medium, they can create undefined mineral and organometallic connections. Assessment of phenomena occurring in so diverse material is a serious scientific problem. The presence of those metals in wastes, in case of lack of specific sealing landfill bottom, makes up potential threat for the natural environment, particularly for underground waters. Polish legal acts, concerning environment protection, exclude building and exploitation of objects which do not fulfil modern principles of waste management. However, influence of some old landfills on the environment, because of waste already deposited there, can be significant. The paper is a try to define possible forms of heavy metals, occurring in the aqueous and land environment, on the example of selected lead and chromium compounds, which are said to be toxic mutagenic carcinogenic.

Presented literature review proves that, lead and chromium can create several connections with mineral and organic compounds. Part of those compounds occur in soluble form, so they are substances easily migrating in the natural environment, and

can be spread through superficial and underground waters. Considerable part of those metals creates hardly soluble compounds what limits their mobility on through sorption or ion exchange. Those processes are very important in the soil environment, which contains silty minerals or organic substances. Those metal can be found in wastes, landfill leachates, they were penetrating to underground waters and spreaded that way, because of many years' negligence in the range of monitoring of lanfilled waste and lack proper sealings of landfill bottoms. It seems to be purposeful to carry out investigations of heavy metals regarding various speciation forms of those metals, because more and more specialist laboratories has access to modern laboratory equipment.