

Статья, представленная на встрече, посвященной экологическим вопросам, проходившей в 1999г.

Озеро Иссык-Куль, Кыргызстан, спонсор встречи Фонд Сороса, июнь 1999 г.

ПРИМЕНЕНИЕ ЦИАНИДОВ В ГОРНОРУДНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ: НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ НАУЧНЫХ НАБЛЮДЕНИЙ, СВЯЗАННЫХ С ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ, ТОКСИЧНОСТЬЮ И АНАЛИЗОМ ВОДНЫХ РЕСУРСОВ, ИМЕЮЩИХ ОТНОШЕНИЕ К ГОРНОПРОМЫШЛЕННОЙ ИНДУСТРИИ

Роберт И. Моран (Robert E. Moran), доктор наук по гидрогеологии/геохимии

г. Голден, шт. Колорадо, США

Телефон:(303) 526-1405 Факс:(303) 526-2678

remoran@aol.com

Краткое изложение. Использование соединений цианидов в горнорудной промышленности зачастую представляет собой довольно спорный вопрос. Экологические группы часто акцентируют свое внимание на высоких токсичных свойствах многих соединений цианидов, которые оказывают негативное влияние на человека. Однако представители горнорудной промышленности доказывают тот факт, что используемые разбавленные концентрации цианидов, метод их использования, а также быстрый период разложения данных соединений обуславливает то, что извлечение металлов при помощи цианидов представляет собой очень безопасную альтернативу. Очевидно, что попадание в окружающую среду практически двух тонн цианида натрия в процессе транспортировки на месторождение «Кумтор», а также сопутствующие жалобы медицинского характера и летальные исходы стали причиной того, что людям, особенно населению Кыргызстана необходимо вновь рассмотреть данные претензии. Несмотря на то, что было бы обоснованным задуматься об остром отравлении людей и других живых организмов вследствие аварий, связанных с горнорудным производством, наиболее часто встречающиеся проблемы экологического характера зачастую связаны с постоянным загрязнением поверхностных и подземных вод более низкими концентрациями цианидов и соответствующих продуктов распада. Конечно такое постоянное загрязнение, вследствие попадания в окружающую среду химикатов очень трудно заметить и оценить в отличие от крупномасштабных аварий, вследствие которых, в окружающую среду попадают высококонцентрированные загрязняющие вещества, которые часто ассоциируются с быстрой и заметной гибелью водных организмов. Также по причине того, что сточные воды, образуемые вследствие горнорудного производства, обычно представляют собой сложные смеси цианидов, металлов, органических реагентов и других анионов, очень трудно определить, какой именно химический элемент вызывает проблемы, связанные с токсичностью.

В противовес множеству публикаций по горнорудной промышленности и регуляторных документов, далеко не все цианиды, используемые при обработке полезных ископаемых, подвергаются быстрому распаду, превращаясь в более безопасные вещества. Многие из распадающихся соединений, известные как менее токсичные, чем исходные цианиды, проявляют свои токсичные свойства по отношению к водным организмам и могут присутствовать в окружающей среде в течение долгого периода времени. Некоторые из этих форм токсичных продуктов распада включают в себя свободные цианиды, метал-цианид-содержащие комплексные соединения, соединения цианидов и органических элементов, хлорида цианогена, цианатов, тиоцианатов, хлорамина и аммиака. К сожалению, многие из химических элементов не выявляются в процессе проведения обычного лабораторного анализа, который стандартно проводится в отношении проб воды, имеющих отношение к горнорудной промышленности. Таким образом, такие элементы зачастую не обнаруживаются. По многим причинам, национальные и международные органы регулирования (и кредитные учреждения) не требуют проведения мониторинга в отношении многих химических элементов.

Обоснованный отбор проб и анализ водных ресурсов на наличие цианидов и соответствующих продуктов распада представляет собой очень сложный процесс, и вызывает определенные сомнения. Вследствие технических и регулятивных ограничений, фактическое присутствие, свойства в отношении стойкости и токсичность данных соединений в природных водных источниках не определены. В результате, можно констатировать тот факт, что негативное влияние на водные организмы и особенно чувствительные популяции рыб, от попадания в окружающую среду цианидов и сопутствующих продуктов распада в процессе переработки полезных ископаемых недооценено и недостаточно изучено — как в развитых, так и в менее развитых странах.

Примечание: в представленном документе описываются только выборочные аспекты химических и токсических свойств цианидов в водных объектах, которые подвержены влиянию горнорудных процессов, связанных с крепкими горными породами, следовательно, целью данного документа не является всеобъемлющий обзор. Данный доклад был написан для неспециализированной аудитории, которая обладает поверхностными знаниями в области химии. В данном документе под водными объектами, имеющими отношение к горнорудным процессам, подразумевается вода, подверженная влиянию отходов горнорудной промышленности — таких как, растворы, получаемые в процессе выщелачивания, хвосты, отвалы пород, прошедших процесс выщелачивания, пустые породы, а также сточные воды. Водные источники могут быть самые разнообразные, а именно: реки, озера, подземные воды, западинные озера и океаны.

Введение. Использование соединений цианидов в горнорудной промышленности влечет за собой возникновение множества противоречивых и запутанных вопросов. В технической и регуляторной документации, используемой в горнорудной промышленности, очень часто указывается, что цианиды очень быстро распадаются в воде, при этом необходимо отметить, что при условии попадания солнечных лучей, они распадаются на более безопасные соединения такие как, диоксид углерода и соль азотной кислоты. В последнем отчете, предоставленном предприятиями горнорудной промышленности и производителями цианидов (М. Дж. Логсдон (Logsdon) и др., 1999 г.) написано следующее: «При попадании оксидов цианидов или других оксидантов в атмосферный воздух, они разлагаются и не накапливаются. Данные химические соединения представляют собой смертельный яд, если попадают в организм в огромных дозах, наличие данных химических соединений в маленьких концентрациях не вызывает хронических отравлений или проблем, связанных с окружающей средой.» Однако, одной из характеристик цианидов, является то, что они могут легко вступать в химические реакции со многими другими химическими элементами и молекулами, формируя при этом как минимум сотни различных соединений (Флин и Хаслем (Flynn and Haslem), 1995 г.). Многие из этих продуктов распада, хотя и обладают меньшей токсичностью, чем исходные цианиды, обладают известными токсичными свойствами в отношении водных организмов и могут сохраняться в окружающей природной среде на протяжении долгого периода времени. Дополнительно, существуют доказанные факты того, что некоторые формы данных соединений могут аккумулироваться в тканях растений (Айзлер (Eisler), 1991 г.) и могут вызывать хроническое отравление у рыб (Хеминг (Heming), 1989 г.; а также ряд других исследований, далее описанных в данном документе). Тем не менее, органы государственного регулирования не требуют от горнорудных предприятий проводить мониторинг этих токсичных соединений цианидов. Таким образом, в то время, как многие цианиды, используемые на объектах горнорудной промышленности, довольно легко распадаются либо в результате естественного разложения либо в результате разнообразных процессов обработки, которые *зачастую* применяются специально для этих целей, значительные объемы исходных цианидов формируют другие потенциально токсичные соединения, которые могут сохраняться в течение долгого периода времени при этом оставаясь неучтенными в процессе мониторинга.

История вопроса. Соединения цианидов широко используются при обогащении полезных ископаемых с целью извлечения как драгоценных, так и недрагоценных металлов из горных пород. При извлечении золота разбавленные растворы цианидов распыляются на дробленую руду, которая размещается в отвалах пород, также называемых горной массой или же вперемешку с рудой в закрытых резервуарах. Цианиды прикрепляются к мельчайшим частицам золота, формируя водорастворимые соединения цианистого золота, из которого в последующем можно извлечь золото. Аналогичным образом цианид используется для извлечения из руды серебра. При извлечении недрагоценных металлов, таких как медь, никель, кобальт,

молибден и т.д., цианид используется в процессе дробления и обогащения для отделения необходимых металлов от пустых пород. Как при обработке драгоценных, так и не драгоценных металлов, цианиды и сопутствующие соединения в основном содержатся в отсортированных пустых породах.

В основном термин «цианид» имеет отношение к ряду соединений, как натуральных, так и созданных искусственно. Химическая группа цианид (CN), подразумевает собой наличие одного атома углерода и одного атома азота. Около 80 процентов цианидов, производимых в коммерческих целях используются при производстве органических химикатов, таких как нитрил, нейлон и акриловый пластик (М. Дж. Логсдон (Logsdon) и др., 1999 г.). Некоторые растения, почвенные бактерии и несколько видов беспозвоночных организмов производят натуральные цианиды и сопутствующие соединения. Г. Диксон (G. Dixon) (личные коммуникации, 1999 г.) сообщает, что некоторые сине-зеленые водоросли естественным путем производят свободные цианиды при концентрациях ниже, чем 5 микрограмм на литр. Селекционные съедобные растения содержат потенциально токсичные концентрации разнообразных соединений аналогичных соединениям цианидов, например: маниока, бамбук, лимская фасоль, миндаль, сорго (Айзлер (Eisler), 1991 г.). **Тем не менее, соединения цианидов редко присутствуют в незагрязненных водных источниках в значительных концентрациях по отношению к окружающей среде.**

Цианиды легко соединяются с основными металлами и металлическими микроэлементами — это свойство, которое используется при извлечении металла из руды. Одна из характерных особенностей цианидов заключается в том, что они легко вступают в химические реакции со многими химическими элементами, образуя при этом ряд токсичных родственных соединений цианидов. Так как в составе цианидов присутствует углерод, и они являются органическими соединениями, они легко вступают в реакции с веществами, в составе которых присутствует углерод, включая также живые организмы.

Невзирая на всю сложность, существует только три категории цианидов, используемых в горнорудном производстве: свободные цианиды, цианиды, диссоциируемые со слабой кислотой или полные цианиды. Очень часто, регулирующие органы требуют проведение мониторинга только для одной из трех категорий. Более того, аналитическая процедура, используемая для определения данных категорий цианидов, не позволяет выявить наличие многих токсичных продуктов распада соединений цианидов (см. далее). Кто-то полагает, что процедура, называемая **полные цианиды** позволяет определить все формы цианидов, но это не так. Например, при проведении стандартного анализа цианидов невозможно определить соль циановой кислоты и тиоцианиды, которые представляют собой два самых значимых продукта распада, которые можно обнаружить на участках добычи. Образцы воды с участков, где цианиды используются для химической обработки могут включать в свой состав цианиды, диссоциируемые со слабой кислотой или полные цианиды, концентрации которых достаточно низкие или неопределяемые, даже в случаях, когда такие пробы воды анализируются специально на предмет наличия солей циановой кислоты и тиоцианидов, результаты данных исследований обычно следующие: десятки миллиграмм на литр (мг/л) или более в отношении их соединений.

В ряде исследований и комплекте регулятивных документов описываются данные категории родственных соединений цианидов, их токсичность, а не концентрации, следовательно, их потенциальное присутствие также рассматривается как аспект, не имеющий большого значения. Так при стандартном анализе не обращается внимание на другие соединения, зачастую невозможно узнать присутствуют ли они в водах объекта и в каких концентрациях.

Цианиды используются в горнорудной промышленности в огромных объемах, и в основном их использование не оказывает обширного негативного влияния. Тем не менее, в последних изданиях средств массовой информации появились сообщения об аварийных попаданиях цианид-содержащих отходов обогатительных процессов в окружающую среду. в Гайане в результате прорыва дамбы на золотодобывающем предприятии Омай (Omai), в 1995 году Более 860 миллионов галлонов цианид-содержащих хвостов попали в местную реку. Неудачная конструкция резервуара для выщелачивания на золотодобывающем предприятии Голд Кварри (Gold Quarry) в штате Невада привела к утечке 245,000 галлонов цианид-содержащих отходов, которые попали в два местных водоема в 1997 году. Двадцать девятого мая 1998 года от 6 до 7 тонн цианид-содержащих хвостов попали в реку Вайтвуд Крик (Whitewood Creek) на Черных Холмах (Black Hills), штата Южная Дакота с золотодобывающего

предприятия Хомсайк, что привело к массовой гибели рыбы в водоеме. Прорыв дамбы на месторождении цинка в Лос Фрэйлс (Los Frailes) на юге Испании в апреле 1998 г. спровоцировало попадание в реку и на близлежащие фермерские земли около 1.3 миллионов галлонов кислоты и металл-содержащих хвостов. Пока в новостях относительного массовой гибели рыбы не будет упомянуто, что в отходах содержатся цианиды или родственные соединения, их наличие, кажется, наблюдается только в процессе извлечения металлов, которое происходит на объекте. И одно из последних сообщений в средствах массовой информации о том, что двадцатого мая 1998 года грузовик с цианидом, предназначенным для золотодобывающего предприятия Кумтор в Кыргызстане, упал с моста в реку, в результате чего 1762 кг цианистого калия попали в водоем. (Хинс (Hynes) и другие, 1998 г.; Р.Е. Моран (Moran, R. E.), 1998 г.).

Авария, произошедшая в Кыргызстане и ее негативное влияние на окружающую среду, представляет собой один из ярчайших примеров, подтверждающих необходимость изучения ограниченности нормативных документов и системы мониторинга, а также ряда неточностей, которые существуют в отношении данных о химическом составе и токсичности цианидов, влияющих на высокочувствительные водные организмы. Данный вопрос будет освещен в заключительной части данного документа.

Химический состав основных цианидов

Большая часть данного раздела основывается на следующих ссылках: Смит и Маддлер (Smith and Mudder), (1993 г.); Департамент природных ресурсов штата Колорадо, (1999 г.); Дж. С. Скотт (Scott, J. S.) и Дж. Инглз (J. Ingles), 1987 г.; Флинн (Флин) и Хаслем (Хаслем), (1995 г.); Дж. С. Скотт (Scott, J. S.) и Дж. Инглз (J. Ingles), 1986 г.; Окружающая среда Австралии, (1998 г.). Данный и другие разделы были разработаны на основании телефонных переговоров с Доктором Овен Матрэ (Dr. Owen Mathre), химика-консультанта, бывший химик-исследователь, который работал более 30 лет вместе с Е.И. ДюПон, являющимся одним из основных производителей промышленных цианидов.

Свободный цианид

Наиболее часто, цианиды используются на объектах горнорудной промышленности в виде цианида натрия (NaCN). Он представляет собой белый твердый легко растворимый в воде химикат, содержащий в себе ион натрия, Na^+ и ион цианида, CN^- . Некоторые ионы CN^- затем превращаются в HCN , цианистоводородную или синильную кислоту. Ион цианида, CN^- и цианистоводородная кислота, HCN , часто совместно называются свободными цианидами, при этом существующий относительный объем в основном регулируется водородным показателем среды (рН).

Ион цианида, CN^- , представляет собой преобладающую стабильную форму свободных цианидов, которые превышают рН примерно на 9.0 - 9.5, в зависимости от растворимых твердых концентраций воды. При снижении рН, увеличение количества CN^- , приводит к превращению такового в цианистоводородную кислоту, HCN . Процентное соотношение HCN , которое продолжает ускорять процесс понижения уровня рН в будущем, до тех пор, пока при показании рН равном 7.0, около 99.5% не будут проявляться в виде HCN . При показании рН ниже 7.0, практически все рассеиваемые цианиды представлены в виде HCN . Таким образом, большой объем цианидов в природных водных источниках представлен в виде HCN в то время как «натуральный» диапазон рН варьируется между 6.0 и 8.5.

HCN легко формирует газообразные соединения, которые попадают в атмосферный воздух (такой газ может использоваться в специальных камерах.). В литературе, посвященной вопросам горнорудной промышленности, акцентируется вопрос, связанный с испарением, как основным фактором, влияющим на сокращение концентраций соединений цианидов в отходах горнорудной промышленности. Похоже, что значительный объем газообразного HCN попадает в атмосферный воздух из технологических растворов (или другие цианид-содержащие водные растворы), однако в результатах Геологических Исследований США (Джонсон (Johnson) и другие, 1999 г.) указано, что имеет место утеря незначительного количества цианидов рамках технологических процессов. В данных исследованиях указано, что основной объем массы свободных цианидов превращаются в другие формы и сохраняются в отвалах выщелачиваемых пород посредством адсорбции или отложений.

Многие растворы, получаемые в процессе горнорудного производства, такие как растворы хвостов и выщелачивающие растворы, сохраняются при щелочном показании уровня рН, который выше 10.0, так как

извлечение металла более эффективно при таком pH. Это сопровождается добавлением в цианид-содержащие растворы щелочных соединений, таких как известь или гидроксид натрия. Высокий уровень pH раствора также предотвращает образование газообразных соединений HCN, а также случайные отравления людей, работающих на горнорудном производстве посредством вдыхания. Все формы свободных цианидов при попадании во внутрь очень токсичны для людей и водных экосистем, даже если pH раствора очень высокий.

Свободные цианиды легко в течении нескольких часов или дней могут вступать в реакцию практически со всеми химическими элементами, с которыми они контактируют, производя при этом ряд новых соединений. Такие соединения часто классифицируются на следующие группы: соединения простых цианидов; комплексные соединения цианидов; а также цианид-содержащие соединения.

*Когда в технической документации упоминаются **цианиды**, в основном подразумеваются твердый цианид натрия или его эквивалентные формы и только формы свободных цианидов. Таким образом, когда утверждается, что цианиды не накапливаются и сохраняются в окружающей среде – это получается правильно с технической точки зрения, однако здесь не упоминается ряд других форм токсичных соединений цианидов, которые как раз могут накапливаться и сохраняться в окружающей среде. Многие из этих продуктов распада могут при благоприятных условиях в последующем представлять собой свободные цианиды.*

Соединения простых цианидов

Такие соединения как цианид натрия, NaCN, цианистый калий, KCN и цианид кальция, Ca (CN)₂ все представляют собой легко растворимые соединения и называются соединениями простых цианидов. Некоторые соединения простых цианидов нерастворимые, такие как Zn(CN)₂, CuCN, Ni(CN)₂, а также AgCN.

Металл-цианид-содержащие комплексные соединения

Цианиды связываются с множеством других органических и неорганических молекул, формируя соединения, называемые комплексными соединениями цианидов.

Руда с низким содержанием золота, подходящая для выщелачивания цианидом может содержать лишь от 0.5 до 1 грамма золота на тонну (от 0.5 до 1.0 частиц на миллион золота). В противовес, аналогичная руда может также иметь в своем составе другие металлы, такие как медь, цинк и никель в концентрациях, которые варьируются от десятков до тысяч частиц на миллион. Таким образом, цианид-выщелачивающие растворы могут содержать ряд комплексных соединений цианидов и металлов. Такие комплексные соединения в основном менее растворимые, чем свободные цианиды (Окружающая среда Австралии, 1998 г.), а также часто формируют фазы раствора, которые впоследствии оседают. Как только такие сложные соединения сформировались и попали в около поверхностную окружающую среду, они начинают разлагаться при разных скоростях, некоторые быстро, другие достаточно медленно. Разложение комплексных соединений металлов и цианидов способствует попаданию цианидов в почву или воду. Сложные соединения, которые распадаются наиболее легко, относятся к слабым комплексным соединениям, а те, которые более устойчивы к процессу распада, называются сильными комплексными соединениями. Слабые и умеренно-слабые комплексные соединения могут распадаться в слабых и умеренно-сильных кислотах, которые способствуют попаданию в окружающую среду значительных концентраций свободных цианидов. Примеры по каждой категории приведены ниже:

Слабые комплексные соединения - $Zn(CN)_4^{-2}$, $Cd(CN)_3^{-1}$.

Умеренно сильные комплексные соединения - $Cu(CN)_2^{-1}$, $Ni(CN)_4^{-2}$, $Ag(CN)_2^{-1}$.

Сильные комплексные соединения - $Fe(CN)_6^{-4}$, $Co(CN)_6^{-4}$, $Au(CN)_2^{-1}$.

Некоторые из сильных комплексных соединений не распадаются при наличии сильных кислот, но распадаются при воздействии световых волн разной длины, провоцируя попадание в окружающую среду свободных цианидов. Особенно это касается синеродистого железа, которое представляет собой наиболее часто встречающуюся форму отходов горнорудной промышленности. Флинн и Хаслем (Flynn and Haslem) (1995 г.) заявляют, что комплексные соединения цианида с железом, кобальтом и ураном не распадаются

под воздействием кислоты или оснований, но при этом могут поглощать видимые ультрафиолетовые лучи, распадаясь при этом в свободные цианиды. Если быть точными, данное заявление не является абсолютно верным, так как существует много ссылок, в которых указывается, что такие комплексные соединения могут распадаться при воздействии очень сильных кислот.

Период распада данных комплексных соединений также зависит от температуры воды, pH, общего объема растворимых твердых частиц и концентраций таких соединений. Некоторые комплексные соединения распадаются более быстро, под воздействием солнечного света, CO₂, содержащегося в атмосфере и воздуха. Также некоторые комплексные соединения распадаются более быстро, в процессе фильтрации через почву, а также в процессе перемешивания и агитации при помощи ветра или воздушных потоков, или же в процессе метаболизма, которому способствуют бактерии.

Комплексные соединения цианидов устойчивые к щелочным средам обычно быстро распадаются в средах с нейтральным или низким pH, однако необходимо отметить, что некоторые комплексные соединения могут не распадаться десятилетиями. Автор сталкивался с цианид-содержащими отложениями на кобальт-никелевом месторождении в шт. Миссури (США), в которых содержится ряд миллиграммов на килограмм полных CN уже более 25 лет после того, как процесс обогащения был прекращен, что указывает на стойкость некоторых комплексных соединений – возможно это комплексные соединения цианидов с железом и кобальтом. В образцах кирпичей, бетона, штукатурки и строительных растворов, взятых из зданий концентрационного лагеря Освенцим-Бжезовица через 45 лет после прекращения использования всех цианидов до сих пор можно обнаружить определенные концентрации цианидов, предположительно синеродистое железо (Маркевиц (Markiewicz) и другие, 1994 г.).

Родственные соединения цианидов

Цианиды в растворах, используемых в горнорудном производстве, могут подвергаться реакциям нескольких типов, формируя при этом родственные соединения цианидов различного уровня токсичности. Следующие родственные соединения цианидов рассматриваются, как токсичные по отношению к водным организмам (см. следующий раздел), хотя в основном при концентрациях, которые гораздо выше, чем концентрации свободных цианидов.

Соль циановой кислоты (цианат), NCO⁻, формируется, когда щелочные растворы вступают в реакцию с такими оксидантами, как хлор, гипохлорит, озон, диоксид серы/кислород и пероксид водорода. Фактически, в горнорудной промышленности для инициирования процесса распада цианидов в отходах очень часто используются некоторые из этих оксидантов. Когда гипохлорид используется для разрушения цианида в щелочных растворах (данный процесс относится к щелочному хлорированию), формируется промежуточное токсичное соединение, **хлорид цианогена**, ClCN, которое потом превращается в цианат. Так как хлорид цианогена более летучий, чем HCN, он может быть менее устойчивым и в течении нескольких минут в процессе распада превращается в цианат при показателе pH от 10 до 11. Данный химический процесс превращения хлорида цианогена довольно сомнительный при низких показателях pHs. Хайнс (Hynes) и другие (1998 г.) заявляют, что хлорид цианогена представляет собой растворимый газ, который остается в растворе при pH больше 8. Разнообразные штаммы микроорганизмов также способствуют превращению цианидов в цианаты, а затем в диоксид углерода. Щелочные растворы могут также в результате превратиться в **хлорамин**, NH₂Cl, или аналогичные соединения хлористого аммония. Хлорамин менее токсичен, чем CN⁻, однако похоже, что он должен присутствовать в более высоких концентрациях и при этом он может сохраняться в течении долгого периода времени.

Свободные цианиды также могут вступать в реакцию с образованиями серы, которая может содержаться в сточных водах горнорудного производства. Такие образования серы представляют собой просто серу, тиосульфат или ионы сульфидов, формирующие **тиоционаты**, SCN⁻. **Тиоционаты** также соединяются с металлами, формируя комплексные соединения тиоционатов с металлами. Пламли (Plumlee) и другие, (1995 г.) сообщают, что относительно высокие концентрации тиоционатов могут сохраняться при условии присутствия кислотных растворов. После формирования, тиоционаты могут также превратиться в свободные цианиды и сульфаты, особенно когда структура цианидов разрушается, при условии использования недостаточных оксидантов. Концентрации тиоционатов в диапазоне десятком миллиграмм на литр также отмечаются в хвостовых волах мелких пульверизаторов с показателем pHs выше 10.0. в процессе

разрушения INCO, многие соединения цианидов превращаются в цианаты и тиоцианаты. Концентрации тиоцианатов в объеме от 168 до 680 мг/л могут быть обнаружены в сточных водах, образываемых в процессе переработки (Ланно (Lanno) Диксон (Dixon), 1994 г.).

Свободные цианиды также формируют **цианы**, NC-CN, при соответствующей кислотности, когда присутствует такой оксидант, как окисленный минерал, содержащий медь. Формирование циана не предполагается, когда растворы, используемые в производстве очень щелочные, однако могут образовываться при вступлении в контакт с кислотными водами, образываемыми в процессе шахтного водоотлива или же при условии контакта кислотного раствора с цианид-содержащими растворами. Циан при комнатной температуре представляет собой газообразное вещество, который использовался при газовых атаках во время войны. Еще не ясно, почему циан устойчив в умеренно щелочных растворах или водах с относительно нейтральным показателем pH.

Химическое разложение многих вышеуказанных как самих цианидов, так и их родственных соединений часто приводит к образованию высоких концентраций **нитратов** и/или **аммиака**. Последний может также достигать концентраций, которые токсичны по отношению к водным организмам. В то время, как многие формы цианидов начинают легко распадаться под влиянием атмосферного воздуха, воды и солнечного света, то аналогичные соединения могут сохраняться в окружающей среде, в случае, если таковые попали туда в зимний период, когда озера или ручьи были покрыты льдом и снегом, а температуры была пониженная. В областях с большим объемом осадков и постоянной облачностью скорость естественного распада цианидов достаточно низкая. (Окружающая среда Австралии, 1998 г.). Данный феномен также характерен для участков с тропическим климатом.

В основном, большее количество исследований, связанных с цианидами, используемыми в горнорудных процессах, проводились при условии наличия щелочных сред. В результате, у нас нет достаточного объема сведений в отношении устойчивости, сохранения и метаболического пути многих цианидов и родственных соединений в умеренно щелочных и кислотных средах.

Токсичность Соединений цианидов

(Следующая информация подготовлена на основании работ Дж. Инглз (Ingles, J.) и Дж. С Скотт (J. S. Scott), 1987 г., Р. Айзлер (Eisler R.) и Т. Хеминг (Hemin. T.), 1991 г.; Хеминг (Heming), 1989 г.; а также Палмес (Palmes), 1991г. Ланно (Lanno) и Диксон (Dixon), 1996 г.; С. Кеван (Kevan, S.) и Д.Г. Диксон (D.G. Dixon), 1991г., 1996 г.; Браун (Brown) и другие., 1995 г.; Ланно (Lanno) и Диксон (Dixon), 1994г.; Раби (Ruby) и другие 1979 г.; Диксон (Dixon) и Ледис (Ледак), 1981 г.; Диксон (Dixon) и Спраг (Sprague), 1981 г.); а также при консультации Д.Г. Диксон (D.G. Dixon), профессора биологии Университета Ватерлоо, Канада).

Представленные ограничения в отношении стандартных аналитических методов для измерения цианидов и наличия продуктов распада цианидов в сточных водах, обуславливают то, существуют определенные сомнения в отношении токсичности разнообразных форм цианидов по отношению к живым организмам. Большинство сомнений присутствуют в связи с тем, что наряду с цианидами и родственными соединениями, воды, имеющее отношение к горнорудным процессам также содержат сложные смеси потенциально-токсичных металлов и неметаллов. В связи с этим определить, какой именно химикат на самом деле оказывает токсическое влияние довольно сложно.

В литературе по горнорудной промышленности не всегда можно найти информацию, связанную с токсичностью соединений цианидов. Взамен этого, зачастую можно прочитать следующее: «Цианат водорода и ионы цианата обладают значительно меньшей токсичностью, чем HCN», а также, «Тиоцианат представляет собой относительно нетоксичное вещество при сравнении с цианидом» (Смит (Smith) и Маддер (Mudder), 1993 г.). Можно сказать, что в данном случае токсичностью продуктов распада соединений цианидов пренебрегли.

Цианиды присутствуют в сточных водах горнорудной промышленности в разнообразных формах, для многих из которых нет установленных критериев по отношению к качеству вод. Действующие критерии качество вод, установленные Агентством по Охране Окружающей Среды США в отношении цианидов составляют 5.2 микрограмм на литр ($\mu\text{g/L}$) для пресноводной флоры и фауны и $1.0\mu\text{g/L}$ для флоры и фауны

морских экосистем (Агентством по Охране Окружающей Среды США, 1986г.). Также не существует никаких критериев для других токсичных родственных соединений цианидов, включая цианаты, тиоцианаты, хлорид цианогена и метал-цианид-содержащие комплексные соединения .

Токсичность для рыбы

В таблице 1 приведены суммарные данные в отношении токсичности цианидов и их родственных соединений, которые могут быть обнаружены на горнорудных участках. Обсуждение вопроса токсичности по каждому из этих соединений акцентируется на рыбах, так как они представляют собой наиболее уязвимые организмы, и могут быть подвержены негативному влиянию даже небольших концентраций. Например, рыба погибает под воздействием цианида, даже если его объем составляет *микрограмм на литр*, тогда как птицы и млекопитающие гибнут в основном от воздействия цианидов, концентрации которых измеряются в *миллиграммах на литр*.

Хроническое отравление наблюдается при таких концентрациях цианидов, которые приводят к гибели более, чем 50 процентов тестовой популяции в течении 96 часов (Инглз (Ingles) и (Scott), 1987г.). Хроническим воздействием считается воздействие, таких концентраций, значение которых не предполагает летальных исходов. Некоторые хронические эффекты могут длиться до 10 дней после попадания элементов в окружающую среду. Дополнительно, хроническое воздействие цианидов может влиять на репродуктивную функцию, физиологию и уровни активности многих видов рыб, а также создавать условия несовместимые с выживаемостью. Является ли эффект токсичности HCN кумулятивным до конца не известно.

В таблице 2 перечислены несколько факторов, которые влияют на уровень токсичности цианидов по отношению к пресноводным рыбам.

В современном процессе выщелачивания при помощи цианидов используются слабые растворы цианида натрия, несмотря на то, что такие растворы могут изначально содержать от 100 до 500 мг/л свободных цианидов. После использования в процессе выщелачивания, обезметаленный раствор может содержать общий объем цианидов от 50 до 2000 мг/л (Логсдон (Logsdon) и другие 1999г.). Ланно (Lanno) и Диксон (Dixon) (1994г.) сообщают, что концентрации тиоцианидов варьируются между 168 и 680 мг/л в сточных водах, получаемых в процессе обогащения золота при использовании INCO, вследствие процесса распада цианидов. К сожалению, данные о продуктах распада цианидов обычно не собираются и не анализируются в виде отчетов.

Джордж Диксон (George Dixon) сотрудник Университета Ватерлоо, Канада (личные контакты, 1999 г.) утверждает, что наши основные расхождения заключаются в понимании вопроса, связанного с токсичностью цианидов по отношению к водным организмам. Таким образом, информация в Таблице 1 отражает только поверхностную картину все сложности вопроса относительно токсичности. Например, очень мало фактов известно о биологической и химической трансформации твердых метал-цианид-содержащих комплексных соединений, когда таковые оказывают определенное влияние на организмы. Также очень мало фактов известно о потенциальной токсичности таких комплексных соединений на рыб и беспозвоночных или же скорости распада свободных цианидов. На горнорудных участках, где зачастую используется процесс распада цианидов INCO формируются сточные воды, содержащие цианиты, тиоцианаты и свободные цианиды одновременно. Теоритически такие смеси должны провоцировать синергетическую токсическую реакцию, но это не принимается во внимание. Только несколько аспектов известно о хронической токсичности цианитов. Токсичность цианитов и тиоцианатов может быть недооценена, так как эксперименты очень часто проводятся на икре рыб, которая довольно непроницаемая в отношении таких веществ. Икра рыбы остается неплотной только приблизительно в течении 20 минут после ее отложения, затем мембрана становится твердой и непроницаемой.

В то время как многие технические сточные воды соответствуют выпущенным химическим стандартам (в Канаде), по результатам биопроб они все равно остаются токсичными по отношению к организмам. Таким образом, сложные смеси оказывают токсический эффект, который мы не принимаем во внимание должным образом, или же в таких водах содержатся токсичные вещества, которые просто не выявляются и не регулируются. Доктор Диксон (Dixon) рассматривает воды с содержанием цианидов, дислоцируемых в

Токсичность по отношению к людям

1. *Тема, связанная с токсичностью цианидов по отношению к людям зависит от многих физиологических параметров. Необходимо отметить, что соединения цианидов широко используются в современном обществе, и, что они представляют один из множества видов потенциальных ядов, которые мы используем в нашей повседневной жизни (таких как: известь, бензин, бытовые чистящие средства), этом существуют разнообразные виды цианидов. Виды цианидов отличаются в зависимости от того, в какие необычайно сложные и разнообразные взаимодействия они вступают. Наиболее веская причина, по которой нам необходимо обратить внимание на цианиды, это то, что они используются при исполнении смертных приговоров. Так HCN является активным компонентом «Циклон Б» (Zyklon B) химиката, использовавшегося Немцами для массового уничтожения людей в газовых камерах концлагерей Освенцим, Бжезовица и Майданек (Прессак (Pressac), 1989г.). Конечно, общественность очень бурно реагирует, всякий раз, когда обсуждается тема цианидов – но на это есть свои резонные исторические причины.*

Стэнтон (Stanton) и другие (1986 г.) заявляет, что HCN попадающие в организм через рот являются фатальными для человека в дозах, составляющих от 50 до 200мг, что соответствует размеру немного больше, чем рисовое зернышко. Доктор Гэрри Хенингсен (Dr. Gerry Henningsen), токсиколог, работающий в Агентстве по Охране Окружающей Среды США сообщает, что концентрации, превышающие 40 - 200 мг/л оказывают токсичное влияние на млекопитающих, включая людей (из устной беседы, сентябрь 1998 г.). Если человека подвергнуть влиянию более высоких доз, то летальный исход может наступить в течение нескольких минут.

В соответствии с рядом промышленных изданий, можно констатировать тот факт, что цианистый натрий используется в горнорудной промышленности на протяжении десятилетий и при этом не было зарегистрировано никаких несчастных случаев с летальным исходом, имеющих отношение к использованию цианидов. В одном из последних ведомственных отчетов (Логсдон (Logsdon) и другие, 1999 г.) указывается, что по результатам исследований промышленных аварий, зарегистрированных в Австралии, Канаде, Новой Зеландии и Соединенных Штатах Америки, что цианиды были связаны только с тремя летальными исходами вследствие несчастных случаев, произошедших на рудниках за последние 100 лет. В мае 1998 г. Правительственными органами Кыргызской Республики было зарегистрировано 4 летальных исхода, связанных с цианидами, которые попали в окружающую среду в результате произошедшей аварии в процессе транспортировки цианидов на месторождение. В отчете, предоставленном Канадским центром по разработке техники для добычи полезных ископаемых и энергетики (CANMET) (Хайнс (Hynes) и другие, 1998 г.) утверждается, что ни один из зарегистрированных летальных исходов не был напрямую связан с цианидами (см. Ситуационное исследование в Кыргызстане, стр. 10).

Мониторинг и анализ цианидов, используемых на добычных участках

(Большая часть информации, представленной далее по тексту представлена на основании материалов Американская ассоциации общественного здравоохранения, 1995 г., раздел 4500-CN.; Смит (Smith) и Маддер (Mudder),1993 г.)

«Несмотря на значимость, анализ цианидов в растворах, используемых в горнорудном производстве остается источником беспокойства и замешательства горнорудных компаний и регулирующих органов власти» Смит (Smith) и Маддер (Mudder),(1993 г.).

Высокая химическая активность цианидов и родственных соединений обуславливает сложность проведения анализа проб, что приводит к тому, что в данных зачастую содержится много ошибок. Также в пробах воды очень часто содержатся химикаты, которые влияют на результаты анализов цианидов. Тем не менее, пробы воды, отобранные на рудниках в основном проверяются только на наличие трех форм цианидов: свободные цианиды; цианиды, диссоциируемые в слабых кислотах, а также целые цианиды.

Методы проведения аналитических анализов цианидов

В отчетах по результатам аналитических анализов свободных цианидов CN приводится суммарная информация по обоим формам свободных цианидов: свободным цианидам и цианидам, диссоциируемым в слабых кислотах.

Метод анализа цианидов, диссоциируемых в слабых кислотах подразумевает измерение свободных цианидов плюс комплексных соединений цианидов, которые распадаются в горячих, среднекислых растворах с показателем рН равным приблизительно 4.5. Метод анализа полных цианидов подразумевает измерение свободных цианидов и цианидов, диссоциируемых в слабых кислотах плюс сложные соединения металлов, которые распадаются в горячих, концентрированных кислых растворах (рН <1.0). Общий анализ подразумевает собой анализ основного объема метал-цианид-содержащих комплексных соединений, включая наиболее сильные комплексные соединения, при этом в рамках такого анализа нельзя определить многие органические соединения цианидов. (Хотя органические соединения цианидов не обнаруживаются в значительных концентрациях на добычных участках, тем не менее не понятно почему пробы не подвергаются должному анализу на предмет наличия данных соединений.)

Анализ цианидов, диссоциируемых в слабых кислотах, а также анализ полных цианидов или родственных с цианидами соединений обязательно должен проводиться на участках горнорудной промышленности. **Например, на основании анализа цианидов, диссоциируемых в слабых кислотах нельзя определить: цианаты, тиоцианаты, основные цианы, хлорид цианогена, хлорамины, многие органические соединения цианидов, а также сложные соединения золота, платины и кобальта, а самое главное сложные соединения синеродистого железа. На основании анализа полных цианидов нельзя определить: цианаты, тиоцианаты, хлорамины, многие органические соединения цианидов, а также сложные соединения золота, платины и кобальта.** Таким образом, при использовании данных анализов нельзя измерить общий объем концентрации цианидов и их родственных форм. Если кто-либо пожелает определить, например, концентрацию цианитов или тиоцианатов, в лаборатории необходимо запросить анализ именно на данные параметры.

Многие органы государственного регулирования требуют проведение мониторинга в отношении свободных цианидов и цианидов, диссоциируемых в слабых кислотах, особенно при консервации объектов. Другие же формы цианидов, охваченные в данном отчете, остаются без внимания. При этом необходимо отметить, что обсуждаемые в данном документе свойства стабильности метал-цианид-содержащих комплексных соединений, полных цианидов представляют собой реальные предпосылки для проведения измерений в отношении их токсичности. Этот аспект имеет особенное отношение к тому факту, что пищеварительная система рыб и млекопитающих сильно кислотная, показатель рН равен 0.9-1.8, следовательно, общий анализ при данных условиях покажет более оптимальные результаты.

Как уже упоминалось ранее, сложность и сомнительность некоторых анализов цианидов в основном не позволяет интерпретировать данные, полученные на основании стандартного анализа во многих случаях не точнее, чем ± 0.005 мг/л или даже ± 0.01 мг/л. Концентрации, значения которых ниже данного уровня часто не уделяют особого внимания, за исключением случаев, подразумевающих более детальные исследования.

Ситуационное исследование: Авария, произошедшая в Кыргызстане, в результате которой цианид попал окружающую среду

20 мая 1998 г., грузовик, который перевозил цианид на месторождение «Кумтор» в Кыргызстане, упал с моста, в результате чего 1762 кг цианистого натрия попало в верхнее течение реки, обеспечивающей водой несколько сел. Так как данное вещество являлось концентрированной формой цианида, а не хвостами или водами кучного выщелачивания, то данный инцидент объясняет многие проблемы, связанные как с окружающей средой, так и с нормативной базой, приведенные в данном документе. Факты, которые обнаружили через несколько дней после аварии, стали главной темой для обсуждений и разногласий. Не прошло и нескольких дней, как сотни, а может даже и тысячи местных жителей начали обращаться в местные медицинские учреждения. Согласно отчету Министерства обороны РФ, по крайней мере один смертельный случай вследствие попадания цианида в окружающую среду все-таки произошел. Горнодобывающая компания и некоторые должностные лица Кыргызского правительства, которые обладали контрольным пакетом акций месторождения, утверждали, что в результате аварии практически никакого значительного воздействия на живые организмы или окружающую среду не произошло. Также был сделан Общий вывод в исследовании ученых из Канады и России под контролем Канадского центра по разработке техники для добычи полезных ископаемых и энергетики (Хайнс (Hynes), и др., август, 1998 г.).

Ниже приведены **самые важные** заключения исследования, финансируемого Канадским центром по разработке техники для добычи полезных ископаемых и энергетики:

1. Концентрация цианида в воздухе была значительно ниже норм по промышленной и производственной гигиене.
2. Возможное воздействие хлорида цианогена не было обнаружено, так как он не может образовываться в большом количестве. Хлорид цианогена может образовываться при определенной рабочей величине рН (рН 8.5). Однако, если добавить гипохлорит натрия или кальция к участкам с низкой концентрацией цианида, то в результате образуется хлорид цианогена с незначительной концентрацией.
3. Возможно, концентрация цианида в реке Барскаун была достаточной высокой для того, чтобы оказать серьезное воздействие на здоровье людей, выпивших достаточное количество воды из этой реки в течение нескольких часов после попадания в нее химиката.
4. По модели реки определено, что время нахождения в пути от места аварии до озера составляло 4 часа. Общее количество времени, необходимого для удаления цианида из реки Барскауну, приблизительно составило 10 часов.
5. Через несколько дней после аварии, в среду обитания повторно запустили рыб, данное действие указывало на низкий уровень содержания цианида в реке Барскаун и озере Иссык-куль после аварии. Данные наблюдения подтверждают, что река и озеро безопасны для общественного использования.
6. Также не было обнаружено никакого пути воздействия цианида и на людей, которые ели рыбу.
7. Данная авария не нанесет никакого вреда на озеро Иссык-Куль ни в ближайшее время, ни в далеком будущем.
8. Также не было отмечено никакого воздействия концентрации цианида в канавах сел Барскаун и Тамга, которое бы повлияло на состояние здоровья людей. Также отсутствовали какие-либо возможные пути воздействия цианида на такие села как Тосор, Чон-Джаргылчак, Ал-Терек.
9. Было известно о 16 случаях подвергания воздействию цианидом, однако они не были подтверждены. Медицинское свидетельство для подтверждения того, что данные случаи связаны с воздействием цианида, предоставлено не было. Таким образом, данная комиссия не может подтвердить на научной основе тот факт, что эти люди пострадали от воздействия цианида.
10. Ни в одном из этих возможных 16 случаев не отмечено длительное воздействие на здоровье людей. А также при воздействии цианида на человека обычно требуется госпитализация и не на несколько дней.
11. В течение первых 72 часов смертельные случаи зафиксированы не были; а смертельные случаи, зафиксированные позже, в данном случае не могут быть в результате воздействия цианида.
12. Широкое применение антидота цианида было неуместным, и могло само по себе оказать вредное воздействие на здоровье пациентов.

Ниже приведены **некоторые** рекомендации из данного отчета:

1. Не нужно применять гипохлорит натрия для очистки окружающей среды от цианида из-за возможного образования хлорида цианогена.
2. Необходимо выполнить повторный анализ 4 смертельных случаев для того, чтобы определить точную причину смерти.

Далее авторы утверждают следующее:

- Часть рыбы в реке погибла в результате аварии.
- В настоящее время нам сообщили, что было отмечено приблизительно 2600 случаев воздействия цианида в результате аварии на р. Барскаун. 4 из них со смертельным исходом. Мы пробыли

проверить диагнозы всех этих людей, запрашивая копии их медицинских карточек в Министерстве здравоохранения Кыргызской Республики через Посольство в Канаде и позже через Компанию «Кумтор».

До настоящего времени нам не был предоставлен доступ к этим записям, поэтому мы не можем рассмотреть диагнозы, поставленные в индивидуальных случаях.

Эти факты выливаются в следующие комментарии. Образцы воды, которые были взяты в 20 м от места аварии (возможно вниз по течению) во время инцидента содержали до 79.5 мг/л свободного цианида – **это единственная форма цианида, которая была предоставлена**. Затем, при проведении стандартных аналитических методов в отношении цианида, не были распознаны формы цианида и цианид - содержащих соединений, и представленные концентрации не включали сильные металл-цианид-содержащие соединения, не включали также цианат, тиоцианат, циан, хлорид цианогена, или признаки концентрации хлорамина и аммиака. Все данные соединения могли образоваться после аварии, и все они очень токсичны для организмов, обитающих в воде. Кроме того, остается неясным тот факт, что все первые пробы были отобраны до применения гипохлорита натрия. Таким образом, предоставленные данные дают недостаточное представление о токсических формах цианида, возможно присутствующих на месте аварии.

По словам доктора Овена Матре, бывшего химика-исследователя Е.И. ДюПон (E.I. DuPont), для полного растворения приблизительно 1800 кг (около 2 тонн) твердого цианистого натрия при таких условиях возможно потребовалось бы несколько часов. Так как уровень рН в реке до аварии был меньше 9.0, большая часть растворенного цианида образовала бы цианид водорода, токсический газ, который мог попасть в воздух. В течение нескольких часов после аварии, для разложения цианида вокруг участка, где она произошла использовали гипохлорит натрия.

Применение данного химиката, однако, может вызвать образование хлорида цианогена и циана, цианид-содержащие соединения, которые оказывают токсичное влияние на организмы, живущие в воде. Хлорид цианогена очень тяжелый газ, который может передвигаться на значительные расстояния от места аварии, и известно, что он является причиной раздражения горла и глаз у горнорабочих. Следовательно, данное соединение в совокупности с газообразным аммиаком может стать причиной жалоб горожан на здоровье.

Сотрудники Канадского центра по разработке техники для добычи полезных ископаемых и энергетики были уверены в том, что незначительное количество хлорида цианогена образовалось в результате того, что в воздух с низкой концентрацией цианида попал гипохлорит. Если бы участок был залит гипохлоритом, то исследователи смогли бы определить начальную концентрацию цианида. Также, их уверенность в прогнозировании точной максимальной концентрации хлорида цианогена (0.0117 мг/м³) является впечатляющей, и является причиной сомнений, возникающих на основании ознакомления с соответствующей документацией по образованию хлорида цианогена за пределами лаборатории. Данная информация особенно не ясна при низком рН 10-11. Данная авария- это не контролируемое событие, как в лаборатории; здесь все намного сложнее. Флинн (Flynn.) и Хаслем, (Haslem) (1995 г.) утверждают, что цианид может окисляться до цианогена, но только в растворах кислоты. Может ли произойти данный процесс при околонеutralном рН до того, как был добавлен гипохлорит? Очевидно, полевые измерения проведены все таки не были (температура, удельная проводимость или рН) и полбы на предмет качества «конечной» воды не отбирались и не анализировались в течение нескольких дней после аварии.

В основном отчете нет ссылки на детальное исследование популяций рыб или беспозвоночных, обитающих на дне реки и озера, которое необходимо было провести сразу после аварии. (Автор так и не получил доступ к Приложениям к отчету). То, что рыба вернулась на прежнее место, ничего не говорит о сильном или хроническом характере негативного влияния данного события на состоянии окружающей среды.

Целесообразно предположить, что метал-цианид-содержащие комплексные соединения образовались в речных отложениях возле устья реки.

В результате недостаточности полных, надежных данных о первых двух днях после аварии невозможно

определить подробности химического взаимодействия цианида, но если только в общих чертах. Обзор медицинских записей беспристрастными наблюдателями очень сильно помог бы ответить на вопросы людей в отношении токсичности.

Заключение

В то время как большая часть цианида, присутствующая в водах рудников, распадается на вредные соединения, значительная концентрация других потенциально токсичных соединений разложения цианида может сохраняться на протяжении определённого времени. Эти соединения представляют собой опасность для чувствительных видов пресноводных рыб. Такие соединения включают многие метал-цианид-содержащие комплексные соединения, цианаты, тиоцианаты, хлорид цианогена, хлорамины вместе с аммиаком и нитратом. Для большинства из данных, возможно, токсичных компонентов не существует каких-либо регулятивных стандартов, за исключением аммиака и нитрата. Большинство государственных и федеральных органов требуют предоставления проб воды с месторождения, для осуществления анализа, применяя либо метод свободных, либо слабокислотных диссоциируемых цианидов. Ни один из методов не выявляет цианид-содержащие соединения. Пробы хвостов или воды кучного выщелачивания могут содержать концентрации слабокислотных диссоциируемых цианидов равные 0.05 мг/л и все еще содержать концентрации цианата, тиоцианата или метал-цианид-содержащих комплексных соединений, которые возможно токсичны для рыб. Существуют не только пробелы в нормативных требованиях США к качеству воды в отношении цианида и связанных с ним соединений, но также есть еще важная проблема в развитии таких регионов, таких как Латинская Америка, Африка и Азия. Во многих развивающихся странах законодательство в области горнорудной промышленности очень часто контролируется и соблюдается ненадлежащим образом, и добыча полезных ископаемых обычно принадлежит, по крайней мере частично, государству, при этом создаются нормативные конфликты интересов. Таким образом, стало труднее рационально соблюдать инструкции в отношении цианида.

Таблица 1 1. Токсичность цианидов и соединений, получившихся в результате разложения цианидов для пресноводных рыб

Свободные цианиды: свободные цианиды (цианид ион и цианистоводородная кислота) хорошо известны как формы цианида наиболее токсичные для млекопитающих и водной флоры и фауны. Острая токсичность для различных видов рыб колеблется в пределах от 20 до 640 микрограмм на литр (Инглз и Скотт, 1987 г.)

Для наиболее чувствительной озерной форели острая токсичность проявляется при концентрации 20-80 микрограмм на литр. Хроническое токсическое влияние выявлено при концентрации от 5 до 20 мг/л.

Метал-цианид-содержащие комплексные соединения: Считается, что данные комплексные соединения менее токсичны, чем цианид. Однако, это просто недопонимание. Метал-цианид-содержащие комплексные соединения распадаются, чтобы образовать HCN, который также токсичен. Некоторые соединения, включая цианид никеля, серебра, меди и никеля могут сами по себе быть токсичными. Цианид железа не очень токсичен, но выделяет свободный цианид.

Инглз (Ingles) и Скотт (Scott) (1987 г.) сообщили, что пределы острой токсичности выбранных комплексов цианидов колеблются (для избранных видов пресноводных рыб):

цианид калия и натрия - 0.02 - 0.3 мг/л; цианид цинка - 0.02- 0.3 мг/л (Окружающая среда Австралии, 1998 г., 0.18 мг/л); цианид кадмия - 0.02 – 0.3 мг/л; цианид меди - 0.4 – 4.0 мг/л; цианид никеля 0.4 мг/л (pH 6.5) – 730 мг/л (pH 8.0); и цианид железа в темноте - 300 мг/л и меньше чем 0.2 мг/л на свету (Окружающая среда Австралии, 1998 г., 860 мг/л – 1210 мг/л в темноте, и 35 мг/л на свету для обоих ферроцианидных и феррицианидных комплексов). Инглз (Ingles) и Скотт (Scott) (1987 г.) утверждают, что ферроцианидный комплекс более токсичен, так как он содержит в 5 раз больше свободного цианида. Доудоров (1976 г.)

утверждал, что хроническая токсичность метал-цианид-содержащих комплексов должна быть исследована. Данное заключение все еще остается релевантным.

Соединения Органических цианидов: Данные соединения имеют разную токсичность; минимальные данные в отношении рыб были опубликованы. Доудоров(1976 г.) утверждает, что нитрил (malano nitrile), который используется для извлечения золота из руды, в целом токсичен при концентрациях, как и у свободного цианида.

Хлорид цианогена: хлорид цианогена является промежуточным соединением, которое образуется, когда гипохлорит или хлор соединяется с цианидом или тиоцианатом в щелочных растворах. Данное соединение может быть более токсичным для рыб, чем свободный цианид Доудоров (1976 г.). Инглз (Ingles) и Скотт (Scott) (1987 г.) утверждают, что он также токсичен, как и цианид.

Цианаты: Цианат – это основная форма цианида, образующаяся в результате процессов разложения цианидов, используемых на участках обогащения минеральных ископаемых. Цианат может сохраняться в воде значительный, но неопределенный период времени. Инглз (Ingles) и Скотт (Scott) (1987 г.) сообщают, что цианаты являются токсичными для форели при концентрациях от 13 до 82 мг/л.

Тиоцианаты: Инглз (Ingles) и Скотт (Scott) (1987 г.) сообщают, что тиоцианат токсичен для рыб при концентрациях от 90 до 200 мг/л. Хеминг (Heming) и Тарстон (Thurston) (1985г.), и Хеминг (Heming) и другие (1985 г.) утверждают, что тиоцианат токсичен при концентрации от 24 до 70 мг/л, SCN⁻ для ручьевой форели. Хеминг (Heming) и Блюмхаген (Blumhagen), (1989 г.) сообщают, что тиоцианаты являются причиной внезапного смертельного синдрома у форели, частично в результате стресса, и в связи с накоплением тиоцианата, но эти данные противоположны данным, указанным в большей части литературы, опубликованной ранее.

Ланно (Lanno), и Диксон (Dixon), и Диксон (1994), утверждают, что мальки-толстоголовы подверглись негативному воздействию после хронического влияния на них тиоцианата (124 дня): изменения тироидной ткани начались при концентрации 1.1 мг/л; воздействие на размножение было замечено при 7.3 мг/л и больше; появление желваков у рыб – при мин. 7.3 мг/л. Считается, что причиной этих воздействий является антитиреоидная активность тиоцианата.

Хлорамин: Хлорамины – это хлоропроизводные аммиака, которые менее токсичны, чем свободные цианиды, но могут присутствовать в больших концентрациях . Хлорамины могут образовываться в результате щелочного хлорирования. Наличие хлораминов обычно определяется посредством анализа общих остатков хлора. Управление по охране окружающей среды (1986 г.) утверждает, что организмы, живущие в пресной воде должны быть защищенными от концентрации общего остатка хлора, превышающей 11 -19 мг/л.

Аммиак: Аммиак – это продукт разложения, образующийся там, где происходит обогащение полезных ископаемых с помощью цианида. Это единственное цианид-содержащее соединение, рассматриваемое в отчете, т.е. контролируемое государственными и федеральными органами. Считается, что он также токсичен для рыб, как и цианид.

В отчете Управления по охране окружающей среды США (1986 г.) указано, что аммиак токсичен для рыб при концентрациях от 0.083 до 4.6 мг/л. Некоторые данные указывают на то, что совместное воздействие аммиака и цианида намного сильнее, чем у каждого из них по отдельности. Как сказано выше, аммиак может косвенно присутствовать в качестве хлоропроизводных аммиака, таких как хлорамины.

Таблица 2. Факторы, влияющие на степень токсичности цианида для пресноводных рыб

Концентрация цианида: Токсичность увеличивается при высоких концентрациях цианидов.

Концентрация кислорода: Токсичность цианида увеличивается при уменьшении растворенного кислорода ниже, чем на 100%.

Температура: Токсичность увеличивается в 3 раза с уменьшением температуры на 12 °С.

pH: Токсичность немного уменьшается если pH становится больше 8.5 в результате превращения в CN⁻.

Хлорид: Больше чем 8.8 ед./тыс. хлорида уменьшает срок жизни.

Другие компоненты разложения: Наличие цинка и аммиака приводит к сильному увеличению токсичности.

Другие факторы: Степень токсичности также зависит от возраста и состояния здоровья рыбы, количества поглощенной воды и уровня стресса.

Использованные материалы

Американская ассоциация общественного здравоохранения, 1995 г., Стандартные методы исследования воды и сточных вод, 19^е издание, Американская ассоциация здравоохранения, Вашингтон, округ Колумбия.

Д.Г. Браун (Brown, D.G), Р.П. Ланно (R.P. Lanno), М.Р.Ван ден Хойвель (M.R. van den Heuvel) и Д.Г. Диксон (D.G. Dixon), 1995 г., ЖХВД Определение концентрации тиоцианата в плазме крови рыбы: Применение фармакокинетической лаборатории и в исследованиях контроля в процессе эксплуатации. Экоотоксикология и охрана окружающей среды, 30: 302-308.

Департамента природных ресурсов штата Колорадо, , ноябрь 1999 г., Указания для проектов, связанных с Характеризацией, Мониторингом, Восстановлением и Прекращением цианирования —“ Указания в отношении цианирования для штата Колорадо”, Проект, в печати: Колорадское горное училище, г. Денвер, шт. Колорадо.

Д.Г. Диксон (D.G. Dixon) и Г. Ледак (G. Leduc), 1981 г., Хроническое отравление цианом радужной форели и его влияние на рост, дыхание и гистопатологии печени: Архив данных по загрязнению окружающей среды и токсикологии, 10: 117-131.

Д.Г. Диксон (D.G. Dixon) и Дж. Б. Спраг (J.B. Sprague), 1981 г., Изменения в радужной форели *Salmo gairdner* в результате адаптации к токсичности мышьяка и цианида, г. Ричардсон: Журнал биологии рыб, 18: 579-589.

П. Додорофф (Doudoroff, P), 1976 г., Токсичность цианида и связанных с ним компонентов для рыб: рецензирование Управлением по охране окружающей среды США, Научно-исследовательский отдел, г. Дулут, штат Миннесота., 155с.

Р. Айзлер (Eisler R.), 1991 г, Опасность цианида для рыб, живой природы и беспозвоночных животных: сводный обзор: Обзорный отчет 23 об опасности загрязнения, Министерство внутренних дел США, Служба охраны диких животных и рыб, 55с.

Окружающая среда Австралии, 1998 г, Использование цианида, буклет из серии Практического опыта по проведению мероприятий по охране окружающей среды в горном деле, Австралийский Союз, 97 с.

К.М. Флинн (Flynn, C. M.) и С.М. Хаслем, (S. M. Haslem), 1995 г., Химический состав цианида—Обработка благородных металлов и очистка сточных вод: Информационные письма Горным бюро США 9429,282 с.

Т. Хеминг (Heming, T.), Р.В. Терстон (R.V. Thurston), Э.Л. Мейн (E. L. Meyn) и Р. Зайдель (R. Zajdel), 1985 г., Острая токсичность тиоцианата для форели: Бюллетень Американского общества рыболовства, Т.114, с. 895-905.

Т. Хеминг (Heming, T.), Р.В. Терстон (R.V. Thurston), 1985 г., Физиологическое и токсическое влияние цианида на рыб: Обзор и последние продвижения в отношении цианида окружающей среды, Протокол конференции, Д. Ван Циль (D. Van Zyl) (изд.), декабрь 1984г., Государственный университет штата Колорадо, г Форт-Коллинз, шт. Колорадо, Программа по инженерной геологии, Отдел гражданского строительства, т. 1, с 85-104.

Т. Хеминг (Heming, T.) и К.А. Блюмхаген (K. A. Blumhagen), 1989 г. , Факторы, влияющие на токсичность тиоцианата для радужной форели *Salmo gairdneri*: Бюллетень о загрязнении окружающей среды и токсикологии Т. 43, с. 363-369.

Т.П. Хайнс (Hynes, T.P.), Дж. Харрисон (J. Harrison), Е. Бонитенко (E. Bonitenko), Т.М. Доронина (T.M. Doronina), Х. Байковиц (H. Waikowitz), М. Джеймс (M. James) и Дж. М. Цинк (J. M. Zink), август 1998 г., Оценка влияния разлива на Барскаун, Кыргызская республика, 20 мая 20, 1998 г.: Отчет лабораторий в области горной науки и минерального сырья Канадского центра по разработке техники для добычи полезных ископаемых и энергетики MMSL 98-039, г. Оттава, Канада.

Дж. Инглз (Ingles, J.) и Дж. С. Скотт (J. S. Scott), 1987 г., Передовые методы очистки сточных вод золотообогатительной фабрики: Ветвь промышленных программ, Окружающая среда Канады, г. Оттава, Канада.

К.А. Джонсон (Johnson, C.A.), Д. Дж. Гримс (D. J. Grimes) и Р.О. Рай (R. O. Rye), 1999 г, Свойства цианида при кучном выщелачивании цианированием: Новый подход по данным о стабильном изотопе углерода и нитрогена, в трудах по закрытию, исправлению, и управлению цехом по выщелачиванию благородный металлов, январь 14-15, 1999 г., Университет г. Рено штата Невада: MINING Северной Америки (в печати).

С. Кеван (Kevan, S.) и Д.Г. Диксон (D.G. Dixon), 1991 г., Острая токсичность тиоцианата импульсно воздействующего (KSCN или NaSCN) на икру радужной форели (*Oncorhynchus mykiss*) до и после охлаждения в воде. **Водная токсикология**: 19: 113-122.

С. Кеван (Kevan, S.) и Д.Г. Диксон (D.G. Dixon), 1996 г., Влияние возраста и цвета (K^+ и Na^+) на токсичность тиоцианата для радужной форели (*Oncorhynchus mykiss*) во время импульсного или непрерывного воздействия. **Экотоксикология и охрана окружающей среды**: 35: 288-293.

Р. Ланно (Lanno, R.), и Д.Г. Диксон (D.G. Dixon), 1996 г., Сравнительно продолжительное токсическое влияние тиоцианата и цианида на радужную форель. **Водная токсикология**: 36: 177-188.

Р. Ланно (Lanno, R.), и Д.Г. Диксон (D.G. Dixon), 1994 г., Хроническая токсичность тиоцианата, находящегося в воде, на толстоголового гольяна (*Pimephales promelas*): Исследование части жизненного цикла. **Химия и Токсикология Окружающей среды**, 13: 1423-1432.

М.Дж. Логсдон (Logsdon, M.J.), К. Хагельштайн (K. Hagelstein), Т.И Маддер (T.I. Mudder), 1999 г., Использование цианида при добыче золота: Международный совет по металлам и окружающей среде, г. Оттава, Канада, 40 с.

Я. Маркевиц (Markiewicz, Jan), В. Губала (W. Gubala) и Я. Лабедц (J. Labedz), 1994 г, Исследование содержания соединений цианида в Стенах газовых камер в бывших концлагерях Освенцим и Бжезовица: Журнал «Z Zagadnien Sqdowych», z. XXX, с. 17-27(подготовлен сотрудниками Института криминалистических исследований, г. Краков, Польша).

Р.Е. Моран (Moran, R.E.), 1998 г., Неопределенность цианида: "Исследовательский доклад" № 1 Центра минеральной политики, Вашингтон, округ Колумбия, 16 с.

Дж. Палмс (Palmes, John), 1991 г., Цианид: Обзор литературы о токсичности цианида в отношении рыб и живой природы в связи с его использованием в горном деле: Отдел рыбы и дичи штата Аляска, неопубликованный внутренний документ, доступный по адресу: Департамент рыбы и дичи штата Аляска, Одел среды обитания, абонентский ящик 25526, г. Джуно, Аляска 99802, с.47-57.

Дж.К. Прессак (Pressac, J.C.), 1989 г., Принцип работы газовой камеры: В. Klarsfield Foundation, Нью-Йорк.

С.М. Раби (Ruby, S.M.), Д.Г. Диксон (D.G. Dixon) и Г. Лудук (G. Leduc), 1979 г., Ингибирование сперматогенеза у радужной форели во время хронической интоксикации цианидом: Архив данных по загрязнению окружающей среды и токсикологии, 8: 533-544.

Дж. С. Скотт (Scott, J. S.) и Дж. Инглз (J. Ingles), 1981 г., Извлечение цианида из сточных вод Золотообогатительной фабрики: Протокол., 13 Ежегодная Конференция Канадских Обработчиков минералов, январь 1981 г., г. Оттава, Ottawa, Онтарио.

А. Смит (Smith, A.) и Т. Маддер (T. Mudder), 1993 г., Геохимия цианида: в обзорах Экономической геологии, Т. 6, Общество экономических геологов, Г.С. Пламли (G. S. Plumlee) и М.Х. Логсдон (M. H. Logsdon) (изд.).

М.Д. Стэнтон (Stanton M. D.), Т.А. Колберт (T. A. Colbert) и Р.Б. Трэнхольм (R. V. Trenholme), 1986 г., Справочник об окружающей среде для Проектов по осуществлению цианирования: Служба национальных парков США, 57 с.

Агентство США по охране окружающей среды, 1986 г., Критерии качества воды, 1986 г.: Управление по охране окружающей среды США, Управление по регулированию и нормативам качества воды, Вашингтон, округ Колумбия.