

El Cianuro en la Minería: Algunas Observaciones sobre la Química, Toxicidad y Análisis de las Aguas Asociadas con la Minería

Robert Moran, Ph.D.

*Robert E. Moran, Ph.D.
Hidrogeólogo/ Geoquímica
Golden, Colorado, U.S.A.
Teléfono:(303) 526-1405 Fax:(303) 526-2678
remoran@aol.com*

Traducción efectuada por la Comisión Científico-Técnica
del Tribunal Latinoamericano del Agua



Ediciones del Tribunal Latinoamericano del Agua

Colección Científico-Técnica

Resumen:

El uso de compuestos de cianuro en la minería es a menudo un tema controvertido. Agrupaciones ambientalistas frecuentemente se enfocan en las propiedades altamente tóxicas de muchos compuestos cianurados para los humanos. La industria minera ha discutido que las concentraciones diluidas de cianuro empleadas, sus métodos de uso, y la rápida descomposición de éstos compuestos, hacen de la extracción con cianuro una alternativa muy segura. Claramente, el derrame de casi dos toneladas de cianuro de sodio mientras éste era transportado hacia la mina de Kumtor, y los padecimientos médicos y muertes vinculadas con este percance, han hecho que la gente, especialmente en Kirguistán, reexaminen las causas de dichos padecimientos.

Mientras que resulta razonable la preocupación por el elevado envenenamiento de seres humanos y otros organismos como resultado de los accidentes asociados con la minería, los problemas ambientales más comunes probablemente acontecen como resultado de la contaminación crónica de las aguas superficiales y subterráneas por la exposición de éstas a menores concentraciones de cianuro y a los compuestos derivados de la descomposición del mismo. Tales emanaciones crónicas son mucho más difíciles de detectar y evaluar que las de los derrames con altas concentraciones, las cuales, se asocian a menudo con la súbita y observable muerte de organismos acuáticos. Asimismo, porque las aguas de desperdicio de la minería son usualmente mezclas complejas de cianuro, metales, reagentes orgánicos y otros aniones, es difícil determinar que constituyentes químicos están ocasionando los problemas de toxicidad.

Contrario a lo que mucho de la literatura y de los documentos reguladores publicados sobre minería sugieren, no todo el cianuro utilizado en el procesamiento se descompone rápidamente en sustancias predominantemente inocuas. Muchos de los compuestos de la descomposición, generalmente menos tóxicos que el cianuro original, se les conoce por ser tóxicos para los organismos acuáticos, y pueden persistir en el ambiente por periodos prolongados. Algunas de las formas tóxicas de estos compuestos incluyen a los cianuros libres, los complejos metalocianurados, compuestos organo-cianurados, cloruro de cianuro, cianatos, tiocianatos, cloraminas y amoniaco. Desafortunadamente, muchos de estos químicos no son detectados en los análisis de laboratorios convencionales, que son los que normalmente se llevan a cabo en las aguas mineras. De este modo, a menudo se asume que dichos químicos no existen. Por muchas razones, las agencias nacionales e internacionales reguladoras (y prestatarias) no solicitan el monitoreo para estas variedades químicas.

El muestreo y análisis de las aguas para detectar la presencia de cianuro y de otros compuestos asociados, son complejos y sujetos a considerable incertidumbre. Debido a estas limitaciones técnicas y reguladoras, es mucho lo que se desconoce de la presencia real, la persistencia y la toxicidad de estos compuestos en las aguas naturales. Como resultado, es probable que los impactos negativos sobre organismos acuáticos, especialmente sobre poblaciones de peces sensibles, debido a la descarga del cianuro y de compuestos de descomposición afines en los sitios de procesamiento minero, sean subestimados y no detectados – tanto en países desarrollados como subdesarrollados.

NOTA: El siguiente ensayo discute aspectos seleccionados sobre la química y la toxicidad del cianuro (CN) en las aguas asociadas con la minería de roca, y no busca ser una evaluación exhaustiva. Este texto fue escrito para el público en general con conocimientos limitados sobre química. En este ensayo, las aguas asociadas con la minería, se refieren a las aguas asociadas con los desperdicios mineros – tales como las soluciones del proceso del rociado de montículos, los relaves, los rellenos de montículos rociados, rocas de desperdicio- y las aguas que tales desperdicios pueden impactar. Con relación a las aguas, éstas incluyen ríos, lagos, aguas subterráneas, lagos formados por las minas y océanos.

Introducción

El uso de compuestos de cianuro (CN) genera confusión y conflicto. Los documentos mineros y reguladores a menudo señalan que el cianuro en el agua se descompone rápidamente, en presencia de la luz solar, en sustancias predominantemente inocuas, como dióxido de carbono y nitrato. Un reporte reciente patrocinado por las industrias manufactureras de cianuro (Logsdon, M.J., *et. al.*, 1999) sostiene que: “Ya que el cianuro se oxida al contacto con el aire, o con otros oxidantes, se descompone y no es persistente. Mientras que se trata de un veneno mortal cuando es ingerido en dosis lo suficientemente altas, no causa problemas sanitarios ni ambientales crónicos en bajas concentraciones”. No obstante, el cianuro tiende a reaccionar efectivamente con muchos otros compuestos y moléculas químicos para formar, al menos, cientos de compuestos distintos (Flynn and Haslem, 1995). A muchos de estos compuestos resultantes de la descomposición, aunque menos tóxicos que el cianuro original, se les conoce por su toxicidad para los organismos acuáticos y por su persistencia en el ambiente por periodos prolongados. Además, existe evidencia de que algunas formas de estos compuestos se pueden acumular en el tejido vegetal (Eisler, 1991) y pueden ser crónicamente tóxicos para los peces (Heming, 1989; y numerosos estudios adicionales que se discutirán más adelante en este ensayo). Empero, las agencias reguladoras no solicitan a las operadoras mineras el monitoreo de estos compuestos cianurados tóxicos. Por lo tanto, mientras que mucho del cianuro utilizado en los sitios de procesamiento mineral efectivamente se descompone, ya sea como resultado de la degradación natural o de múltiples procesos de tratamiento *a veces* empleados, cantidades significativas del cianuro original forman otros compuestos potencialmente tóxicos que pueden persistir por largos periodos, y que quedan excluidos del monitoreo.

Antecedentes

Los compuestos cianurados son ampliamente utilizados en el procesamiento mineral para la extracción de metales preciosos y no preciosos a partir de las rocas. En la extracción del oro, una solución diluida de cianuro es rociada sobre el yacimiento triturado, el cuál es colocado en rellenos, comúnmente denominados montículos, o bien, mezclados con el yacimiento en contenedores confinados. El cianuro se adhiere a partículas diminutas de oro para formar un compuesto de cianuro de oro soluble en agua, a partir del cuál, el oro se puede recuperar posteriormente. El cianuro es utilizado de forma similar para la extracción de la plata de los yacimientos donde se encuentre. Para la extracción de metales no preciosos como el cobre, níquel, cobalto, molibdeno, etc., el cianuro se utiliza en los procesos de molido y concentración para separar los metales deseables de los desperdicios. De este modo, tanto en el procesamiento de metales preciosos como no preciosos, el cianuro y compuestos relacionados son parte de los desperdicios descartados.

El término general “cianuro” se refiere a los numerosos compuestos, tanto naturales como sintéticos, que contienen el grupo químico CN, constituido por un átomo de carbono y un átomo de nitrógeno. Cerca del 80% de los cianuros comercialmente producidos son utilizados en la manufactura de químicos orgánicos, como nitrilos, nylon y plásticos acrílicos (Logsdon, *et.al.*, 1999). Varias plantas, algunas bacterias del suelo, y varias especies de organismos invertebrados producen cianuro natural y compuestos relacionados. G. Dixon (comunicación personal, 1999) reporta que algunas algas verde-azules producen cianuro libre de forma natural, en concentraciones inferiores a los 5 microgramos por litro. Algunas plantas comestibles seleccionadas contienen concentraciones potencialmente tóxicas de varios compuestos cianurados, por ejemplo: la yuca, el bambú, los frijoles con cal, las almendras, el sorgo (Eisler, 1991). **Sin embargo, los compuestos cianurados casi nunca están presentes en aguas descontaminadas en concentraciones ambientalmente significativas.**

El cianuro efectivamente se combina con la mayoría de los principales metales y con aquellos que se encuentran en pequeñas trazas – una propiedad que lo hace útil en la extracción de metales a partir de yacimientos. El cianuro

también reacciona de forma efectiva con la mayoría de los otros compuestos químicos, produciendo una amplia gama de compuestos cianurados tóxicos. Y debido a que el cianuro es a base de carbón – un compuesto orgánico- reacciona de forma efectiva con otra materia a base de carbón, incluyendo organismos vivos.

A pesar de esta complejidad, hay tan solo tres categorías de cianuros que a los operadores mineros, normalmente, les debería importar: cianuros libres, cianuro dissociable en ácido débil (ADD), o cianuros totales. A menudo, los entes reguladores tan sólo solicitan el monitoreo para una de éstas categorías. Además, los procedimientos analíticos utilizados en la determinación de éstas categorías de cianuro son imprecisos en indicar la presencia de muchos de los otros productos tóxicos de la descomposición del cianuro (ver la discusión más adelante). Uno asumiría que un procedimiento denominado cianuros **totales** determinaría todas las formas variadas de cianuro, pero no es así. Por ejemplo, los análisis de cianuro convencionales, son imprecisos en detectar la presencia de cianatos y tiocianatos, dos productos significativos de la descomposición del cianuro encontrados en sitios mineros. Las muestras de agua de los sitios donde el cianuro es utilizado como un químico del proceso, puede contener cianuros en la forma de DAD o bien, en la forma de cianuros totales, en concentraciones bastante bajas o no detectables, pero cuando las mismas muestras son también analizadas específicamente para cianatos o tiocianatos, estas pueden contener decenas de miligramos por litro (mg/L) o más de estos compuestos.

Numerosos documentos reguladores e investigaciones describen estas categorías de compuestos cianurados como algo tóxicos, pero generalmente no establecen a qué concentraciones, y consideran su presencia potencial como irrelevante. Ya que los análisis de rutina no reportan estos compuestos, es a menudo imposible saber si se encuentran presentes en las aguas del emplazamiento minero, y a qué concentraciones.

El cianuro es utilizado por la industria minera en enormes cantidades, con la mayoría siendo manipulado sin impactos negativos obvios. Sin embargo, varias descargas accidentales de desechos del proceso minero que involucra el uso de cianuro, han sido reportadas por la prensa. Más de 860 millones de galones de colas saturadas de cianuro, fueron descargados en uno de los más importantes ríos en Guyana, cuando una represa colapsó en la mina de oro Omai en 1995. Una falla en la estructura de precolación en el tajo minero de oro en Nebraska, descargó aproximadamente 245,000 galones de desperdicios cargados de cianuro en dos quebradas en 1997. El 29 de mayo de 1998, entre seis y siete toneladas de relaves cargados de cianuro de la mina Homestake se derramaron en la quebrada Whitewood en los Back Hills en Dakota del Sur; generando una mortandad considerable de peces. Una ruptura en la represa en la mina de zinc Los Frailes en el sur de España en abril de 1998, descargó un volumen estimado en 1.3 billones de galones de ácidos, relaves cargados de metales en un importante río adyacente a tierras agrícolas. Mientras que los reportes noticiosos sobre la muerte masiva de peces asociada con el derrame no mencionan el cianuro ni compuestos relacionados en los desperdicios, su presencia parece probable dada la naturaleza de los metales extraídos en el sitio. Finalmente, el 20 de mayo de 1998, un camión que transportaba cianuro hacia la mina Kumtor en Kirguistán, se desplomó de un puente derramando casi dos toneladas, cerca de 1762 kilogramos, de cianuro de sodio en las aguas locales superficiales (Hynes, *et. al.*, 1998; Moran, R. E., 1998).

El derrame en Kirguistán y sus impactos representan un excelente ejemplo para examinar las limitaciones de la regulación y el monitoreo del cianuro, y las numerosas incertidumbres acerca de la química y la toxicidad del cianuro para los organismos acuáticos sensibles. Estos aspectos se discutirán al final del presente ensayo.

Química Básica del Cianuro

Gran parte de la presente sección se sustenta en las siguientes referencias: Smith y Mudder (1993), El Departamento de Colorado de Recursos Naturales, (1999); Ingles y Scott, (1987); Flynn y Haslem, (1995); Scott e Ingles, (1981); Stanton, y otros, (1986); Environment Australia, (1998). Estas y otras secciones fueron posibles gracias al aporte de conversaciones telefónicas con el Dr. Owen Mathre, químico consultor, anteriormente químico investigador por más de 35 años con el E.I. Dupont, una de las principales manufactureras de cianuro comercial.

El cianuro libre

Más comúnmente, el cianuro utilizado en los sitios mineros, proviene del compuesto de cianuro de sodio (NaCN). Este sólido blanco se disuelve efectivamente en el agua, generando el ión sodio, Na^+ , y el ión cianuro, CN^- . Algo del CN^- entonces se convierte en HCN, ácido cianhídrico o cianuro de hidrógeno. El ión cianuro, CN^- , y el hidrógeno de cianuro, HCN, son a menudo conocidos colectivamente como cianuro libres, y las cantidades relativas presentes son controladas con el pH del agua.

El ión cianuro, CN^- , es la forma estable predominante del cianuro por encima de un pH entre 9.0 y 9.5, dependiendo de la concentración de los sólidos disueltos en el agua.

A medida que el pH disminuye, crecientes cantidades de CN^- se convierten en cianuro de hidrógeno. El porcentaje de HCN continúa aumentando a medida que el pH disminuye aún más, hasta alcanzar un pH de 7.0, donde cerca del 99.5% del cianuro existe en la forma de HCN. A pHs menores de 7.0, esencialmente todo el cianuro disuelto se encuentra en la forma de HCN. De este modo, la mayoría de los cianuros libres en aguas naturales se encuentran presentes como HCN, ya que el rango “natural” del pH se encuentra entre 6.0 y 8.5 aproximadamente.

El HCN forma un gas, parte del cuál se libera en el aire. (Este es el mismo gas utilizado en las cámaras de ejecución.) La literatura sobre la industria minera, a menudo da la impresión de que tal volatilización es uno de los factores principales que incide en la reducción de la concentración de los compuestos de cianuro en el procesamiento de los desechos del mineral. Es también probablemente cierto que significativas cantidades de gas HCN se liberen en el ambiente a partir de soluciones del proceso (u otras soluciones cianuro-agua), pero estudios efectuados por el U.S. Geological Survey (Johnson, *et. al.*, 1999), señalan que este podría ser una vía para una pérdida menor de cianuro dentro de los desechos del proceso. Estos estudios indican que la mayoría de los cianuros libres producidos en masa, se convierten en otras formas de cianuro, y son retenidos dentro de los rellenos para el rociado de montículos, ya sea por absorción o por precipitación.

La mayoría de las soluciones del proceso, como las soluciones en los relaves o en los rociados, son mantenidas a niveles de pH alcalino, usualmente por encima de 10.0, ya que la extracción del metal es más eficiente a estos pHs. Esto se logra a través de la adición de compuestos alcalinos tales como cal o hidróxido de sodio a las soluciones mineras que contienen cianuro. La elevada solución del pH también previene la formación del gas HCN, así como el envenenamiento accidental de los trabajadores vía inhalación. Todas las formas de cianuros libres, son altamente tóxicas para los humanos y para la vida acuática si son ingeridos, aún cuando el pH de la solución es alto.

Las formas de cianuros libres efectivamente reaccionan en un lapso que va desde unas pocas horas hasta unos pocos días con casi cualquier otro químico con los que el cianuro entre en contacto, generando una amplia gama de compuestos nuevos. Tales compuestos son a menudo clasificados de la siguiente forma: compuestos de cianuro simples, cianuros complejos, y compuestos relacionados con el cianuro.

*Cuando los documentos técnicos mencionan al **cianuro**, normalmente se refieren al cianuro de sodio sólido, o formas equivalentes, y formas libres de cianuro solamente. Por lo tanto, cuando se afirma que el cianuro no persiste en el ambiente, es técnicamente correcto, pero se omite mencionar las otras variadas formas de compuestos de cianuro tóxicas que sí persisten. Muchos de estos compuestos de la descomposición del cianuro, pueden posteriormente liberar cianuros libres bajo condiciones favorables.*

Compuestos de Cianuro Simples

Compuestos como el cianuro de sodio, NaCN, cianuro de potasio, KCN, y cianuro de calcio $\text{Ca}(\text{CN})_2$ son todos solubles, y se les denomina compuestos de cianuro simples. Algunos compuestos de cianuro simples son insolubles, como el cianuro de zinc, $\text{Zn}(\text{CN})_2$, cianuro de cobre, CuCN, el cianuro de níquel $\text{Ni}(\text{CN})_2$ y el cianuro de plata, AgCN.

Complejos Metalo-Cianurados

El cianuro se pliega a numerosas moléculas orgánicas e inorgánicas para formar compuestos denominados complejos metalo-cianurados. Tan sólo se hará mención a los complejos metalo-cianurados en este apartado.

Un yacimiento con grados bajos de oro para el rociado con cianuro, podría contener tan sólo 0.5-1.0 gramos de oro por tonelada (de 0.5 a 1.0 partes por millón de oro). En contraste, este mismo yacimiento puede asimismo contener otros metales tales como cobre, zinc y níquel en concentraciones que oscilan entre las decenas y cientos de partes por millón. De este modo, las soluciones rociadas de cianuro, contendrían numerosos complejos metalo-cianurados. Estos complejos son por lo general, mucho menos solubles que los cianuros libres (Environmental Australia, 1998), y frecuentemente formarán sólidos que se salen de la solución. Una vez que estos complejos se forman y liberan en el ambiente cercano a la superficie, éstos empiezan a descomponerse a distintos niveles, algunos rápidamente, otros bastante lento. La descomposición de los complejos metalo-cianurados, libera cianuro en el suelo y el agua. Aquellos complejos que más efectivamente se descomponen son conocidos como complejos débiles, aquellos más resistentes a la descomposición son denominados complejos fuertes. Los complejos débiles y moderadamente fuertes, se descompondrán en ácidos débiles o moderadamente fuertes, liberando así, considerables concentraciones de cianuros libres. Los siguientes son ejemplos de cada categoría:

Complejos débiles--- $\text{Zn}(\text{CN})_4^{-2}$, $\text{Cd}(\text{CN})_3^{-1}$.

Complejos Moderadamente Fuertes--- $\text{Cu}(\text{CN})_2^{-1}$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^{-1}$.

Complejos Fuertes--- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$, $\text{Co}(\text{CN})_6^{-4}$, $\text{Au}(\text{CN})_2^{-1}$.

Algunos de los complejos fuertes no se descomponen en la presencia de ácidos fuertes, pero que se descompondrán al ser expuestos a varias longitudes de onda de luz, liberando así, cianuros libres. Esto es especialmente cierto para los cianuros de hierro, los cuales son a menudo, las formas más comunes de desechos mineros. Flynn y Haslem (1995) establecen que los complejos cianurados de hierro, cobalto y cromo, normalmente no se descomponen al contacto con los ácidos y bases, pero pueden absorber la luz visible o ultravioleta y se descomponen en cianuros libres. Claramente, esta aseveración no es del todo cierta ya que existen numerosas referencias en las que se afirma que tales complejos son disueltos en ácidos muy fuertes.

Las tasas de descomposición de estos complejos también dependen de la temperatura del agua, pH, sólidos disueltos totales, y concentraciones complejas. Algunos complejos se degradan más rápidamente cuando se exponen a la luz solar, al CO_2 atmosférico y al aire. Del mismo modo, algunos complejos se degradan más rápidamente cuando se percolan a través de los suelos, cuando son agitados y mezclados por el viento o las corrientes, o son metabolizados por la acción bacteriana.

Los complejos de cianuro que son estables en condiciones alcalinas, se descompondrán más rápidamente en ambientes neutros o de pH bajos, pero algunos complejos pueden permanecer estables por décadas. El autor ha encontrado sedimentos contaminados con cianuro en una mina de níquel y cobalto en Missouri (EEUU), que contenían muchos miligramos por kilogramo de cianuros totales más de 25 años después de que todo procesamiento había cesado, indicando la persistencia de algunos complejos ---probablemente complejos cianurados de hierro y de cobalto. Muestras de ladrillos, concreto, repello y morteros encontrados en los edificios de los campos de concentración de Auschwitz-Birkenau, recolectados aproximadamente 45 años después de que hubiera cesado todo uso de cianuro, aún mostraban concentraciones detectables de cianuro, presumiblemente en forma de cianuros de hierro (Markiewicz, *et.al.*, 1994).

Compuestos relacionados con el Cianuro

El cianuro en las soluciones mineras puede sufrir varios tipos de reacciones para formar varios compuestos tóxicos relacionados con el cianuro. Los siguientes compuestos relacionados con el cianuro, son considerados como tóxicos para los organismos acuáticos (ver la siguiente sección), aunque por lo general, a concentraciones mucho más altas que para los cianuros libres.

El Cianato, NCO^- , se forma cuando las soluciones alcalinas de cianuro reaccionan con oxidantes como el cloro, hipoclorito, ozono, dióxido de sulfuro/oxígeno y peróxido de hidrógeno. De hecho, la industria minera a menudo utiliza varios de estos oxidantes para la descomposición del cianuro en los desperdicios. Cuando el hipoclorito se utiliza para destruir el cianuro en soluciones alcalinas (al proceso se le conoce como cloración alcalina), se forma un compuesto tóxico intermedio, **Cloruro de Cianuro**, CICN , el cual se convierte luego en cianato. Ya que el cloruro de cianuro es más volátil que el HCN , puede ser menos persistente, y se descompone en cuestión de minutos a un pH entre 10 y 11. Parece haber una considerable incertidumbre sobre el comportamiento del cloruro de cianuro a pHs menores. Hynes, *et. Al.* (1998) establecen que el cloruro de cianuro es un gas soluble que se queda en soluciones de pH por encima de 8. Varias cepas de organismos también convertirán el cianuro en cianato, y de ahí, en dióxido de carbono. La cloración alcalina puede también generar la formación de **cloramina**, NH_2Cl , o compuestos amoniaco-clorinados similares. La cloramina es menos tóxica que el CN^- , pero es factible encontrarsele en concentraciones mucho mayores y puede persistir por largos periodos.

Los cianuros libres también reaccionan con algunas formas de azufre en efluentes mineros, como el azufre, tiosulfatos o sulfitos de hierro, para producir tiocianatos, SCN^- . El tiocianato también se combina con los metales para producir complejos metalo-tiocianatos. Plumlee y otros, (1995) reportan que concentraciones relativamente elevadas de tiocianato, pueden persistir en la presencia de soluciones ácidas. Una vez formado, el tiocianato se puede convertir en cianuro libre y en sulfato, especialmente en infraestructuras diseñadas para la destrucción del cianuro, donde insuficientes oxidantes se han utilizado. Las concentraciones de tiocianato en el rango de decenas de miligramos por litro, también han sido reportadas en las aguas de relave de cobre con pHs por encima de 10.0. La destrucción de cianuro mediante el uso del proceso INCO, convierte muchos compuestos de cianuro en cianatos y tiocianatos. Se han detectado concentraciones de tiocianatos entre 168 y 680 mg/L en los efluentes después de efectuado este tratamiento (Lanno and Dixon, 1994).

El cianuro libre también se forma a partir del cianógeno NC-CN , bajo condiciones ácidas si un oxidante, como los minerales de cobre oxidados, se encuentra presentes. La formación de cianógeno se esperaría donde las soluciones mineras permanecen en condiciones altamente alcalinas, pero podrían desarrollarse si el drenaje ácido de minas está por formarse, o si soluciones ácidas fuesen a entrar en contacto con soluciones que liberarían cianuro. El cianógeno o gas cianuro es un gas que, a temperatura ambiente, fue utilizado como un gas de guerra venenoso. No está claro si el cianógeno es estable en condiciones ligeramente alcalinas o en aguas con pH que rondan en condiciones neutras.

La descomposición química de muchos de los compuestos cianurados o compuestos relacionados con el cianuro antes mencionados, a menudo da como resultado la formación de nitrato y/o amoniaco. Este último también puede alcanzar concentraciones tóxicas para los organismos acuáticos. Mientras que muchas formas de cianuros se empiezan a degradar con la exposición al aire, el agua y la luz solar, estos mismos compuestos pueden persistir en el ambiente si son liberados durante el invierno (en regiones templadas) cuando los lagos y arroyos pueden tener nieve y capas de hielo, y las temperaturas son considerablemente reducidas. Áreas con elevadas precipitaciones y nubosidad persistente, también cuentan con tasas restringidas de destrucción natural de cianuro. (Environment Australia, 1998). Este fenómeno indica que similares restricciones se pueden esperar en los trópicos.

Generalmente, gran parte de la investigación sobre el cianuro relacionada con el procesamiento mineral, se ha realizado bajo condiciones alcalinas. Como resultado, es mucho menos lo que se conoce de la estabilidad, persistencia y destino final de muchos cianuros y compuestos relacionados en ambientes levemente alcalinos y ácidos.

La Toxicidad de los Compuestos Cianurados

(El siguiente apartado se sustenta principalmente en Ingles y Scott, 1987; Eisler, 1991; Heming, 1989; y Palmes, 1991 Lanno y Dixon, 1996; Kevan, y Dixon, 1991, 1996; Brown., et.al., 1995; Lanno y Dixon, 1994; Ruby, et.al., 1979; Dixon y Leduc, 1981; Dixon y Sprague, 1981).; y en conversaciones con D.G. Dixon, Profesor de Biología, Universidad. de Waterloo, Canadá).

Dadas las limitaciones de las técnicas analíticas convencionales para determinar el cianuro y la presencia de formas descompuestas de cianuro en las aguas residuales de la minería, es de suponerse que existe una considerable

incertidumbre porque las aguas relacionadas con la minería generalmente contienen mezclas complejas de metales y no metales potencialmente tóxicas, junto con el cianuro y compuestos relacionados. Determinar cuales constituyentes químicos son los que en realidad causan una reacción tóxica puede ser muy difícil.

La literatura asociada con la industria química casi nunca reporta información específica sobre la toxicidad de los compuestos de cianuro. En su defecto, es más común encontrar afirmaciones como las siguientes: “el cianuro de hidrógeno y los iones de cianuro son significativamente menos tóxicos que el HCN.” Y “El tiocianato es relativamente no tóxico, en comparación con el cianuro” (Smith y Mudder, 1993). En este contexto, la naturaleza tóxica de los compuestos originados a partir de la descomposición del cianuro, es generalmente negada.

El cianuro se encuentra presente en las aguas del proceso minero en muchas formas, la mayoría de las cuales no han establecido criterios para la calidad del agua. El criterio vigente que utiliza la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos para el cianuro es de 5.2 microgramos por litro ($\mu\text{g}/\text{L}$) para la vida acuática en cuerpos de agua dulce y de 1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ para la vida acuática marina y para la vida silvestre (EPA, 1986). Sin embargo, no existen criterios para otros compuestos tóxicos relacionados con el cianuro, incluyendo el cianato, el tiocianato, el cloruro de cianuro y los complejos metalo-cianurados.

Toxicidad en Peces

El Cuadro 1 resume algunos de los datos de toxicidad para el cianuro y compuestos relacionados que se pueden encontrar en sitios de procesamiento mineral. Las discusiones sobre toxicidad para cada uno de estos compuestos enfatizan en su efecto sobre los peces, ya que éstas son las especies más sensibles, y son afectadas por concentraciones relativamente bajas de cianuro. Por ejemplo, los peces mueren por exposición a concentraciones de cianuro en el rango del *microgramo por litro*.

Se ha descrito la elevada toxicidad en aquellas concentraciones de cianuro que ocasionan la muerte de más del 50% de la población evaluada en un lapso de 96 horas (Ingles y Scout, 1987). La exposición crónica se describe como la exposición inferior a las concentraciones letales de cianuro: Algunos efectos crónicos pueden durar hasta diez días después de un derrame individual. Además, la exposición crónica al cianuro puede afectar la reproducción, la fisiología, y los niveles de actividad de muchas especies de peces, pudiendo inhabilitar el recurso pesquero. Aparentemente, se desconoce si los efectos tóxicos del HCN son acumulativos

El Cuadro 2 enumera varios factores adicionales que inciden en la toxicidad del cianuro sobre los peces dulceacuícolas. Los procesos modernos de rociado de cianuro, utilizan soluciones *diluidas* de cianuro de sodio, empero, tales soluciones pueden contener entre 100 y 500 mg/L de cianuros libres. Después de su uso en procesos de rociado, las soluciones estériles pueden contener entre 50 y 2000 mg/L de cianuros totales (Logsdon, *et.al.*, 1999). Lanno and Dixon (1994) reportan que las concentraciones de tiocianato oscilan entre 168 y 680 mg/L en los efluentes provenientes de los concentradores de yacimientos de oro, utilizando el proceso INCO para la destrucción del cianuro. Desafortunadamente, los datos de concentración para los compuestos resultantes de la descomposición del cianuro, no son recolectados de forma rutinaria, ni son debidamente reportados.

George Dixon de la Universidad de Waterloo, Canada (comunicación personal, 1999), argumenta que existen grandes lagunas en nuestro entendimiento sobre la toxicidad del cianuro para los organismos acuáticos. En consecuencia, la información en el Cuadro 1 provee tan sólo una imagen rudimentaria de las complejidades de la toxicidad. Por ejemplo, muy poco se conoce sobre las transformaciones biológicas y químicas que los complejos metalo-cianurados experimentan cuando son consumidos por los organismos. Poco es lo que se conoce de la toxicidad potencial de tales complejos para los peces e invertebrados, o las tasas a las cuales tales compuestos se descomponen, generando cianuros libres. Los sitios para el procesamiento mineral que utilizan el procedimiento INCO para la degradación del cianuro, a menudo generan efluentes que contienen cianatos, tiocianatos y cianuros libres al mismo tiempo. Teóricamente, tales mezclas debería producir reacciones sinérgicas tóxicas, pero dichos detalles no son bien comprendidos. Se conocen pocos detalles sobre la toxicidad crónica del cianato. Se puede subestimar la toxicidad del cianato y del tiocianato, porque los experimentos son a menudo efectuados en huevos de peces que no son permeables a estos constituyentes. Los huevos son permeables por aproximadamente 20 minutos luego de haber sido ovodepositados; después de este

periodo las membranas se endurecen.

Mientras que la mayoría de los efluentes del proceso cumplen con los parámetros establecidos para sus descargas químicas (en Canadá), estos son, a menudo, tóxicos para los organismos a los que se les efectúa pruebas bioindicadoras. Por lo tanto, las complejas mezclas producen efectos tóxicos que no entendemos, o bien, existen constituyentes tóxicos en esta agua que no están siendo detectados o regulados.

El Dr. Dixon considera que las aguas con concentraciones superiores a los 0.20 miligramos por litro de cianuro disociable en ácido débil (DAD), son elevadamente tóxicas para todos los peces.

Toxicidad en Humanos

La temática sobre la toxicidad del cianuro en humanos viene cargada de mucho peso psicológico. Mientras que es correcto reconocer que los compuestos cianurados son utilizados ampliamente en la sociedad moderna, y que éstos son tan sólo un tipo de veneno, entre los muchos venenos potenciales que usamos diariamente (p.e. cal, gasolina, suministros de limpieza para el hogar), los cianuros son distintos. En parte, esta diferencia es resultado de las complejas interacciones químicas que pueden experimentar los cianuros. Más delicado, empero, es su uso en ejecuciones humanas. El HCN fue un ingrediente activo en el Zyklon B, el químico utilizado por los alemanes para ejecutar prisioneros en los campos de concentración de Auschwitz, Birkenau y Majdanek (Prensa, 1989), En efecto, el público en general puede sobrereaccionar cuando el cianuro sea la materia en discusión --- pero hay raíces históricas comprensibles en la origen de tales reacciones.

Stanton y otros (1986) afirman que la ingestión oral de HCN es letal para los humanos en dosis que oscilan entre los 50 y los 200 mg, algo así como el tamaño de un grano de arroz. El Dr. Gerry Henningsen, un toxicólogo que trabaja en la Agencia de Protección Ambiental de EEUU, reporta que las concentraciones de HCN por encima de 40 a 200 mg/L son probablemente tóxicas para los mamíferos, humanos incluidos (comunicación oral, Sept. 1998). Los humanos podríamos morir en cuestión de unos pocos minutos si hemos sido expuestos a dosis lo suficientemente altas.

De acuerdo con numerosos documentos industriales, el cianuro de sodio ha sido utilizado por décadas en la minería, y no se ha reportado ninguna fatalidad accidental asociada con su uso. Uno de los más recientes reportes patrocinados por la industria (Logsdon, *et. al.*, 1999), estima que una indagación sobre registros de accidentes industriales en Canadá, Australia, Nueva Zelanda y Estados Unidos revelaron que el cianuro estuvo implicado en sólo tres muertes accidentales en sitios mineros para la extracción de oro en los últimos 100 años.

En mayo de 1998, cuatro muertes fueron reportadas por oficiales de gobierno en Kirguistán debido al cianuro, o al menos, agravadas por el contacto con el cianuro derramado mientras era transportado a la mina. Un reporte patrocinado por CANMET (Hynes, *et.al.*, 1998) argumenta que ninguna de estas muertes reportadas fue directamente atribuible al derrame de cianuro (Ver el Caso de Estudio de Kirguistán, pg 7)

Monitoreo y Análisis del Cianuro en los Sitios Mineros

(Gran parte del siguiente apartado fue tomado de Amer. Public Health Assoc.,1995, sección 4500-CN.; Smith y Mudder,1993.)

“A pesar de su importancia crítica, el análisis de cianuro en las soluciones químicas asociadas con la minería sigue siendo una fuente de preocupación y confusión, tanto para los operadores como para los entes reguladores.” Smith y Mudder, (1993).

La gran reactividad del cianuro y sus compuestos relacionados, hace que el análisis de muestras sea difícil y que los datos resultantes sean sujetos a errores significativos. Asimismo, las muestras de agua naturales a menudo contienen químicos que actúan como interferencias en el análisis de las formas de cianuro. Sin embargo, las muestras de agua provenientes de los sitios mineros, son más comúnmente analizadas para la detección de tres formas de cianuro: cianuros libres, ácido débil disociable (ADD) de cianuro; y cianuros totales.

Métodos Analíticos para la Detección del Cianuro

El método analítico para la detección de cianuros libres reporta la suma de dos formas de cianuro libre – el ión de cianuro y el cianuro de hidrógeno. El método para la detección del “cianuro ADD” mide los cianuros libres más los complejos cianurados que se descomponen en una solución caliente y ligeramente ácida – con un pH de alrededor de 4.5. El análisis para “cianuros totales” mide tanto los cianuros libres como las formas de cianuro ADD, junto con aquellos complejos metálicos que se disocian en una solución caliente y ácida (pH <1.0). El análisis total incluye la **mayoría** de los complejos metalocianurados, incluyendo a los complejos más fuertes, pero puede no detectar muchos de los compuestos organo-cianurados. (Aunque los compuestos organo-cianurados no son reportados en concentraciones significativas en los sitios de procesamiento minero, no es claro si las muestras han sido analizadas adecuadamente para determinar la presencia de éstos compuestos.)

Tanto los métodos de cianuro ADD como las de CN totales, son imprecisos en la detección de varias formas de cianuro y de compuestos relacionados con el cianuro, cuya presencia, es factible en sitios mineros. **El método de detección de ADD de cianuro, por ejemplo, falla en la detección de: cianatos, tiocianatos, la mayoría de cianógenos, cloruros de cianuro, cloraminas, la mayoría de los compuestos órgano-cianurados, y la mayoría del oro, platino, y complejos de cobalto, y más importantemente, los complejos ferrocianurados. El método de detección de cianuros totales falla en la detección de: cianatos, tiocianatos, cloraminas, la mayoría de los compuestos organo-cianurados, y la mayoría de los complejos metalo-cianurados de cobalto y el platino.** De este modo, ni el método de detección de cianuros totales, ni el método de detección de ácidos débiles disociables de cianuro, son capaces de medir la concentración total de cianuros y de sus formas relacionadas. Si se desea determinar por ejemplo que la concentración de cianatos y tiocianatos, se deben requerir, del laboratorio, análisis específicos para estos parámetros.

Muchas agencias reguladoras solicitan el monitoreo para la detección de cianuros libres y de ácido débil disociable de cianuro, especialmente durante el cierre. Las otras formas relacionadas con el cianuro que han sido discutidas a lo largo del presente reporte, son generalmente ignoradas. Dada las estabilidades variadas de los complejos metalo-cianurados, los cianuros **totales** proveerían una medida más realista de toxicidad potencial. Esto es especialmente relevante, ya que las agallas de los peces y las glándulas mamarias son fuertemente ácidas, pH 0.9-1.8, y los análisis totales representarían mejor los cianuros libres que serían factiblemente liberados en el ambiente bajo tales condiciones.

Debido a las complejidades antes mencionadas y las incertidumbres involucradas en el análisis del cianuro, no es usualmente razonable interpretar los datos emanados del análisis rutinario en la detección del cianuro, de forma más precisa que a los ± 0.005 mg/L, o inclusive a los ± 0.01 mg/L en muchos casos. Las concentraciones reportadas por debajo de estos niveles, son a menudo, poco significativas, excepto bajo condiciones de investigación.

Caso de Estudio: El derrame de Cianuro en Kirguistán

El 20 de mayo de 1998, un camión que transportaba cianuro hacia las minas de oro de Kumtor en Kirguistán, se desplomó derramando cerca de 1762 kilogramos (kg) de cianuro de sodio en un río localizado aguas arriba de varias villas. Mientras que el material derramado fue una forma concentrada de cianuro y no un relave ni aguas de montículos rociados con cianuro, el incidente ilustra muchos de los problemas regulatorios y ambientales discutidos en el presente documento. Lo que transpiró pocos días después del derrame, ha sido objeto de considerables especulaciones y desacuerdos. En cuestión de días después del incidente, cientos y posiblemente miles de residentes locales buscaron tratamiento en las clínicas médicas locales. De acuerdo con un reporte emitido por el Ministerio de Defensa de la Federación Rusa, al menos una muerte se vinculaba con el derrame de cianuro. La compañía minera y algunos oficiales del gobierno Kirguiz, el cuál es propietario mayoritario de la mina, argumentaron que unos pocos impactos insignificantes ocurrieron en detrimento de los organismos vivos, y del ambiente en general como resultado del derrame. Esta conclusión general es a la que también llegaron científicos rusos y canadienses en su evaluación, supervisada por CANMET. . (Hynes, *et.al.*, Agosto,1998).

Algunas de las principales conclusiones del estudio patrocinado por CANMET fueron (las frases se encuentran entre comillas):

1. Todas las concentraciones de cianuro en el aire se encontraron por debajo de las normas de seguridad ocupacional e higiénica industrial.
2. No pudo haber exposición al cloruro de cianuro posible ya que no pudieron haberse generado en cantidades significativas. El potencial necesario para la generación de cloruro de cianuro sí existió debido al pH operativo (pH 8.5). Sin embargo, el hipoclorito de sodio o calcio fue agregado en aquellas áreas con concentraciones bajas de cianuro, de modo que se formaron insignificantes concentraciones de cloruro de cianuro.
3. La concentración de cianuro en las aguas del río Barskaun fue, potencialmente, lo suficientemente alta para ocasionar serios efectos en la salud por al menos varias horas después del derrame para cualquiera que bebiera una cantidad suficiente de esa agua. Una modelación del río indica que el tiempo estimado del trayecto desde el sitio del accidente hasta el lago fue de 4 horas. El tiempo total requerido para que el cianuro se diluyera de las aguas del río Barskaun, hubiese sido de 10 horas.
4. En los días posteriores al derrame, los hábitats de peces fueron repobladas, lo cuál es un indicador de bajos niveles de cianuro en el Río Barskaun y en el lago Issyk Kul, después del derrame. Esta observación provee suficiente evidencia que confirma que los ambientes del río/lago, son seguros para el uso público.
5. No hubo en el trayecto del derrame una exposición razonable del cianuro donde existieran personas que consuman el pescado del río.
6. No ha habido daño alguno sobre el Lago Issyk Kul, ni en el corto ni en el largo plazo.
7. Las concentraciones de cianuro en las zanjas de las villas de Barskaun y Tanga no sustentan casos de exposición al cianuro, ocasionando daños a la salud humana. Tampoco hay una ruta de exposición al cianuro en las villas de Tosor, Chon-Dizrgyichak y Al-Terek.
8. Pudieron haber ocurrido hasta 16 casos de exposición al cianuro, sin embargo, estos casos no han sido confirmados. No se ha suministrado todavía evidencia médica alguna que sustente que estos casos se relacionen con el cianuro. Por lo tanto, este comité no es capaz de confirmar, científicamente, que estas personas sufrieran efectos sanitarios adversos, como resultado directo del derrame de cianuro.
9. Es improbable que ninguno de los 16 casos potenciales experimenten efectos sanitarios a largo plazo en el futuro. Ni habrían requerido hospitalización por más de unos cuantos días por efecto de la exposición al cianuro.
10. No se reportaron muertes en las primeras 72 horas; las muertes posteriores a este lapso, no pueden ser atribuidas directamente a la exposición al cianuro en esta situación.
11. El uso extensivo de antídotos para el cianuro fue inapropiado, y pudo haber ocasionado efectos nocivos a la salud de los pacientes por sí mismos.

Algunas de las recomendaciones del reporte fueron:

1. El uso del hipoclorito de sodio debió haberse desestimado como respuesta al tratamiento de los derrames de cianuro en el ambiente, debido a la potencial formación de cloruro de cianuro.
2. Se debe reevaluar las cuatro muertes para determinar la causa exacta de su muerte.

Los autores más adelante afirman que:

- Algunos peces del río murieron a causa del derrame.
- Hasta la fecha, se nos ha informado de aproximadamente 2600 casos de exposición al cianuro como resultado del derrame de Barskaun, con cuatro muertes resultantes. Hemos intentado verificar el diagnóstico de este gran número de personas, mediante la solicitud de copias de sus expedientes médicos del Ministerio de Salud de Kirguistán, a través de la Embajada de Canadá, y posteriormente a través de Kumtor Operating Co. A la fecha, no nos han dado acceso a estos expedientes, así que no estamos en capacidad de evaluar el diagnóstico efectuado en casos individuales.

Estos hallazgos sugieren algunos comentarios. Las muestras de agua recolectadas a aproximadamente 20 metros del sitio del derrame (presumiblemente aguas abajo) a horas del accidente, contenían hasta 79.5 mg/L de **cianuros libres, el cual era la única forma de cianuro reportada**. Ya que las técnicas analíticas estándar para la detección del cianuro son insuficientes para la detección de varias formas de cianuro y de compuestos relacionados con el cianuro, las concentraciones reportadas no incluirían cianuros de muchos de los complejos metalo-cianurados más fuertes, ni incluirían cianatos, tiocianatos, cianógeno, cloruro de cianuro o rastros de amoníaco o de concentraciones de cloramina. Todos estos compuestos, se pudieron haber formado después del derrame, y todos son tóxicos para la vida acuática.

Además, no está claro si algunas de las primeras muestras fueron recolectadas antes de la aplicación del hipoclorito de sodio. Por lo tanto, los datos disponibles dan una imagen incompleta de las formas tóxicas de cianuro potencialmente presentes en el lugar del derrame.

De acuerdo con el Dr. Owen Mathre, un antiguo investigador químico de E.I. DuPont, la disolución de aproximadamente 1800 kg (cerca de dos toneladas) de cianuro de sodio sólido bajo estas condiciones probablemente hubiera requerido de varias horas para completarse. Ya que el pH del río antes del derrame era probable que estuviera en menos de 9.0, la mayoría del cianuro disuelto habría formado ácido cianhídrico (HCN), un gas tóxico que se habría diseminado en el aire. En cuestión de unas cuantas horas posteriores al accidente, el hipoclorito de sodio se habría aplicado en áreas cercanas al sitio del derrame, para efectos de descomponer el cianuro. La aplicación de este químico, empero, probablemente daría como resultado la formación de cianato y cloruro de cianuro, compuestos relacionados con el cianuro todos ellos tóxicos para los organismos acuáticos. El Cloruro de Cianuro es un gas pesado, que se pudo haber transportado a grandes distancias de la zona del derrame, y se sabe que ha ocasionado irritación ocular y de garganta en trabajadores mineros. Por lo tanto, este compuesto, junto con la presencia de gas amoníaco, puede haber contribuido a la aparición de los padecimientos médicos en los ciudadanos.

Si dichas áreas hubieran sido empapadas con hipoclorito, los investigadores hubieran sido incapaces de determinar las concentraciones tempranas de cianuro. También, resulta impresionante su certidumbre en la determinación exacta de la concentración máxima de cloruro de cianuro (0.0117 mg/m^3), dada la incertidumbre generalizada en la literatura sobre la formación del cloruro de cianuro fuera de los laboratorios. Tal información es particularmente incierta bajo pHs inferiores a 10 -11. Tal derrame no es un evento controlado a como lo son los experimentos en un laboratorio, es un asunto mucho más complicado.

Flynn y Haslem (1995) afirman que el cianuro se puede oxidar y convertirse en cianógeno, pero solamente en soluciones ácidas. ¿Pudo este proceso haber ocurrido en condiciones neutras de pH, antes de la aplicación del hipoclorito? Aparentemente no se realizaron mediciones de campo (temperatura, conductividad específica, o pH), ni tampoco se recolectaron muestras “completas” de calidad del agua que fueran analizadas en los días inmediatamente posteriores al derrame.

El reporte principal no hace mención alguna a evaluaciones detalladas sobre las poblaciones de peces y de invertebrados bentónicos luego del derrame para ninguno de los dos cuerpos afectados: el río y el lago. (El autor no pudo acceder a los apéndices del reporte). El hecho de que los peces hayan retornado al área dice poco de la magnitud de, ya sea, la severidad o de la cronicidad de los impactos ocasionados por el evento. Es razonable asumir que los complejos metalo-cianurados se formaron en los sedimentos del lecho del río y en los sedimentos del lago cerca de la confluencia entre el lago y el río.

Dada la carencia de datos completos y confiables de los dos primeros días después del derrame, es improbable determinar los detalles de las interacciones químicas del cianuro. Solamente se pueden hacer conjeturas muy generales sobre este particular. Una evaluación de los registros médicos por parte de observadores neutrales ayudaría grandemente en la interpretación de los temas asociados con la toxicidad humana.

Conclusiones

Mientras que gran parte del cianuro presente en las aguas del proceso minero se descompone en compuestos mayoritariamente inocuos, concentraciones considerables de otros compuestos de la descomposición del cianuro que son potencialmente tóxicos, pueden persistir. Estos compuestos representan el mayor riesgo para las especies de peces sensibles de agua dulce.

Tales compuestos incluyen muchos complejos metalo-cianurados, cianatos, tiocianatos, cianógeno, cloruro de cianuro, cloraminas, junto con amoníaco y nitrato. No existen parámetros reguladores para la mayoría de estos constituyentes potencialmente tóxicos, con excepción del amoníaco y el nitrato. La mayoría de las agencias estatales y federales solicitan muestras de las aguas emanadas de procesos mineros para su análisis respectivo, ya sea mediante el método de detección de concentraciones de cianuros libres o bien, mediante el método de detección de concentraciones de ácidos débiles disociables de cianuro, solamente. Ninguno de los dos métodos detecta la mayoría de los compuestos relacionados con el cianuro. Una muestra de agua extraída de un relave o de un montículo rociado, puede fácilmente contener concentraciones de ácidos débiles disueltos de cianuro inferiores a los 0.05 mg/L, y aún contiene concentraciones de cianatos, tiocianatos o complejos metalo-cianurados, por ejemplo, que son potencialmente tóxicos para los peces.

No solamente hay portillos en las regulaciones estadounidenses para la calidad del agua concernientes al cianuro y compuestos afines, sino que también existen problemas considerables en regiones subdesarrolladas como América Latina, África y Asia. En muchos países subdesarrollados, la supervisión y el cumplimiento de las regulaciones son, a menudo, muy laxos, y las operaciones mineras son a menudo, al menos parcialmente, propiedad del gobierno. Esto genera conflictos de intereses en lo que a la supervisión de estas actividades se refiere. Consecuentemente, una aplicación razonable de las regulaciones relacionadas con el uso del cianuro, se torna aún más difícil.

Cuadro 1. Toxicidad del cianuro y de los compuestos de la descomposición del cianuro para los peces de agua dulce

Cianuros libres: Los cianuros libres (el ión cianuro y el hidrógeno de cianuro) son bien conocidos por ser las formas cianuradas más tóxicas para los mamíferos y para la vida acuática. Altas intoxicaciones para las especies de peces se presentan entre los 20 y los 640 microgramos por litro (Ingles and Scott, 1987).

Las especies de trucha más sensibles (la trucha café y la trucha arcoiris), generalmente exhiben elevadas toxicidades en el rango existente entre 20 y 80 microgramos por litro. Se reportan efectos crónicos en peces entre los 5 y los 20 microgramos por litro.

Complejos metalo-cianurados: A tales compuestos se les concibe como menos tóxicos que los cianuros libres. Sin embargo, éstos no son tan conocidos. Los complejos metalo-cianurados se descomponen para formar HCN, el cuál es la causa más común de intoxicación. Algunos de estos complejos, incluyendo los que se forman con plata, cobre y níquel en interacción con el cianuro; pueden, por sí mismos, ser tóxicos. Los complejos ferrocianurados (con hierro), no son particularmente tóxicos, pero liberan cianuros libres una vez expuestos a la luz solar. Ingles y Scott (1987) reportan los siguientes rangos de toxicidad elevada para complejos cianurados seleccionados (para especies de peces de agua dulce seleccionadas): cianuros de sodio y potasio 0.02-0.3 mg/L; cianuro de zinc 0.02-0.3 mg/L (Environment Australia reporta 0.18 mg/L); cianuro de cadmio 0.02-0.3 mg/L; cianuro de cobre 0.4-4.0 mg/L; cianuro de níquel (0.4 mg/L) (pH 6.5) – 730 mg/L (pH 8.0); y los cianuros de hierro 300 mg/L en la oscuridad y menos de 0.2 mg/L en la luz (Environment Australia, 1998, reporta 860mg/L – 1210 mg/L en la oscuridad, y 35 mg/L en la luz tanto para los cianuros de hierro como para los complejos ferrocianurados). Ingles y Scott (1987) establecen que el complejo ferrocianuro es el más tóxico de los dos, ya que contiene 5 veces más de contenido de cianuro. Doudoroff, (1976) manifestaba que la toxicidad crónica de los complejos metalocianurados, requería ser investigada. Esta conclusión es aún relevante.

Complejos organocianurados: Estos compuestos varían considerablemente en su toxicidad; muy poca información se ha publicado con relación a la toxicidad en peces. Doudoroff, (1976) afirma que el nitrilo de malano, el cuál ha sido utilizado en la extracción de oro de los yacimientos, es acumulativamente tóxico en concentraciones similares a las de los cianuros libres.

Cloruro de Cianuro: El Cloruro de Cianuro es un compuesto tóxico intermedio que se forma cuando el hipoclorito o el cloro se combinan con el cianuro o el tiocianato en soluciones alcalinas. Este compuesto puede ser más tóxico para los peces que los cianuros libres. (Doudoroff, 1976). Ingles y Scott, (1987) establecen que contiene aproximadamente la misma toxicidad que el cianuro.

Cianatos: El cianato es la forma principal de cianuro que resulta de la mayoría de los procesos de descomposición del cianuro empleados en los sitios de procesamiento de minerales. El cianato puede persistir en el agua por períodos significativos pero indefinidos de tiempo. Ingles y Scott, (1987) reportan que los cianatos pueden ser tóxicos para la trucha a concentraciones que oscilen entre los 13 y los 82 mg/L de cianato.

Tiocianatos: Ingles and Scout, (1987) reportan que la toxicidad del tiocianato oscila entre los 90 y los 200 miligramos por litro para los peces. Heming y Thurston, (1985), y Heming y otros, (1985) reportan toxicidades para la trucha de quebrada en concentraciones que oscilan entre los 24 y los 70 mg/L de tiocianato, SCN⁻. Heming and Blumhagen (1989) reportan que el tiocianato ocasiona el “síndrome de la muerte súbita”, parcialmente como respuesta al estrés, y debido a que el tiocianato se acumula –contrario a lo ampliamente publicado en la literatura con anterioridad. Lanno y Dixon (1994), reportan que

los juveniles de la carpa de cabeza gruesa, mostraron efectos negativos después de una exposición crónica al tiocianato (124 días): cambios en el tejido tiroide se presentaron en concentraciones bajas de 1.1 mg/L; efectos reproductivos fueron notorios a concentraciones de 7.3 mg/L. Se cree que muchos de estos efectos son resultado de la actividad antiroide ocasionada por el tiocianato.

Cloramias: Las cloramias son compuestos de amoniaco clorados que son menos tóxicos que los cianuros libres, aunque es probable que se encuentren presentes en concentraciones mucho mayores. Las cloramias se pueden formar como resultado de la cloración alcalina. La presencia de las cloramias se determina normalmente mediante el análisis de cloros residuales totales. La EPA (1986) establece que los organismos dulceacuícolas no deberían ser expuestos a concentraciones de cloros residuales totales que excedan los 11-19 microgramos por litro.

Amoniaco: El amoniaco es un producto de la descomposición de rutina dondequiera que ocurra el procesamiento cianurado de minerales. Es el único compuesto relacionado con el cianuro, discutido a lo largo del presente reporte, que es regulado por las agencias estatales o federales. Se le considera tan tóxico para los peces como los es el cianuro. La EPA de EEUU (1986) señala que el amoniaco es tóxico para los peces a concentraciones que oscilan entre 0.083 y 4.6 mg/L. Algunos datos señalan que el efecto combinado del amoniaco y el cianuro es mayor que el que se asumiría a partir de las toxicidades individuales de ambos compuestos. Como se mencionaba antes, el amoniaco puede estar presente indirectamente como compuesto de amoniaco clorado, como las cloramias.

Cuadro 2. Factores que Afectan la Toxicidad del Cianuro en Peces Dulceacuícolas

Concentración de Cianuro: La toxicidad aumenta a mayores concentraciones de cianuro.

Concentración de Oxígeno: La Toxicidad del Cianuro aumenta con cualquier disminución en el oxígeno disuelto por debajo del 100%.

Temperatura: La Toxicidad se triplica con un aumento en la temperatura de 12 grados centígrados.

pH: Se experimenta una leve disminución en la toxicidad del pH por encima de 8.5, debido a la conversión a iones CN^- .

Cloruro: La vida útil disminuye cuando las concentraciones de cloruro son superiores a las 8.8 partes por mil.

Otros constituyentes diluidos: La presencia de zinc y amoníaco generan un aumento en la toxicidad por efectos aditivos.

Otros Factores: La toxicidad también dependerá de la edad y salud del pez, las cantidades de agua ingeridas, y el nivel de estrés del animal.

Referencias Consultadas

- American Public Health Assoc., 1995, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th edit., Amer. Publ. Health Assn., Wash. D. C.
- Brown, D.G., R.P. Lanno, M.R. van den Heuvel and D.G. Dixon, 1995, HPLC Determination of Plasma Thiocyanate Concentrations in Fish Blood: Application to Laboratory Pharmacokinetic and Field-Monitoring Studies. *Ecotox. Environ. Safety*, 30: 302-308.
- Colorado Dept. of Natural Resources, Nov. 1999, Guidelines for the Characterization, Monitoring, Reclamation and Closure of Cyanide Leaching Projects—"Cyanide Guidelines for Colorado", Draft, in press: Colo. Div. of Mines and Geology, Denver, CO.
- Dixon, D.G. and G. Leduc, 1981, Chronic Cyanide Poisoning of Rainbow Trout and Its Effects on Growth, Respiration and Liver Histopathology: *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 10: 117-131.
- Dixon, D.G. and J.B. Sprague, 1981, Acclimation-induced Changes in Toxicity of Arsenic and Cyanide to Rainbow Trout *Salmo gairdneri* Richardson: *J. Fish Biol.*, 18: 579-589.
- Doudoroff, P., 1976, Toxicity to fish of Cyanides and Related Compounds: a review. U.S. EPA, Office of research and Development, Duluth, Minn., 155p.
- Eisler, R., 1991, Cyanide Hazards to Fish, Wildlife, and Invertebrates: A Synoptic Review: Contaminant Hazard Review report 23, U. S. Dept. Interior, Fish and Wildlife Service, 55pg.
- Environment Australia, 1998, Cyanide Management, a booklet in a series on Best Practices in Environmental Management in Mining, Commonwealth of Australia, 97 pg.
- Flynn, C. M. and S. M. Haslem, 1995, Cyanide Chemistry—Precious Metals Processing and Waste Treatment: U. S. Bur. Of Mines Information Circular 9429, 282 pg.
- Heming, T., R.V. Thurston, E. L. Meyn, and R. Zajdel, 1985, Acute Toxicity of Thiocyanate to Trout: *Trans. Am. Fish Soc.*, V.114, p. 895-905.
- Heming, T. and R.V. Thurston, 1985, Physiological and Toxic Effects of Cyanides to Fishes: a Review and Recent Advances, in *Cyanide and the Environment*, Proc. Of a Conf., D. Van Zyl(ed.), Dec. 1984, Colo. State Univ., Ft. Collins, CO, Geotechn. Engineering Program, Dept. Civil Engineering, v. 1, p 85-104.
- Heming, T. A. and K. A. Blumhagen, 1989, Factors Influencing Thiocyanate Toxicity in Rainbow Trout *Salmo gairdneri*: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* V. 43, pg. 363-369.
- Hynes, T.P., J. Harrison, E. Bonitenko, T.M. Doronina, H. Baikowitz, M. James, and J. M. Zink, August 1998,

- Assessment of the Impact of the Spill at Barskaun, Kyrgyz Republic, May 20, 1998: Canmet Mining and Mineral Sciences Laboratories Report MMSL 98-039(CR), Ottawa, Canada.
- Ingles, J. and J. S. Scott, 1987, State-of -the-Art Processes for the Treatment of Gold Mill effluents: Industrial Programs Branch, Environment Canada, Ottawa, Canada.
- Johnson, C.A., D. J. Grimes, and R. O. Rye, 1999, Cyanide Behavior in Heap Leach Circuits: A New Perspective From Stable Carbon-and Nitrogen-Isotope Data, *in* Proceedings Volume of Closure, Remediation, & Management of Precious Metals Heap Leach Facilities Workshop, Jan. 14-15, 1999, Univ. of Nevada-Reno: North American MINING (in press).
- Kevan, S. and D.G. Dixon, 1991, The Acute Toxicity of Pulse-dosed Thiocyanate (as KSCN or NaSCN) to Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*) Eggs Before and After Water Hardening. *Aquatic Toxicology*: 19: 113-122.
- Kevan, S. and D.G. Dixon, 1996, Effects of Age and Colon (K^+ and Na^+) on the Toxicity of Thiocyanate to Rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) During Pulse or Continuous Exposure. *Ecotox. Environ. and Safety*: 35: 288-293.
- Lanno, R., and D.G. Dixon, 1996, The Comparative Chronic Toxicity of Thiocyanate and Cyanide to Rainbow Trout. *Aquatic Toxicology*: 36: 177-188.
- Lanno, R., and D.G. Dixon, 1994, Chronic Toxicity of Waterborne Thiocyanate to the Fathead Minnow (*Pimephales promelas*): a Partial Life-Cycle Study. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13: 1423-1432.
- Logsdon, M.J., K. Hagelstein, T.I. Mudder, 1999, The Management of Cyanide in Gold Extraction: International Council on Metals and the Environment, Ottawa, Canada, 40 pg.
- Markiewicz, Jan, W. Gubala, and J. Labedz, 1994, A Study of the Cyanide Compounds Content in the Walls of the Gas Chambers in the Former Auschwitz and Birkenau Concentration Camps: *Z Zagadnien Sqdowych*, z. XXX, pg. 17-27(prepared by staff of the Institute of Forensic Research, Cracow, Poland).
- Moran, R.E., 1998, Cyanide Uncertainties: Mineral Policy Center Issue Paper No.1, Wash. D.C., 16 pg.
- Palmes, John, 1991, Cyanide: A Review of Literature on the Toxicity of Cyanide to Fish and Wildlife Related to Its Use in Mining: Alaska Dept. of Fish and Game, unpublished internal document, available at: Alaska Dept. of Fish and Game, Habitat Div., P.O. Box 25526, Juneau, AK 99802, p.47-57.
- Plumlee, G. S., K. Smith, E. Mosier, W. Ficklin, M. Montour, P. Briggs, and A. Meier, 1995, Geochemical Processes Controlling Acid-Drainage Generation and Cyanide Degradation at Summitville: *in* Proc., Summitville Forum, Colo. Geological Survey Special Publication 38, p. 23-34.
- Pressac, J.C., 1989, Technique and Operation of the Gas Chambers: B. Klarsfeld Foundation, New York.
- Ruby, S.M., D.G. Dixon, and G. Leduc, 1979, Inhibition of Spermatogenesis in Rainbow Trout During Chronic Cyanide Poisoning: *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 8: 533-544.
- Scott, J. S. and J. Ingles, 1981, Removal of Cyanide From Gold Mill Effluents: Proc., Canadian Mineral Processors Thirteenth Ann. Mtg., Jan. 1981, Ottawa, ON.
- Smith, A. and T. Mudder, 1993, The Environmental geochemistry of Cyanide: *in* Reviews in Economic Geology, V. 6, Soc. of Economic Geologists, G. S. Plumlee and M. H. Logsdon (eds.).
- Stanton M. D.; T. A. Colbert; and R. B. Trenholme, 1986, Environmental Handbook for Cyanide Leaching Projects: U.S. National Park Service, 57 pg.
- U. S. Environmental Protection Agency, 1986, Quality Criteria for Water 1986: U.S.EPA, Office of Water Regulations and Standards, Wash., D.C.