

NOTAS TECNICAS Y CIENTIFICAS

ASPECTOS GEOQUIMICOS-AMBIENTALES DEL CIANURO EN LOS DEPOSITOS DE COLAS ABANDONADOS

Jorge Laguna M.
Escuela Centroamericana de Geología,
Apdo. 35, 2060 Universidad de Costa Rica

ABSTRACT: There is now overwhelming evidence that, despite concerns to the contrary, natural degradation of cyanide and cyanide attenuation by hydrogeochemical processes are capable of minimizing or eliminating the potential harmful effects, that on the living things or the environment, can be generate from a decommissioned heap leach environment. The cyanide species that are likely to exist within an abandoned heap leach system will be identified, and the relative toxicity and potential environment effect of these cyanide species will be discussed.

RESUMEN: Actualmente existen claras evidencias, a pesar de que diga lo contrario, de que los procesos naturales de degradación, atenuación y eliminación del cianuro, incentivados principalmente por la acción de la actividad hidrogeoquímica, son capaces de minimizar o neutralizar los potenciales efectos nocivos de contaminación que sobre los seres vivos y el ambiente en general, pueden producir los depósitos de colas abandonados, resultados de la actividad minera que utiliza como método de extracción de metales preciosos, especialmente oro, el uso del cianuro. En este trabajo se resumen e integran los datos químicos teóricos del cianuro y se proyectan sobre lo que estaría sucediendo en un hipotético depósito cianurado de colas abandonado.

INTRODUCCIÓN

El método más ampliamente utilizado en todo el mundo para beneficiar el oro de mena, es la cianuración, ya sea por inmersión total o por lixiviación de acúmulos ("heap leaching"). El método ha demostrado ser de gran eficiencia y de relativo bajo costo económico. Sin embargo, aparte de los peligros potenciales que dicho tratamiento pareciera contener, existen las dudas sobre lo que pasa cuando las denominadas "colas" o material estéril de desecho, aún con altos contenidos en cianuro, deben ser dejadas a la intemperie. Qué peligros reales y potenciales amenazan el medio ambiente local y regional de los sitios de depósitos de estas colas? Es el cianuro remanente un tóxico de carácter permanente e invariable? Qué es realmente el cianuro y cómo es

su ciclo de vida? Algunas de estas interrogantes serán tratadas en este artículo.

Cianuro en el medio ambiente

Cianuro es un término genérico que indica la presencia del ión cianuro (CN⁻). El cianuro es muy común y aparece en la naturaleza en forma natural como compuestos producidos por muchas reacciones bioquímicas. Muchas especies de plantas sintetizan compuestos orgánicos conteniendo cianuro en la forma de glicósidos cianogénicos (Knowles, 1976). Por ejemplo, cantidades trazas de cianuro están presentes en las semillas y hojas de muchos miembros de las familias de las rosáceas (Kingsbury, 1964). También muchos alimentos

que ingerimos contienen normalmente algo de cianuro; por ejemplo, vegetales como lechuga, maíz, papas y frijoles, contienen cierta cantidad de cianuro (Oke, 1969). Específicamente, el cianuro total contenido en el humo de los cigarrillos es de aproximadamente 1600 ppm (US Surgeon General, 1964), mientras que el contenido en los dulces de chocolate con almendras es de aproximadamente 2 ppm (SRK, 1987).

La química de las soluciones de cianuro se acepta como complicada debido a que el ión cianuro forma compuestos y complejos con muchos elementos. Algunas especies cianuradas son altamente tóxicas, mientras que otras son relativamente inertes e inofensivas. El cianuro de hidrógeno molecular (HCN) o ácido hidrocianico (también ácido prúsico), es la forma de cianuro más tóxica. Concentraciones de HCN tan pequeñas como 0,05 mg/l pueden ser letales para algunas variedades de peces (Scott & Ingles, 1981). Se trata de un gas incoloro y miscible en agua en todas proporciones, dándole un color celeste pálido a la solución; se caracteriza por su olor a almendras amargas, detectable a concentraciones entre 1 y 5 ppm. En el ser humano se conoce que la inhalación de HCN en concentraciones de 270 ppm puede causar la muerte inmediata, y 100 a 200 ppm puede ser fatal entre 30 y 60 minutos. Soluciones acuosas de HCN son rápidamente absorbidas a través de la piel y los ojos, y la absorción de 50 mg puede ser fatal. En los humanos, la ingestión de 50 a 100 mg de HCN puede ser fatal.

Generalmente el HCN existe como un gas el cual rápidamente se disipa o reacciona con el ambiente para formar otros compuestos cianurados menos tóxicos o absolutamente inocuo a la salud humana y animal. Así, el HCN es un tóxico efímero, y muchos procesos geoquímicos naturales reducen la concentración del HCN en depósitos de colas abandonados.

Resulta hasta cierto punto problemático el hecho de que la terminología usada para describir las especies de cianuro, es bastante confuso o tiende a confundir al lector. A continuación se describirán algunos términos usados en la problemática del cianuro.

Cianuro libre

El término "cianuro libre" incluye dos especies, a saber, el ión cianuro (CN^-) y el cianuro

de hidrógeno molecular (HCN) o ácido cianhídrico. En las soluciones ácidas o débilmente alcalinas, la especie de cianuro libre dominante es el HCN.

La mayoría de las técnicas analíticas para determinar cianuro incluyen la extracción con solventes o el burbujeo del HCN de la solución, concentrándolo para su cuantificación (Conn, 1981). Aún cuando el HCN es la especie que se mide y que es la especie tóxica dominante de interés, en la literatura el cianuro libre se expresa generalmente como " CN^- ". Para aumentar la confusión, algunas veces el cianuro libre es a veces escrito como " CN " (Environmental Protection Agency, 1980). Se conoce de casos donde el aparente nivel de "cianuro libre" es mucho mayor que el del "cianuro total" en la misma muestra, ello debido a interferencias, a menudo por tiocianatos. Por lo tanto, algunos análisis de "cianuro libre" resultan altamente cuestionables.

Cianuro total

El "cianuro total" se refiere a la suma, en términos del ión cianuro (CN^-), del cianuro de hidrógeno molecular (HCN), el ión cianuro (CN^-), y la mayoría de los enlaces de cianuro que forman compuestos o complejos cianurados.

Debido a que el cianuro total se expresa en términos del (CN^-), los resultados de este tipo de cianuro pueden ser difíciles de distinguir de los datos de cianuro libre, cuando éstos se reportan en términos de (CN^-). El uso de la terminología de "libre" y "total" puede ayudar a prevenir estas confusiones.

Algunas regulaciones sobre cianuro están expresadas en términos de "cianuro total" en vez de "cianuro libre". La mayoría de los biólogos y científicos ambientales prefieren utilizar las regulaciones basadas en "cianuro libre", debido a que el "cianuro total" es toxicológicamente menos impactante (Conn, 1981).

La geoquímica del cianuro en depósitos de colas

Para tratar de entender el comportamiento del cianuro en los depósitos de colas abandonados, hay que identificar las reacciones de cianuro que parecen ocurrir en los diferentes ambientes

geoquímicos existentes tanto en el depósito propiamente dicho, como en el piso del depósito y las rocas y sedimentos subyacentes. La figura 1 muestra un diagrama esquemático de un depósito de colas abandonado, incluyendo los mayores componentes del sistema y las condiciones geoquímicas predominantes del depósito. Estas condiciones varían según las diferentes partes del sistema. Las porciones superiores de él, incluyendo

el depósito mismo, el piso y el piso rocoso meteorizado subyacente, parecen estar oxidados y relativamente secos, o al menos insaturados. El piso rocoso no meteorizado parece ser un ambiente reducido y saturado.

Naturalmente que las condiciones geoquímicas específicas dentro del sistema del depósito estarán fuertemente influenciadas por las condiciones del sitio de ubicación, tales como la

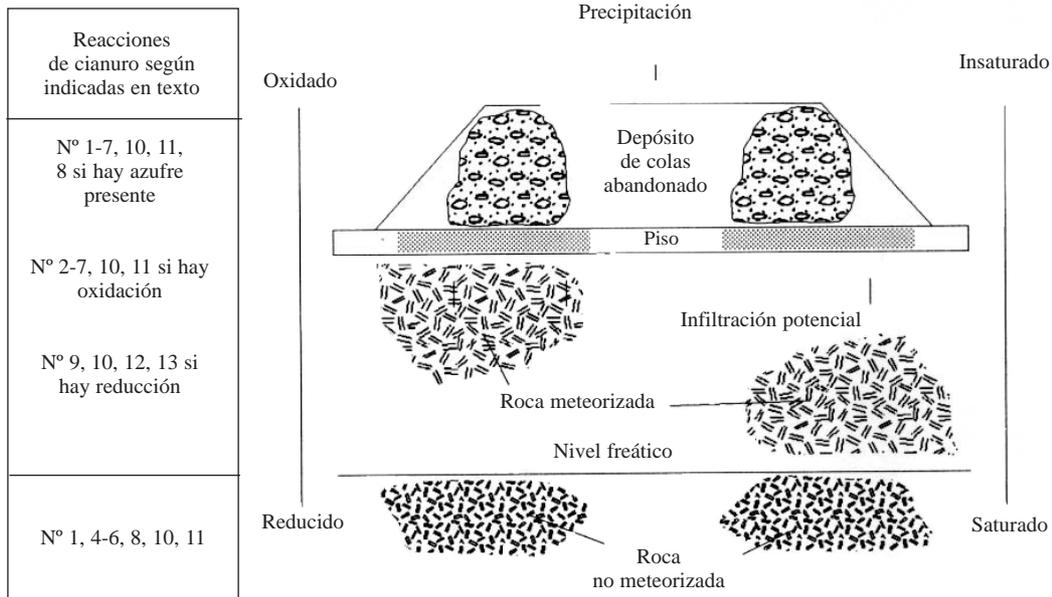


Fig. 1: Condiciones geoquímicas predominantes y reacciones químicas de cianuro características a ocurrir en un depósito de colas abandonado (según Steffen & Kirsten, 1987).

posición de la tabla de agua, la cantidad de lluvia que cae, la mineralogía de la ganga y de la roca subyacente, y de la densidad de fracturamiento y la permeabilidad de la roca subyacente.

A continuación se presentan algunos de los procesos geoquímicos más importantes que se suceden en los diferentes sistemas de un depósito de colas abandonado.

Hidrólisis y volatilización

Las reacciones entre el agua y el ión cianuro (hidrólisis) dan como resultado la formación

de cianuro de hidrógeno molecular (HCN), como se indica en la ecuación



Esta reacción es fuertemente dependiente del pH. A un pH de 9,36 -el pH de la reacción de hidrólisis-, las concentraciones de CN^- y HCN son iguales. A cualquier valor de pH inferior al indicado, el cianuro de hidrógeno es la especie dominante (Fig. 2); a pH 7, el 99% del cianuro existe como HCN (Huiatt et al., 1982). La mayoría de las colas presentan al inicio un pH de 10,5,

pero este valor posteriormente decrece con el tiempo debido a la neutralización del ambiente alcalino por procesos de lixiviación y especialmente por la infiltración de aguas de lluvia y a la captura de dióxido de carbono. Así, el HCN se producirá en la mayoría de las colas recién depositadas.

El HCN posee una alta presión de vapor y rápidamente se volatiliza a gas. El proceso de volatilización es moderadamente sensitivo a la temperatura. El HCN producido por hidrólisis de CN^- se volatiliza rápidamente a gas y se emana continuamente del depósito de colas,

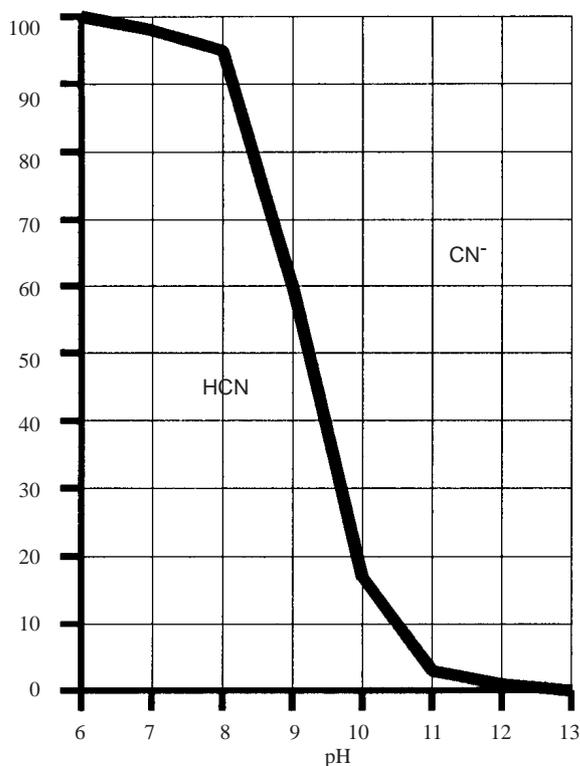


Fig. 2: Relación entre el HCN y el cianuro con el pH.

siendo inmediatamente disipado o destruido por oxidación, como se verá más adelante. El resultado neto es una pérdida de cianuro del sistema.

La hidrólisis del ión cianuro es más probable que ocurra hacia las partes superiores del depósito de colas (Fig. 1), bajo condiciones oxidantes e insaturadas. Sin embargo, esta reacción no es dependiente del Eh y también puede suceder en partes del depósito con ambientes reducidos y saturados.

Se debe hacer notar que si el depósito de colas contiene mineral aglomerado con existencia de algo de cal, ésta puede actuar como un buffer retrasando la reacción de hidrólisis, manteniendo el

pH sobre 9,36. Ello prevendrá la hidrólisis, inhibiéndose así la producción de HCN. Con el tiempo, la infiltración de agua y de dióxido de carbono en el depósito de colas, neutralizará la acción de los agentes aglomerantes, especialmente la cal. El depósito, entonces, no puede mantener el pH alcalino, iniciándose las reacciones de hidrólisis que generan el HCN.

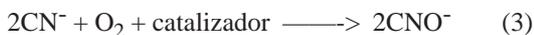
Oxidación del HCN y del CN^-

La oxidación tanto del HCN como del CN^- se restringe generalmente a las porciones superiores y oxidadas del depósito. La oxidación del

HCN produce cianato de hidrógeno (HCNO), según la reacción



La oxidación directa del CN⁻ un catalizador de tipo mineralógico, bacteriológico o fotoquímico (luz del sol), y se produce iones cianatos (CNO⁻), según la reacción



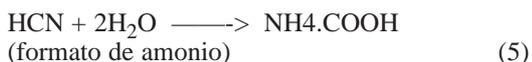
El cianato de hidrógeno y los iones cianatos son mucho menos tóxicos que el HCN. Dentro del depósito de colas, el HCNO y el CNO⁻ rápidamente se hidrolizan para formar amonio y dióxido de carbono, lo que son emanados del depósito en forma de gases, como se ilustra en la siguiente ecuación



El amonio generado en la reacción anterior puede formar compuestos de amonio o ser oxidado para formar nitratos, dependiendo del pH (Hendrickson, 1973). De esta manera, la oxidación del HCN o del CN⁻ disminuye el contenido total de cianuro en el depósito.

AUTO OXIDACIÓN/REDUCCIÓN DEL HCN

Cuando el pH del sistema cae, el HCN que se forma puede ser hidrolizado de una forma diferente a la anteriormente descrita, para generar formatos, ya sea en forma de ácido fórmico o formato de amonio, según las siguientes ecuaciones:



6

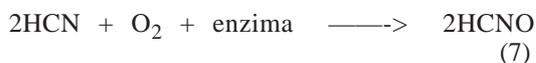


El pH del sistema determinará la extensión de la formación de cada compuesto, un pH muy bajo favorecerá la formación de ácido fórmico. Esta forma de hidrólisis ha sido mencionada como una "saponificación" por algunos autores, no

obstante que este término, desde un punto de vista estrictamente químico se refiere a la formación de compuestos jabonosos o jabones grasos (esteatos, etc.)

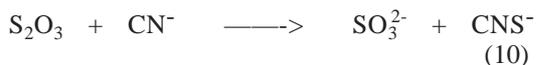
BIODEGRADACIÓN AERÓBICA DEL HCN

Bajo condiciones aeróbicas dentro de las porciones superiores y oxidadas del depósito, los procesos biológicos pueden consumir cianuro de hidrógeno y generar cianatos de hidrógeno (To-will et al., 1978). El cianato de hidrógeno es posteriormente hidrolizado generando finalmente amonio y dióxido de carbono, como se muestra en las reacciones siguientes:



FORMACIÓN DE TIOCIANATOS

Los iones de tiocianatos (CNS⁻) se pueden formar por la reacción entre cianuro y cualquier especie de azufre, tales como sulfuros, sulfuro de hidrógeno, o tiosulfatos. El tiocianato será una especie común de cianuro en aquellas colas que contengan abundantes sulfuros, o en depósitos colocados sobre rocas ricas en sulfuros. Así, la formación de tiocianatos depende más de las condiciones mineralógicas que del pH o el Eh. Ejemplos de la formación de tiocianatos pueden ser:



En condiciones de fuerte oxidación es posible la formación de sulfatos (SO₄²⁻).

El tiocianato es una forma de cianuro relativamente estable y menos tóxica. La formación de tiocianato es una forma efectiva de eliminar el cianuro del depósito de colas. Sin embargo, un depósito con una gran concentración de sulfuros puede generar por efectos de hidrólisis, una importante

cantidad de ácidos, los cuales rápidamente, también por hidrólisis, favorecen la transformación de CN^- a HCN. Condiciones ácidas también pueden causar la disociación de los complejos y compuestos de cianuros de metales pesados, dando como resultado un incremento en la movilidad de algunos metales pesados y creando potenciales problemas de contaminación por metales pesados.

COMPUESTOS DE CIANURO SIMPLES

El cianuro forma compuestos simples con iones sencillos de algunos metales (sales). En solución, estos compuestos simples de cianuro se disocian y producen cationes metálicos libres y cianuro. Un ejemplo de este tipo de reacción es:

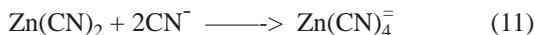


Obviamente que la presencia y la relativa abundancia de cualquiera de estos compuestos depende de la composición y mineralogía existente del depósito de colas y de la de la roca base o subyacente del depósito.

La solubilidad de los compuestos simples de cianuro varía de rápidamente solubles a muy insolubles. Generalmente hablando, todos los compuestos simples de cianuro son poco tóxicos, y la formación de estos compuestos simples es otro proceso geoquímico que ocurre naturalmente, ayudando en la remoción de especies de cianuro tóxicas existentes en el ambiente del depósito. Sin embargo, los compuestos simples de cianuro que son solubles, tales como el NaCN, KCN, $\text{Ca}(\text{CN})_2$ y el $\text{Hg}(\text{CN})_2$, se disocian rápidamente en solución y producen iones de cianuro (ecuación 10). A pH más bajo que 9,36 este cianuro iónico se hidroliza y produce HCN (ecuación 1).

IONES COMPLEJOS CIANO-METÁLICOS

El cianuro puede también reaccionar con metales para formar complejos ciano-metálicos, tales como el $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^-$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^-$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, etc. Estos iones ciano-metálicos son los productos de la reacción entre compuestos de cianuro insolubles y un exceso de iones de cianuro, tal y como se ejemplifica en la siguiente ecuación:

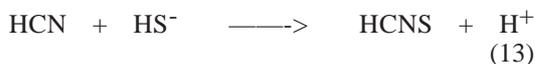


Algunos tipos de compuestos ciano-metálicos son excepcionalmente estables (insolubles), mientras que otros se ionizan rápidamente y forman CN, los que se hidrolizan para formar el tóxico HCN.

Así como con los compuestos simples de cianuro, la toxicidad de los complejos ciano-metálicos es debida a la producción de HCN como un producto de disociación e hidrólisis. Sin embargo, complejos ciano-metálicos de Cu y Ag, parecen ser tóxicos para algunos peces en sus formas no disociadas (Gannon, 1981). A pesar de que los complejos ciano-metálicos de Fe son muy insolubles, ellos pueden ser destruidos por medio de fotólisis (reacción con radiación ultravioleta), liberando así el cianuro iónico (CN^-).

BIODEGRADACIÓN ANAERÓBICA

La biodegradación anaeróbica del cianuro y del cianuro de hidrógeno está restringida a las partes del depósito de colas que poseen un ambiente de moderado a fuertemente reductor, y solamente es posible de ocurrir si están presentes las sustancias HS^- o H_2S (aq). Las especies de azufre presentes dependerán del pH. A pH bajos el H_2S (aq) estará presente. Las siguientes ecuaciones ilustran la biodegradación anaeróbica del cianuro:



Los HCNS se hidrolizan luego para formar NH_3 , H_2S y CO_2 (Schmidt et al., 1981).

RESUMEN DE LOS EFECTOS AMBIENTALES DEL CIANURO EN DEPÓSITOS DE COLAS ABANDONADOS

En los depósitos de colas de menas auríferas tratadas por cianuración para extracción del metal precioso, coexisten numerosas especies de cianuro. Muchas de estas especies no son de extrema toxicidad y son compuestos o complejos

relativamente estables bajo la mayoría de las condiciones ambientales a las que se enfrentan. Sin embargo, también coexisten algunas especies cianuradas que no son estable y reaccionan con el ambiente para producir HCN, la forma más tóxica del cianuro.

Afortunadamente, existen un buen número de reacciones geoquímicas que se suceden natural y espontáneamente en los diversos sistemas de los depósitos de colas, que degradan al HCN en compuestos menos tóxicos e incluso, totalmente inocuos. De esa manera, el ambiente de dichos depósitos tiende, con el tiempo, a su auto-neutralización, y las concentraciones de HCN paulatinamente irán decreciendo.

Engelhardt (1984), luego de un estudio sistemático de varios depósitos abandonados de colas cianuradas, conteniendo minerales de Ag-Pb, determinó que, gracias a las reacciones naturales como las aquí descritas, en 18 meses el contenido de cianuro original se degradó o disipó en un 85%. Concluye además, que es muy posible que en la mayoría de los depósitos cianurados de este tipo, en alrededor de cuatro años, el cianuro originalmente contenido puede ser totalmente destruido.

BIBLIOGRAFÍA

- CONN, K., 1981: Cyanide Analysis in Mine Effluents.- En: Proceedings from Cyanide and the Gold Mining Industry Seminar: Environment Canada, Ottawa, Ontario, 1/22-23/1981.
- ENGLEHARDT, P., 1984: Long-Term Degradation of Cyanide in an Inactive Leach Heap. - Proc. Conference of Cyanide and the Environment, Tucson, Dec. 1984. Edt. Van Zyl.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1980: Ambient Water Quality Criteria for Cyanides. - EPA 440/5-80-037, NTISE-PAOWP, PBB1 117483.
- GANNON, D., 1981: Toxicity of Cyanide Solutions. - En: Proceedings from Cyanide and the Gold Mining Industry Seminar: Environment Canada, Ottawa, Ontario, 1/22-23/1981.
- OKE, O., 1969: The Role of Hydrocyanic Acid in Nutrition. - World Rev. Nutr. Diet., 11:170-198.
- SCHMIDT, J., SIMOVIC, L., & SHANNON, E., 1981: Natural Degradation of Cyanides in Gold Milling Effluents. - Proc. Sem. Cyanide and Gold Mining Industry, Environment Canada, Jan. 22-23, 1981.
- SCOTT, J. & INGLES, J., 1981: Removal of Cyanide from Gold Mill Effluents. - En: Cyanide and the Gold Mining Industry Seminar: Environment Canada, Ottawa, Ontario, 1/22-23/1981.
- TOWILL, L., DRURY, J., WHITFIELD, V., LEWIS, E., GRAYLAN, E. & HAMMORS, A., 1978: Review of the Environmental Effects of Pollutants: Section V, Cyanide. - Interagency Report, Oak Ridge National Lab., EPA Rpt. N° EOA-600/1-78-027.
- UNITED STATES DEPARTMENT OF HEALTH, EDUCATION & WELFARE, 1964: Smoking and Health Report of the Advisory Committee to the Surgeon's General of the Public Health Service, Public Health Service Report # 1103, U.S. Gov. Print. Off., Washington, D.C.