

Cianuro, oro y medio ambiente en la minería del nordeste antioqueño

*Carlos Arturo Montoya Ochoa**

Resumen

Hace 50 años se viene utilizando el cianuro de sodio en el proceso de extracción del oro asociado a los minerales explotados en el municipio de Segovia, departamento de Antioquia. La extracción del oro se hace mediante cianuración por percolación, en 72 de las 76 plantas, y por agitación, en 4. Las arenas se descargan al suelo en zonas urbanas o directamente a las quebradas, sin ningún tratamiento previo y tienen contenidos de NaCN que superan hasta en 1.000 veces la cantidad establecida por ley, de una parte por millón (ppm); ello genera un problema de contaminación del suelo y de las quebradas. En este artículo se hace un análisis del problema y se presentan los métodos para determinar el contenido de cianuro de sodio (NaCN) en las arenas, diferenciando las tres formas de cianuro que se presentan, se incluye un resumen del estudio de la toxicidad del cianuro en especies acuáticas y una propuesta para la detoxificación de las arenas mediante métodos químicos y biológicos.

----- *Palabras clave:* contaminación, cianuro de sodio, minería de oro, Segovia, toxicidad, medición de cianuro, impacto ambiental, cianuración, detoxificación.

Abstract

For 50 years cyanide of sodium has been used in the process of extraction of gold associated to minerals exploited in the municipality of Segovia, department of Antioquia. The extraction of the gold is made by leaching percolation in 72 of the 76 plants, and for agitation in 4. The sands are discharged to the floor in urban areas or to the gulches directly, with contents of sodium cyanide (NaCN) that overcome up to one thousand (1.000) times the quantity settled down by law of one (1) part by million (ppm); without any previous treatment, this generates a problem of contamination of the floor and the gulches. In this article an analysis of the problem is made, the methods are presented to determine content of cyanide of sodium (NaCN) in the sands, differentiating the three cyanide forms that are presented, a summary of the toxicity study in aquatic species and a proposal of detoxification of the sands by chemical and biological methods, is presented and a summary of a biological application.

----- *Key words:* contamination, cyanide of sodium, mining of gold, Segovia, toxicity, cyanide mensuration, environmental impact, cyanidation, detoxification.

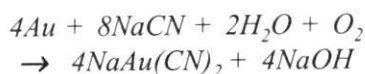
* Estudiante de la maestría en Ingeniería Ambiental. Universidad de Antioquia.

1. Reseña histórica

Desde 1886, año en el que Segovia fue declarada municipio, la minería subterránea de oro, asociada a la formación geológica llamada “batolito antioqueño”, ha representado la principal actividad económica de sus habitantes y de la región nordeste del departamento. Geológicamente, los depósitos auríferos que se explotan en Segovia corresponden a una formación tipo hidrotermal, con vetas mineralizadas que presentan contenidos de oro económicamente explotables, contenidas en rocas intrusivas tipo “batolito”. Se conocen dos sistemas principales de fallas en la zona, la falla Otú y la falla Nus, y localmente se han identificado sistemas de fallas menores que determinan mineralizaciones y valores de oro.

Para sacar el oro y la plata contenidos en la roca, los minerales se transportan en la mayoría de los casos hasta las plantas de beneficio, llamadas “entables”, donde se procesa el mineral y se obtiene el oro y la plata; la mayor parte de los entables están ubicados en el área urbana del municipio. El proceso consiste, básicamente, en trituración, molienda y amalgamación, para obtener el “oro libre”; cianuración, precipitación y fundición, para obtener el oro en forma de metal. A continuación se hace una breve descripción de la etapa del proceso que más interesa para este trabajo, por ser en la que se utiliza el cianuro para disolver el oro y donde las arenas están en contacto directo con una solución que tiene alto contenido de NaCN, parte del cual se adhiere a las arenas.

Universalmente se conocen dos técnicas para cianurar los minerales: percolación y agitación, y se utilizan entre 4 y 13 kg de NaCN por tonelada de arena. La disolución del oro por el NaCN se logra, de acuerdo con la llamada ecuación de Elsner, a un pH entre 10 y 11:



De los cerca de 80 “entables” (plantas de beneficio de oro) que se encuentran funcionando ac-

tualmente en el municipio, 90% opera en la cabecera municipal, y de éstos, 80% funcionan en las márgenes de las quebradas y zonas planas. Todos han estado descargando las arenas ya cianuradas directamente en los lotes urbanos o en las quebradas, durante más de 30 años, con concentraciones de cianuro inaceptables ambientalmente. Dependiendo de la técnica usada (percolación en 72 entables y agitación en 4), del tamaño del entable (capacidad para el tratamiento de las arenas), de las cantidades de cianuro utilizadas (25 a 300 kg de NaCN/mes) y del control que se haga del proceso (cantidad de NaCN que reacciona y cantidad residual), el impacto de las descargas varía en los entables. Las principales causas de la alta contaminación por NaCN son: el uso de cantidades excesivas de NaCN, la falta de control y seguimiento de los procesos de cianuración de las arenas, su disposición final y la descarga, en forma irresponsable, de soluciones con alto contenido de cianuro directamente a caños, quebradas y al suelo. Esto se hace después de 2 ó 3 procesos, y luego se preparan soluciones de NaCN nuevas.

La planta de beneficio “Mariadama”, que está un tanto tecnificada, aplica cianuración por agitación, en ciclo continuo, y precipitación al vacío; consume 140 kg de NaCN/día y descarga en las arenas menos de 20 ppm como NaCN libre que, por degradación natural y disolución, pueden alcanzar valores ambientalmente aceptables, comparados con las concentraciones entre 100 y 500 ppm que descargan los entables particulares. Las soluciones pobres en oro y plata, pero con altos contenidos de NaCN, son recirculadas.

Como se explicó en los párrafos anteriores, el problema básico es la sobresaturación de los terrenos urbanos y las quebradas con arenas que contienen valores ambientalmente inaceptables de NaCN, y, de no tomar medidas correctivas y que eviten la agudización del impacto, pueden generarse problemas de salud pública y de mayores costos para el desarrollo de la actividad minera. Este artículo busca aportar elementos técnicos que ayuden a establecer el contenido

de cianuro de sodio, en sus diferentes formas, en suelo y agua, determinar la toxicidad del cianuro para las personas y seres vivos del suelo y el agua y proponer alternativas para tratar las arenas y lixiviados generados en el proceso de beneficio de minerales. Así mismo, se busca la implementación de programas de prevención y minimización de los impactos ambientales, que faciliten el desarrollo minero armónico con la naturaleza, necesario en una región cuya actividad económica principal es la minería.

2. Determinación de la concentración de cianuro de sodio en arenas residuales

Hay dos técnicas principales para cuantificar el contenido de cianuro en una muestra; una por análisis volumétrico, y la otra por espectrometría. Por tanto, conviene aclarar en qué forma se debe medir el NaCN y qué preparación debe hacerse de la muestra.

2.1. Medición de NaCN por titulación

Se usa la norma NaCN 4500 del Chemical Standard Method.

2.2. Medición de cianuro por colorimetría

Tomar 20 ml de solución, con concentración menor a 10 ppm, añadirla a un matraz aforado de 50 ml, adicionarle 4 ml de tampón fosfato y mezclar; adicionar 2 ml de *cloramina-Te*, inmediatamente, agregar 5 ml de ácido barbitúrico-piridina; agitar, mezclar y aforar hasta 50 ml. Medir la absorbancia y la concentración de CN⁻ entre 5 y 15 minutos después de la reacción (ideal 8 minutos), en equipo *Nova 60*, *Merck SQ 118* o *Eltos α*.

2.3. Medición de cianuro por conductividad iónica

El principio es la determinación potenciométrica de CN⁻ en la muestra, utilizando un electrodo de cianuro selectivo, un electrodo de referencia de doble

empalme y un medidor de pH, con escala en milivoltios expandida o un ionómetro (actualmente vienen integrados el electrodo de referencia y el de cianuro selectivo). La tabla 1 indica la manera de expresar las unidades de concentración y la tabla 2 los resultados de algunas medidas.

Tabla 1 Factores de conversión de unidades

Moles CN ⁻ / litro	ppm CN ⁻
1,0 * 10 ⁻⁵	0,26
3,8 * 10 ⁻⁵	1,0
1,0 * 10 ⁻⁴	2,6
3,8 * 10 ⁻⁴	10,0
10 ⁻³	26,0

Se recomienda la utilización del electrodo debido a la exactitud, la seguridad para el operario y la rapidez de los resultados.

Tabla 2 Resultados de la concentración de NaCN, medidos como cianuro ambientalmente disponible, por colorimetría con un espectrofotómetro *Eltos α*, para seis plantas de beneficio del municipio de Segovia

Planta	Día 0	Día 1	Día 3	Día 7	Día 14
Wilson Montoya	1023,4	809,1	502,2	502,2	397,4
Los Toritos	946,3	591,6	486,4	432,3	399,6
Las Vegas	526,0	415,9	326,5	301,9	222,2
El Paraíso	61,0	56,4	54,3	38,1	33,5
El Cóndor	41,2	27,9	26,8	25,8	21,3
Mariadama	22,0	18,1	15,5	13,8	12,6

3. Toxicidad del cianuro de sodio en especies acuáticas

En el presente estudio se emplearon ejemplares de las especies del género *Daphnia*, especie *Daphnia Pulex*, para determinar la toxicidad; el género *Daphnia* presenta distribución cosmopolita y es muy representativo de la forma de vida zooplanctónica en los ambientes limnéticos lenticos; las especies del genero *Daphnia* desempeñan un papel muy importante en las redes tróficas debido a su condición de consumidoras primarias y a que constituyen un recurso trófico importante para otras formas acuáticas. En general, las especies del genero *Daphnia* poseen

alta sensibilidad a la presencia de xenobióticos en los ambientes acuáticos; la reproducción partenogenética de las *Daphnias* garantiza cierta uniformidad de la respuesta a condiciones ambientales particulares y a la presencia de xenobióticos en el agua; las *Daphnias* presentan período generacional corto (50 a 60 días) y alto potencial reproductivo.

3.1. Condiciones de los ensayos

Los ejemplares que se utilizaron, proceden de una cepa capturada en el embalse de La Fe, ubicado a 35 km de la ciudad de Medellín y a altura de 2.156 m.s.n.m, la temperatura media del agua es de 19 °C y el porcentaje de saturación de oxígeno es superior a 78% (Vega, 1994). Partiendo de los cultivos masivos del laboratorio de bioensayos de la Universidad de Antioquia se iniciaron cultivos individuales, en agua moderadamente dura, para la producción por partenogénesis, con destino a los ensayos de toxicidad, de neonatos menores de 24 horas. En la tabla 3 se indican las condiciones.

Tabla 3 Condiciones de los ensayos

Variable	Descripción
Tipo de prueba	Estática y sin renovación
Temperatura	22 ± 1 °C
Fotoperíodo	16 horas
Intensidad lumínica	1.000 a 1.500 lux
Tamaño de la cámara de prueba	200 ml
Volumen de solución	100 ml
Edad de los neonatos	Máximo 24 horas
Niveles de exposición	5
Especímenes por cámara	10
Réplicas por concentración	4
Especímenes por concentración	40
Alimentación	Hasta 2 horas antes de la prueba
Aireación	No
Agua de dilución	Moderadamente dura
Variable respuesta	Muerte o inmovilización
Criterio de aceptabilidad	Máximo 10% de mortalidad en controles
Expresión de los resultados	LC ₅₀ en 24 y 48 horas y límites de confianza

3.2. Metodología

Se preparó “agua reconstituida” y las arenas se lixiviaron con ella durante 1 hora, a 100 rpm (500 g de arena en 1.000 mm de agua), luego se filtraron con filtro de celulosa de 0,45 μm, se recogieron en frascos ámbar de 500 ml. Se fijó el NaCN con NaOH 0,1N y durante los catorce días se montaron los ensayos de toxicidad en *Daphnia Pulex*. Los ensayos se realizaron con cuatro réplicas para cada concentración y con las cinco diluciones ya mencionadas, más el “blanco” (agua reconstituida sin NaCN); cada muestra se preparó tomando 100 ml de agua reconstituida, con la dilución indicada, e introduciendo diez ejemplares de *Daphnia Pulex* en cada beaker. Se leyó el número de muertes a las 24 y 48 horas, y durante todo el tiempo del ensayo las muestras se mantuvieron en cámara ambiental (temperatura, luminosidad y humedad constantes). Finalmente, los valores leídos del número de muertes a las 24 y 48 horas se corrieron en el software “Probfis 2”, y se obtuvieron los resultados de concentración letal a las 24 y 48 horas, con muerte del 50% de la población (LC₅₀²⁴ y LC₅₀⁴⁸), y los límites superior e inferior de toxicidad que permiten clasificar la toxicidad del NaCN, según el indicador de vida acuática *Daphnia Pulex*, como se ve en la tabla 4.

Tabla 4 Resultados de las pruebas de toxicidad aguda del NaCN sobre especies acuáticas

Entable	Día descarga	LC5024	Límites	LC5048	Límites
El Paraíso	0	2,3898	3,8271	0,0747	0,1357
			1,4494		1,4494
El Paraíso	7	5,1215	8,2422	0,2405	0,5537
			3,1981		0,0870
El Paraíso	14	5,6021	8,9248	0,2900	0,5960
			3,1650		0,1405
El Paraíso	70	12,8518	18,9939	3,4828	5,1779
			8,7118		2,1255
Las Vegas	7	0,0479	0,1289	0,0051	0,0127
			0,0175		0,0015
Las Vegas	14	0,3702	1,2505	0,1354	0,3943
			0,1386		0,0168
Las Vegas	70	2,1965	3,3597	0,7231	1,1471
			1,4169		0,4034

4. Propuesta para descontaminar arenas cianuradas residuales

El tratamiento incluye la reducción de las cantidades de NaCN usadas en el proceso. Para lograrlo se debe hacer, antes de la cianuración, una concentración gravitacional de las arenas cianuradas; así se puede realizar un mejor control del proceso, dosificar adecuadamente el NaCN y a la vez disminuir los costos. Además, debe realizarse la construcción de tanques para el lavado y el tratamiento químico de las arenas, con peróxido de hidrógeno (H_2O_2), y el tratamiento biológico, con la cepa nativa ensayada en el presente trabajo, cómo se describe a continuación (tabla 5).

Para descontaminar las arenas cianuradas residuales el primer paso es conocer como se utiliza el NaCN en cada planta de beneficio, en cuanto al momento, la forma y la cantidad de NaCN empleados para preparar las soluciones. Se requiere acompañar a cada uno de los responsables de los entables, en un proceso a escala industrial, donde se demuestre que es posible reducir la cantidad de NaCN usado con beneficios para todos. El objetivo, en esta etapa inicial del proceso, es disminuir en 50% el NaCN usado; especialmente, en los procesos de cianuración por percolación. Se debe continuar el proceso de asesoría directa, hasta optimizar el consumo de reactivos en los procesos de cianuración, y prohibir totalmente la descarga de las llamadas "soluciones pobres" a las quebradas. Tales soluciones son las utilizadas en dos o más procesos de cianuración, y aunque pobres en valores de oro y plata, tienen concentraciones de NaCN entre 1 y 30 g/l de solución. Las soluciones de cianuración se deben recircular en el proceso y, si se van a descargar, requieren de tratamiento previo para la neutralización del cianuro.

En segundo lugar, se requiere construir tanques para el tratamiento de las arenas antes de desecharlas en forma definitiva; dependiendo del tamaño de cada planta de tratamiento, se debe hacer un tanque con piso impermeable, que tenga la capacidad de almacenar, al menos durante siete días, las arenas producidas. Este tiempo se

dispone con el fin de garantizar que todas las soluciones que entren al proceso biológico con menos de 100 ppm de NaCN puedan depositarse en forma definitiva y segura en las quebradas o suelos o reutilizadas en otra aplicación, pues saldrán con menos de 0,8 ppm de NaCN. Por ejemplo, para un tanque con capacidad para almacenar quince toneladas de arena, se requiere un espacio de $3 \times 3 \text{ m}^2$ de área y una excavación de 1 m de profundidad. Hay la posibilidad de utilizar tanques viejos, existentes en algunos entables, o revestir los lados de la excavación para el tanque con bloques de cemento, concreto, sacos de arenas de alta densidad, como los concentrados de plomo que actualmente la Frontino Gold Mines tiene acumulados, y se colocan en empaques plásticos de 100 kg, u otro material disponible en la zona, de bajo costo y fácil utilización. Los lixiviados de las arenas se descargan del tanque primario al de tratamiento químico, con capacidad de 2, 3 ó 4 m^3 , dependiendo de la cantidad de solución usada en el proceso de percolación, por un canal o tubería. En este tanque la solución se trata, inicialmente con 100 g de H_2O_2 /1 m^3 de solución. Se recomienda usar 10 kg de H_2O_2 /1 kg de NaCN en las arenas [2]. Para Segovia, se recomienda pasar dos veces la solución y, en cada oportunidad, permitir un tiempo de contacto de la solución de NaCN con el H_2O_2 de 2 horas como mínimo. El proceso garantiza la neutralización, en 95%, del NaCN libre y fácilmente dissociable, y en 20% de los cianuros metálicos fuertes (Fe, Co). El proceso ha sido probado para soluciones de NaCN con concentraciones hasta de 500 ppm.

En tercer lugar, se propone construir un tanque de 2 m^3 de capacidad, donde se permita el trabajo de detoxificación bacteriano durante un mínimo de siete días; este proceso garantiza la neutralización de más del 99% de los cianuros libres y fácilmente dissociables y el 90% de los cianuros metálicos fuertes. El tiempo de siete días se escogió de acuerdo con los resultados de laboratorio obtenidos en la presente investigación; para implementarlo a escala piloto o industrial, se requiere realizar los preensayos correspondientes y adecuar todas las

Tabla 5 Tratamiento bacteriano de arenas, procedentes de seis entables en Segovia

Conc. NaCN (ppm) día 0 hora 0	Conc. NaCN (ppm) día 1 hora 24	Conc. NaCN (ppm) día 2 hora 48	Conc. NaCN (ppm) día 3 hora 72	Conc. NaCN (ppm) día 4 hora 96	Conc. NaCN (ppm) día 7 hora 168	Conc. NaCN (ppm) día 14 hora 336
100	40,0	39,3	4,2	2,1	0,8	0,1
200	173,0	158,3	41,5	28,5	7,5	0,2
300	186,3	178,2	95,4	76,9	22,5	2,3
400	195,4	179,4	123,3	118,7	45,2	5,8
500	366,5	332,6	173,3	129,8	57,6	9,6
600	440,0	405,2	225,5	189,8	85,7	43,5
700	587,0	557,0	289,2	215,1	146,3	86,4
800	797,0	798,0	796,0	794,0	786,0	760,0
900	896,0	897,0	896,0	895,0	890,0	872,0
1.000	1.000,0	1.000,0	1.000,0	1.000,0	1.000,0	1.000,0

variables de operación del proceso. El proceso biológico con cepas nativas es eficiente para concentraciones hasta de 700 ppm de NaCN, aunque el intervalo óptimo de trabajo es con concentraciones hasta de 400 ppm de NaCN; el más eficiente es para concentraciones menores a 100 ppm, las cuales se esperan después del proceso de neutralización química con H_2O_2 .

Después del tratamiento propuesto y de medir la concentración de NaCN en solución, se pueden descargar las soluciones; las arenas se pueden utilizar para diferentes aplicaciones, como mantenimiento de vías, material de construcción para obras de protección de vías y viviendas, construcción de tanques para tratamiento de arenas residuales de minería, material de cobertura para relleno sanitario, arenas limpias para relleno hidráulico de excavaciones ya explotadas, y no contaminar aguas subterráneas con NaCN. La utilización de las arenas cianuradas limpias como materia prima para otras actividades, no sólo resuelve el problema actual de la saturación de zonas urbanizables que se han tomado como escombreras, sino que abre nuevas posibilidades de desarrollo económico en el municipio. Adicionalmente, los efluentes del tratamiento biológico se pueden usar para mejorar la capacidad productiva de los suelos de la región.

5. Conclusiones y recomendaciones

El primer paso para conocer la verdadera dimensión ambiental de la contaminación por el cianuro de sodio descargado en arenas y las soluciones generadas en el proceso de beneficio de minerales auríferos es el de estandarizar y normalizar los métodos de cuantificación, y establecer los procedimientos desde la toma de la muestra.

En la literatura aparece reportada la toxicidad del cianuro de sodio para *Daphnia Magna* en 0,53 mg/l (Manual de normas de seguridad de laboratorios Merck, 2000); en la investigación se encontró que concentraciones de cianuro de 0,054 ppm, que contienen cianuros fuertes, especialmente ferricianuros, ferrocianuros y cianuros con oro y plata, resultan letales para la especie *Daphnia Pulex* y, por tanto, se debe estudiar con mayor detalle este límite de concentración letal que es diez veces menor.

Actualmente se mide el contenido de cianuro libre en las muestras para consideraciones ambientales, lo cual representa una subvaloración del contenido real de cianuro, por no considerarlo fácilmente disociable. Se propone usar el término "cianuro ambientalmente disponible", incluyendo cianuro libre y fácilmente disociable, lo que

implica prevenir efectos secundarios por la formación de cianuro libre.

Es urgente controlar las descargas de cianuro, por su poder tóxico sobre los seres vivos, y se necesita profundizar más en la investigación de la toxicidad crónica de la sustancia, cuando es ingerida en pequeñas dosis en el agua de consumo de poblaciones ubicadas aguas abajo de Segovia o en los peces que se consumen, pues hasta la fecha sólo se conoce su toxicidad aguda, producto del consumo directo de soluciones con cianuro.

Hay métodos de detoxificación químicos y biológicos de probada eficiencia que se deben empezar a implementar en nuestro país, después de apropiarse esas técnicas y acomodarlas a nuestra realidad ambiental.

Referencias

1. Álvarez, Ivonne. *Reseñas municipales de nuestra Antioquia*. Medellín, 1989. Editorial Imprenta Departamental.
2. Quamrul, A. M. *et al. Detoxification of spent heaps with hydrogen peroxide*. Reno USA, 1989. AIME World Gold 89 conference. pp. 270-272.
3. Ahif, W. *et al. Biological assessment of environmental impact of dredged material in Chemistry and Biology of solid Waste*. USA, 1987. pp. 127-142.
4. Brodie, M.N. *et al.* "Selection and sizing of sampling system". En: *Design and installation of comminution circuits, society of Mining Engineers*. 1982. pp. 667-683.
5. Castranas, H. M. *et al. Cyanide detoxification of a gold mine tailings pond with H2O2*. USA, 1988. Process of Randol Gold Conference Scottsdale. 88 p.
6. Connell, D. W. *et al. Chemistry and Toxicology of pollution*. New York: John Willey & Sons, Inc. 1984. 442 p.
7. Córdoba, D. *Toxicología*. Medellín, 1994. Impresión L Vieco e hijas. 456 p.
8. Doudoroff, P. *et al. Acute toxicity to fish of solutions containing complex metal cyanides, in relation to concentrations of molecular hydrocyanic acids*. Trans. Am. Fish soc. 1976. pp. 6-22.
9. Griffiths, A. Degussa corporation. personal communication, 1989.
10. Habashi, F. "One hundred years of Cyanidation". London, 1980. En: *Bulletin of CIM* (905) pp. 108-114.
11. Hruscka, Félix. *Guía ambiental para el manejo del cianuro*. Perú, 1998.
12. Instituto Geográfico Agustín Codazzi (IGAC). *Propiedades físicas de los suelos*. Bogotá: IGAC 1980, 395 p.
13. Instituto Tecnológico Geominero de España. *Contaminación y depuración de suelos*. Madrid, 1995. 330 p.