

**Potencial movilización de arsénico en los materiales
geológicos y residuos mineros de Corcoesto:
Una revisión crítica**

Preparado por:

Dr. David A. Rubinos

**Departamento de Edafología e Química Agrícola
Facultade de Farmacia
Universidade de Santiago de Compostela (España)**

Dr. Rosa Devesa-Rey

**Centro Universitario de la Defensa
Escuela Naval Militar de Marín
Universidade de Vigo (España)**

Dr. Francisco Díaz-Fierros

**Departamento de Edafología e Química Agrícola
Facultade de Farmacia
Universidade de Santiago de Compostela (España)**

Dr. María Teresa Barral

**Departamento de Edafología e Química Agrícola
Facultade de Farmacia
Universidade de Santiago de Compostela (España)**

Fecha: 27/06/2013

Este informe, titulado “Potencial movilización de arsénico en los materiales geológicos y residuos mineros de Corcoesto: Una revisión crítica”, fechado el 27 de Junio de 2013, y preparado a petición de la “Plataforma pola Defensa de Corcoesto e Bergantiños” ha sido redactado por los autores del mismo.

En Santiago de Compostela, 27 de Junio de 2013.

Descargo de responsabilidad:

Las conclusiones, recomendaciones y opiniones vertidas en este informe expresan únicamente las de los autores/-as del mismo y no representan la postura oficial de la Universidad de Santiago de Compostela ni del Departamento de Edafología e Química Agrícola de dicha Universidad, ni las de los autores y/o co-autores de los artículos científicos a los que se hace referencia en el mismo. Este informe responde a la petición de la “Plataforma pola Defensa de Corcoesto e Bergantiños” de valoración de la potencial movilización de arsénico en los materiales geológicos de Corcoesto, y de revisión de los informes aportados por Río Narcea Gold Mines S.L.–Edgewater Exploration Ltd., y de la Declaración de Impacto Ambiental formulada por la Secretaría Xeral de Calidade e Avaliación Ambiental del 29 de Noviembre de 2012 (Clave 2011/0169).

El objeto del presente informe es contribuir a esclarecer ciertos aspectos sobre la movilización potencial de arsénico en los materiales geológicos, y los futuros residuos mineros, del área minera de Corcoesto, que ha sido motivo de controversia en los últimos tiempos. No es objetivo de este informe emitir un juicio sobre la conveniencia o no de las actividades mineras de extracción de oro proyectadas en la zona, sino realizar una revisión de los estudios publicados hasta la fecha sobre movilización de arsénico en sedimentos de la zona así como valorar si los potenciales efectos sobre el medioambiente y la salud humana por movilización de arsénico han sido adecuadamente evaluados en los informes y datos experimentales aportados por Edgewater Exploration en su propuesta de proyecto de explotación; asumiendo que la protección de la salud pública es prioritaria y debe de ser garantizada. Este informe no hace referencia al comportamiento de liberación de otros contaminantes potenciales presentes en los residuos mineros (cianuro y/o metales pesados).

Potencial movilización de arsénico en los materiales geológicos y residuos mineros de Corcoesto: Una revisión crítica

David A. Rubinos¹; Rosa Devesa-Rey²; Francisco Díaz-Fierros¹; María Teresa Barral¹

¹Departamento de Edafología e Química Agrícola, Facultad de Farmacia, Universidad de Santiago de Compostela (España)

²Centro Universitario de la Defensa, Escuela Naval Militar de Marín, Universidad de Vigo (España)

1. Arsénico: efectos sobre la salud y minería de oro.

En primer lugar es relevante recordar y subrayar los gravísimos efectos que sobre los ecosistemas y la salud humana conlleva una movilización de arsénico desde las fases sólidas a las fases acuosas, incluyendo los fluidos biológicos. El arsénico causa efectos tóxicos agudos y crónicos, dependiendo de las concentraciones de exposición. En el hombre adulto, la dosis letal por ingestión para el arsénico inorgánico ha sido estimada en el intervalo de 1–3 mg As/kg (Ellenhorn, 1997). Las características de una toxicidad severa en humanos incluyen problemas gastrointestinales, vómitos, diarrea, hematuria, anuria, shock, convulsiones, coma y muerte. La exposición crónica oral (0.05–0.1 mg/kg) a arsénico afecta a diferentes órganos. Los efectos abarcan desde lesiones dérmicas o problemas gastrointestinales hasta cáncer de piel, vejiga, pulmón, cerebro, hígado, riñón o estómago (Sharma & Sohn 2009; Hughes et al., 2011). Los efectos sobre el sistema inmunitario también han sido descritos (Duker et al., 2005).

La toxicidad del arsénico depende de su especiación química, y este aspecto es crítico: el arsénico inorgánico es más tóxico que las formas orgánicas, aunque estudios recientes han mostrado que los derivados metilados MMA^{III} y DMA^{III} son más tóxicos y genotóxicos que las formas inorgánicas de las que derivan (Sharma & Sohn, 2009). El As (III) es más tóxico y móvil que el As (V); el primero predomina en condiciones reductoras y subóxicas, mientras que el segundo predomina en ambientes aireados, como las aguas o suelos superficiales, aunque frecuentemente ambas formas coexisten en los sistemas naturales. Además de As (III), As(V) y sus derivados metilados, existen otros compuestos organoarsenicales (arsenobetaina, arsenocolina) presentes en los peces y otros animales marinos, que exhiben generalmente baja toxicidad. Las principales vías de exposición a arsénico en humanos son por ingestión de agua de bebida y alimentos (vegetales regados con aguas ricas en arsénico). Consecuentemente, la OMS ha establecido una concentración máxima admisible para arsénico en agua de bebida de 10 µg/L. Además, la ingestión o inhalación involuntaria de suelos, estériles o polvo enriquecidos en arsénico también puede representar una ruta significativa de exposición a los contaminantes presentes en los residuos mineros para los humanos y otros organismos (Kim et al. 2011). Esas rutas son particularmente importantes en el caso de población infantil, que es más susceptible y sensible a la ingesta de metal(oides) por exposición accidental (Chou & De Rosa, 2003; Carrizales et al., 2006).

Es importante también aclarar que el arsénico se encuentra de manera natural en la naturaleza y está ampliamente distribuido en el medioambiente, encontrándose en suelos, aguas superficiales y subterráneas, y otros medios. La concentración de arsénico en suelos depende de la de la roca de la cual derivan éstos, y las concentraciones de fondo generalmente se encuentran en el intervalo de 0,2 a 40 mg/kg (Bradl et al., 2005), si bien las concentraciones en suelos desarrollados sobre depósitos de sulfuros pueden alcanzar cientos de mg/kg. La mineralización natural y la actividad de los microorganismos promueven la movilización de arsénico en el medioambiente, pero la intervención humana ha exacerbado la contaminación por arsénico. Ejemplos de estas actividades humanas que han afectado de manera adversa son la minería, el almacenamiento de residuos, el uso indiscriminado de pesticidas, herbicidas, procesos de fabricación y los vertidos químicos. Entre las actividades mineras, la minería de oro se ha asociado frecuentemente a la contaminación por arsénico y son numerosos los casos a nivel global, incluyendo los denominados “países desarrollados”, entre ellos Australia, Estados Unidos, Canadá y España, donde las explotaciones de extracción de oro han causado una liberación y redistribución de arsénico al medioambiente (Straskraba & Moran, 1990; Smedley et al., 1996; Eisler, 2004a, b; Navarro-Flores & Doménech-Rubio, 2010; Meunier et al., 2010, 2011; Torrance et al., 2012; Toujaguez et al., 2013, Acheampong et al. 2013, entre otros). Por ejemplo, recientemente, González et al. (2012) han mostrado evidencias de movilización (por disolución y dispersión) de arsénico en residuos (escombreras) de minas de oro del distrito minero de Rodalquilar (Almería, España), donde aproximadamente 1,4 millones de toneladas de mineral fueron procesadas entre 1943 y 1966 utilizando el método de lixiviación con cianuro para la extracción de oro. En estas minas, el material residual (entre 9×10^5 y 12×10^5 m³) fue depositado en una escombrera localizada al norte-noreste de la localidad de Guadalquilar, contenida por dos diques (uno al este y otro al sur), que actualmente están severamente deteriorados y han demostrado no ser eficaces para evitar la erosión de la escombrera (González et al., 2012). Los estudios realizados muestran una dispersión por escorrentía de arsénico y otros metales/metaloideos, asociados a la fase sólida y, en el caso del arsénico, también en forma soluble. Ese estudio muestra evidencias de que el arsénico fue también dispersado por el viento, aunque la contaminación de los suelos se limitó a los 1500 m alrededor de la escombrera. De manera similar, un estudio realizado en la zona minera “Cuadrilátero Ferrífero” (Brasil) mostró que el polvo fino transportado por el viento puede ser un factor decisivo en los aportes de arsénico al cuerpo humano (Deschamps et al., 2002). Jahan et al. (2002) informan que en el estado de Victoria (Australia), la minería de oro ha provocado que una cantidad estimada de 30.000 toneladas de arsénico hayan sido redistribuidas en la superficie, contaminando arroyos y ríos.

Las concentraciones de arsénico en las proximidades de las explotaciones de minería de oro son elevadas en los materiales abióticos y biota. Eisler (2004b) reporta concentraciones máximas de arsénico total en las proximidades de explotaciones mineras de oro de hasta 560 µg/L en aguas superficiales, 5,16 mg/L en aguas de poro de sedimentos, 5,6 mg/kg en hígado de aves, 27 mg/kg en plantas terrestres, 50 mg/kg en suelos, 79 mg/kg en plantas acuáticas,

225 mg/kg en partes blandas de moluscos, 324 mg/L en drenajes de mina, 625 mg/kg en insectos acuáticos, 7700 mg/kg en sedimentos y 21000 mg/kg en las escombreras. Efectos adversos sobre la vegetación y las cosechas fueron observados para concentraciones de arsénico soluble de 3-28 mg/L (equivalente a aproximadamente 25-85 mg As/kg suelo) y a concentraciones atmosféricas $>3,9 \mu\text{g As/m}^3$. Especies de mamíferos particularmente susceptibles al arsénico sufrieron daños a dosis crónicas de 1-10 mg/kg (peso aparente), y las especies acuáticas sufrieron daños a concentraciones entre 19 y 48 $\mu\text{g As/L}$ o concentraciones tisulares (en el caso de peces de agua dulce) $>1,3 \text{ mg As/kg}$ (peso fresco). Es más, este estudio informa de graves efectos sobre la salud humana como consecuencia de las actividades mineras, manifestadas en que los mineros de las explotaciones desarrollaron diversos problemas de salud asociados a la exposición a arsénico, incluyendo aumento de la mortalidad por cáncer de pulmón, estómago y tracto respiratorio (Eisler, 2003; 2004b) e informa de altas concentraciones de arsénico en orina (25,7 $\mu\text{g/L}$, intervalo 2,2–106,0 $\mu\text{g/L}$) en mineros y niños en edad escolar en las proximidades de actividades mineras de oro (Matschullat et al., 2000; Eisler 2004b). Estudios de biomonitorización llevados a cabo en la zona minera de oro “Cuadrilátero Ferrífero” (Minas Gerais, Brasil), donde el oro se encuentra asociado a arsenopirita, revelaron que el arsénico liberado al medio consecuencia de las actividades mineras terminó transfiriéndose al cuerpo humano de los habitantes de la zona, con una especial afectación de la población infantil, mostrado por los enriquecimientos en arsénico en la orina de los habitantes cercanos a las actividades mineras. Un 20% de la población de la zona estudiada presentaba altas concentraciones de arsénico en orina, relacionadas con futuros problemas de salud (Matschullat et al., 2000). El arsénico en el agua de bebida fue identificado como el probable factor causal de estas elevadas concentraciones en orina.

Recientemente, han sido puestas de manifiesto evidencias de absorción sistémica de arsénico por residentes en las zonas históricas mineras de oro de la región de Victoria (Australia), con incrementos del riesgo relativo de todos los tipos de cáncer en hombres y de melanoma en mujeres (Pearce et al., 2012).

Al respecto, es pertinente recordar que diversas poblaciones de la cuenca del río Anllóns (entre ellas Ponteceso) utilizan el agua del río como fuente de abastecimiento de agua potable. Evidentemente, el agua es depurada antes de ser introducida en la red de distribución, aunque los aportes de arsénico soluble obligarían a una estrecha vigilancia de las concentraciones de arsénico en el agua de bebida y la implementación de tratamientos de depuración eficaces y específicos para arsénico.

Además, el arsénico puede ser movilizado en medios acuáticos donde el cianuro ha sido utilizado para extraer el oro, dando lugar a un pH elevado del agua. La movilidad del arsénico depende fuertemente del pH, y las condiciones alcalinas promueven la movilización de este elemento en sistemas naturales. Como evidencian nuestros estudios publicados (Rubinos et al. 2010a, 2011a), las condiciones alcalinas incrementan la liberación de arsénico en los sedimentos del río Anllóns, más aún en presencia de un ligando competidor como el

fosfato, que se encuentra presente en las aguas del río en concentraciones relativamente elevadas debido a los aportes antrópicos.

La situación, por tanto, podría ejercer una influencia adversa en la salud debido a la ingesta de arsénico a través del agua y la comida, si éste se moviliza, especialmente en las poblaciones rurales, las cuales dependen de fuentes de abastecimiento locales (Duker et al., 2005).

2. Comportamiento de movilidad de arsénico en los materiales geológicos de Corcoesto

Una vez establecida la gravedad de los efectos derivados de una movilización potencial de arsénico, es necesario aclarar algunos aspectos en relación al comportamiento de movilidad del arsénico en los materiales geológicos del Río Anllóns. Es relevante destacar que estos comentarios se basan en nuestros estudios independientes publicados y proyectos de investigación financiados por Instituciones públicas, sobre movilización de arsénico en sedimentos de fondo del río Anllóns conteniendo altas concentraciones de arsénico, aunque inferiores a las de los suelos de las zonas mineralizadas y a las de los estériles (de mina y de lixiviación/flotación).

Durante los últimos tiempos, la controversia (en medios de prensa, opinión pública y Parlamento) en relación al arsénico presente en la zona de Corcoesto ha girado principalmente (aunque no solo) en torno a tres aspectos: (1) el origen del arsénico y su presencia en los materiales geológicos y aguas de la zona, (2) la movilidad del arsénico presente, y (3) la influencia de las antiguas actividades mineras en la zona en relación a la movilización del arsénico. Un cuarto aspecto, la ausencia de evidencias epidemiológicas de efectos adversos por exposición a arsénico en la población de la zona, también ha sido citado.

En relación a esas cuestiones, cabe comentar lo siguiente:

(1) ¿Es el arsénico presente en los suelos de Corcoesto y los sedimentos fluviales del Río Anllóns de origen geológico o natural? SI, sin duda.

El arsénico es de origen natural, pero esto no significa que no sea un problema o que sea inocuo. De hecho, la gran mayoría de envenenamientos masivos por arsénico a escala global (por ejemplo, en Bangladesh, el más conocido, pero también en Sudamérica, Méjico, Vietnam o Taiwan) (Jain & Ali, 2000; Smedley & Kinniburgh, 2002; Ng et al., 2003), se deben a la exposición a arsénico con origen geológico, cuando éste se moviliza. Por tanto, la idea de que el arsénico, al tener un origen natural, es menos dañino es incierta y debe de ser desechada. Por otra parte, que la concentración de arsénico reportada por Edgewater Exploration en los estériles sea equivalente a la concentración de arsénico en el medio (o incluso inferior a la de las zonas mineralizadas) no exime del riesgo, si este arsénico se moviliza. Además, los niveles genéricos de referencia para la protección de la salud y el medioambiente siguen siendo los mismos, independientemente del origen. Es más, un material disgregado –susceptible de experimentar meteorización– conteniendo altas concentraciones de arsénico debe de ser

considerado como una fuente potencial de arsénico, independientemente del origen del mismo, desde el punto de vista de su confinamiento y de las medidas protectoras a adoptar.

(2) ¿Es el arsénico presente en esos materiales poco móvil? SI.

El arsénico presente en los materiales originales es poco móvil en condiciones naturales, ya que se encuentra mayoritariamente asociado a fases poco reactivas (recalcitrantes). Al respecto, los estudios de fraccionamiento realizados indican que el arsénico inmediatamente lixiviable, cuantificado como la suma de arsénico cambiante + arsénico desplazable por fosfato (adsorbido específicamente), en los sedimentos del río Anllóns es inferior al 5% (Devesa-Rey et al., 2008a; Rubinos et al., 2011a).

Sin embargo, esta movilidad aumenta drásticamente cuando las condiciones ambientales se modifican: cambios en el pH (acidificación o alcalinización) o potencial redox, adición de fósforo, dilución (cambios en la relación sólido:líquido) o cuando los materiales son sometidos a tratamiento físico. Los estudios de fraccionamiento muestran que hasta un 29–45% del arsénico total presente en los sedimentos del río Anllóns podría ser “potencialmente movilizable” bajo cambios en las condiciones de pH y potencial redox (Devesa-Rey et al., 2008a; Rubinos et al., 2011a). Además, es importante destacar que aunque el arsénico presente exhiba poca movilidad, la gran cantidad de material que sería almacenado podría traducirse en que la cantidad neta de arsénico movilizado, y por consiguiente los aportes netos de arsénico a los cursos de agua naturales, sería muy alta. Más adelante se discute más detalladamente la movilización potencial de arsénico en los sedimentos del río Anllóns.

(3) ¿Las pasadas actividades mineras en la zona causaron una movilización del arsénico? SI.

Los estudios de perfiles de sedimentos (Rubinos et al.; 2003; Devesa-Rey et al. 2010) y de datación realizados en el río Anllóns (Devesa-Rey et al. 2010) sugieren que las actividades mineras del pasado promovieron una movilización de arsénico, basándose en los enriquecimientos de arsénico observados en sedimentos correspondientes al período de actividad minera. Bien es cierto que las tecnologías de explotación, además de la seguridad y legislación de protección ambiental actuales, no son comparables con las utilizadas o vigentes a principios del S. XX.

Por tanto, el que en el pasado una actividad minera haya causado un problema de contaminación, no necesariamente significa que lo vaya a causar en el futuro. Esto último es lo relevante, es decir, valorar si la futura explotación minera podría causar contaminación por arsénico y daños a la salud humana y a los ecosistemas.

(4) ¿La ausencia de literatura médica o de evidencias epidemiológicas de efectos sobre la salud por arsénico en la zona significa que no exista problema ni riesgo alguno por exposición a arsénico? NO.

Los análisis aportados por Edgewater Exploration confirman la presencia de arsénico en manantiales de la zona en concentraciones (de hasta 191 µg/L) que exceden el límite de concentración admisible para agua de bebida (10 µg/L) sobre todo en aguas subterráneas profundas, donde han sido medidas concentraciones de arsénico de hasta 593 µg/L (59 veces la concentración máxima admisible). Recientemente, ha sido publicado (El País, 2013) que población de la zona ha utilizado el agua de diversos manantiales conteniendo altas concentraciones de arsénico disuelto (en algunos casos con concentraciones por encima de 10 veces la concentración máxima admisible establecida por la OMS y la UE para agua de bebida) como fuente de abastecimiento de agua y/o riego, y las autoridades sanitarias gallegas han reaccionado consecuentemente recomendando el cese inmediato de su uso. Dichas concentraciones son susceptibles de provocar efectos graves sobre la salud por un consumo continuado (exposición crónica). La ausencia de evidencias epidemiológicas, o de descripción de sintomatología asociada a ingestión de arsénico, en la zona podría deberse simplemente a que no se hayan realizado dichos análisis epidemiológicos, para los que se requieren largos períodos de estudio. A la vista de las concentraciones de arsénico reportadas es evidente que es conveniente y urgente la realización de dichos estudios. Es importante recordar que la ausencia histórica de sintomatología clínica asociada a exposición a arsénico en la población de la zona no exime de la posibilidad futura de dicha exposición si se incrementan, por movilización o dispersión, las concentraciones de arsénico en las aguas y otros compartimentos ambientales.

(5) En relación a la potencial movilización del arsénico presente en los sedimentos del Río Anllóns, y a los estudios de lixiviación de los estériles aportados por Edgewater Exploration:

Nuestros estudios indican una movilidad limitada en condiciones naturales del arsénico presente en los sedimentos. Los estudios de fraccionamiento sobre sedimentos superficiales muestran que el arsénico se encuentra principalmente asociado a fases poco reactivas o inertes. La fracción residual (esencialmente una fase estable) representa el 35–59% del arsénico total (Devesa-Rey et al., 2008a; Rubinos et al., 2011a), con bajos porcentajes (<6%) de arsénico cambiante y adsorbido específicamente (desplazable por fosfato). Igualmente, se encuentran bajos porcentajes de arsénico fitodisponible (extraído en HCl 1M) (0,4–1,4%) (Devesa-Rey et al. 2008b), de arsénico extraíble por el método de lixiviación Toxicity Characteristics Leaching Procedure TCLP, que simula las condiciones de un vertedero sanitario (USEPA, 1992) (0,1–0,5%; máxima concentración de As en el extracto = 24 µg/L), y bioaccesible por ingestión (1–11%) (extraído en la primera etapa del procedimiento PBET (Ruby et al., 1996)) (Devesa-Rey et al. 2008a). Sin embargo, los estudios realizados también

indican que un elevado porcentaje del arsénico total (29–45%) es susceptible de movilización por cambios en el pH o en las condiciones redox (Devesa-Rey et al. 2008a, Rubinos et al. 2011a). En sedimentos superficiales (0-5 cm) la fracción de arsénico soluble en oxálico-oxalato amónico a pH 3 (considerado no geogénico) fue elevada (hasta 152 mg/kg).

Como se muestra en nuestros estudios recientes (Rubinos et al., 2011b), **la movilización de arsénico en los sedimentos del Río Anllóns aumenta drásticamente a medida que la relación líquido:sólido aumenta**, lo que sucedería de forma natural durante eventos de resuspensión. El porcentaje de arsénico movilizado representó hasta el 20–28% del arsénico total a pH natural del sedimento. En presencia de fosfato, este porcentaje aumentó hasta el 35% para los mismos sedimentos (Rubinos et al., 2011b). Desde el punto de vista práctico, estos resultados suponen que la resuspensión o lavado de los sedimentos implica un aumento drástico de la lixiviación de arsénico. El efecto de la relación sólido:líquido también se refleja en el fraccionamiento para arsénico obtenido por aplicación de un procedimiento extractivo secuencial detallado que incluye ocho compartimentos operativos y que emplea una relación sólido:líquido 1:100 (Keon et al., 2001). Estos resultados muestran que, si bien la mayor parte del arsénico se encuentra en las fases “asociado a óxi(hidr)óxidos de Fe cristalinos” (24–44%) y “residual” (21–49%), una fracción significativa (15–19%) del arsénico fue extraída por HCl 1M (fitodisponible), y la fracción movilizada por fosfato (“adsorbido específicamente”) representó hasta el 23–35% del arsénico total (Rubinos et al. 2011c), lo que coincide con los resultados obtenidos al estudiar el efecto de la relación sólido:líquido. La cantidad de arsénico liberado aumenta de manera proporcional con la concentración de fósforo añadido. Esto es especialmente relevante en términos de análisis del riesgo, considerando los altos aportes de fósforo al río Anllóns aguas arriba de la zona mineralizada.

La liberación de arsénico de los sedimentos y su especiación depende del pH del medio, aumentando a pH ácido y alcalino (Rubinos et al. 2010a, 2011a). La liberación es 10–45 veces mayor en ambiente alcalino que en ambiente moderadamente ácido. Así, se pudo observar que los porcentajes de arsénico liberado a pH natural o moderadamente ácido (pH 4) fueron bajos (<1% del As total), pero a pH fuertemente alcalino (pH 10) aumentaron hasta el 7–11% tras 96 horas de extracción. La cinética de liberación también depende del pH, así como la especiación del arsénico liberado. A pH moderadamente ácido (pH 4), las especies mayoritarias en disolución fueron As(III) (45–69%) y As(V) (29–51%); mientras que a pH alcalino (pH 10), prácticamente todo el arsénico liberado (99%) fue As(V). Esto es relevante, puesto que las especies de As(III) son más tóxicas y móviles que las de As(V) (Sharma & Sohn, 2009), y su presencia en porcentajes significativos en los lixiviados debe ser tenida en cuenta desde el punto de vista toxicológico.

Estudios de especiación de arsénico realizados en diferentes condiciones redox (óxicas y anóxicas) con sedimentos frescos inalterados mostraron que la aireación causó un aumento del 52–64% en el As(V) movilizado por fosfato –mientras que las concentraciones de As(III) no fueron afectadas– y un aumento de aproximadamente el doble en la concentración de arsénico total (de 33 ± 5 to 52 ± 1 $\mu\text{g/L}$) extraído en agua, utilizando el procedimiento de extracción DIN

38414-4 (relación sólido:agua 1:10, 24 horas), lo que indica que la aireación provocó un aumento del arsénico fácilmente movilizable. En términos de movilidad, el arsénico que puede ser potencialmente desplazado por fosfato fue estimado como el 26–32% del arsénico total, mientras que el arsénico potencialmente liberable por oxidación de los sulfuros representó hasta el 36 y el 42% del arsénico total (Rubinos et al. 2010b).

Los estudios cinéticos muestran que **la liberación de arsénico de los sedimentos aumenta con el tiempo de contacto**. La disolución de arsénico en las primeras 24 horas es muy baja (1–5%) en comparación con la observada tras 168 horas (12–21%) (Rubinos et al., 2011a). La liberación de arsénico aumentó drásticamente en algunos casos tras 48-72 horas, no alcanzándose un estado de equilibrio incluso tras 168 horas de agitación. Esto sugiere que la movilidad de arsénico en los sedimentos estudiados está controlada por varias fases, que exhiben cinéticas de liberación diferentes. La máxima movilización de arsénico se observó por concurrencia de condiciones ácidas (pH 3) y presencia de fosfato (1 mM P), para las cuales el porcentaje de arsénico liberado representó hasta el 56% del total (Rubinos et al., 2011a). La disolución de arsénico a pH moderadamente ácido ha sido apuntado en las conclusiones del informe “Control preoperacional de las aguas superficiales en Corcoesto (Cabanas de Bergantiños- A Coruña)”, realizado por Applus Norcontrol S.L.U. para Río Narcea Gold Mines, S.L., como una de las posibles causas de las elevadas concentraciones de arsénico (en algunos casos por encima del límite establecido en el R.D. 140/2003) encontradas en algunas aguas superficiales de la zona con valores de pH ~5–6. Nuestros estudios sugieren que la liberación de arsénico en los sedimentos estudiados está asociada a procesos de disolución de las fases sólidas en condiciones ácidas (disolución de óxihidróxidos de Fe y de Al) y/o alcalinas (que conlleva la disolución de la materia orgánica y del Fe asociado a ésta), mientras que la desorción juega un papel esencial a corto plazo y en condiciones naturales de pH. **Estos estudios cinéticos sugieren que la evaluación de la movilidad de arsénico utilizando experimentos de lixiviación a corto plazo puede infravalorar seriamente la movilización de arsénico en los sedimentos del río Anllóns.**

El aumento en la salinidad, que se puede producir, por ejemplo, por intrusión de agua marina o cuando los sedimentos alcanzan la ría, **promueve la movilización de arsénico** (incrementándola en hasta 5 veces) (Rubinos et al. 2011b). Esto significa que los materiales finos transportados a la ría, en contacto con aguas salinas, liberarían más arsénico que en el medio fluvial.

Los aportes de fosfato, como los que ocurren en diversos puntos del río Anllóns, **promueven la movilización de As** a todos los valores de pH (3-10) y relaciones sólido:líquido consideradas (Rubinos et al. 2010a, Rubinos et al. 2011a, b). El fosfato desplaza el arsénico adsorbido específicamente a las superficies. Esto es relevante, puesto que los posibles aportes de arsénico a los sistemas acuáticos provenientes de la explotación minera (por lixiviación de los estériles) supondrían una transferencia neta y una redistribución de arsénico de compartimentos “poco reactivos” (residual y asociado a óxidos de Fe cristalinos) a arsénico

“adsorbido específicamente”, y este último sí que es movilizable por el fosfato presente en los sistemas fluviales. Este aspecto no ha sido considerado.

La fragmentación y/o molienda de los materiales originales aumenta la movilización y la biodisponibilidad de arsénico debido a un aumento de la superficie específica, la exposición de superficies minerales previamente no expuestas y la desestabilización de las redes minerales, y el transporte de arsénico asociado a materiales coloidales (Tindale et al., 2011). Este aspecto es un hecho bien documentado para residuos mineros. El tamaño de partícula afecta a la reactividad de los metaloides en los residuos mineros, ya que las partículas finas poseen mayor superficie disponible y, por lo tanto, mayor solubilidad en medios acuosos, incluyendo los fluidos gástricos y pulmonares (Kim et al., 2011), lo que se traduce en una mayor biodisponibilidad (Meunier et al., 2011). Por tanto, la solubilidad del arsénico en el material original y en el material sometido a molienda y meteorización no es comparable, siendo mucho mayor para este último. **Por lo tanto, es esperable un mayor grado de movilización de arsénico en los residuos mineros que en los materiales geológicos naturales.** Al respecto, es relevante comentar que Edgewater Exploration expone que ha testado los materiales tras ser sometidos a tratamiento de disgregación (estériles de mina) o tratamiento químico (estériles de flotación/lixiviación).

En conjunto, los estudios de movilización realizados sugieren que la evaluación de la movilidad de arsénico basándose únicamente en ensayos de lixiviación a corto plazo y sin control del pH **PUEDE INFRAVALORAR** en gran medida la movilidad real del arsénico presente.

En relación a los estudios aportados por Edgewater Exploration en su evaluación de impacto ambiental y a la información aportada en la Declaración de Impacto Ambiental formulada por la Secretaría Xeral de Calidade e Avaliación Ambiental, con fecha de 29 de Noviembre de 2012, en su anexo III sobre las alegaciones presentadas se dice literalmente en la página 42:

“En canto a lixibiabilidade do arsénico; o promotor indica que:

- a. Non existen valores establecidos como referencia en residuos mineiros.*
- b. Os criterios de calidade para augas superficiais establécense para canles, que é onde se teñen que cumprir, non son aplicables a verteduras, que poden ter contidos máis altos sempre que se garanta que na canle se cumpren eses límites.*
- c. O contido en arsénico do vertido calculado (0,077 mg/l) presenta un contido claramente inferior aos valores dalgúns dos mananciais da zona (ata 0.191 mg/l) e moi inferior ao valor das augas subterráneas profundas (0.593mg/l) ademais de ser do mesmo orde de magnitude que o criterio de calidade para canles.”*

En sus estudios, Edgewater Exploration aporta datos experimentales sobre movilización de metales y metaloides en nueve estériles de mina, estériles de flotación y estériles de lixiviación, así como de generación potencial de aguas ácidas y de concentraciones totales de metales y metaloides en los estériles y en los suelos naturales de la zona. Sobre la movilización potencial de arsénico –un aspecto crítico considerando las elevadas concentraciones de este elemento tóxico, la cuantía de material almacenado y los graves efectos potenciales sobre la salud y el medioambiente– **Edgewater basa la evaluación de la movilización potencial de arsénico en resultados obtenidos del test de lixiviación MWMP (Meteoric Water mobility Procedure) (ASTM E2242-02)**, y a partir de los resultados de este test, se calcula la **previsible concentración** estimada de arsénico para las aguas de drenaje de la escombrera en el vertido de **0.077 mg As/L**. Al respecto es relevante comentar que el procedimiento MWMP es un método de lixiviación utilizado para evaluar la potencial disolución y movilización por agua meteórica de ciertos constituyentes de las rocas y/o residuos (Nevada Division of Environmental Protection, 1990, 1996; ASTM 2012), y que ha sido aplicado con cierta frecuencia para evaluar la lixiviación de metales de residuos mineros (Bowell & Parshley, 2005; Bowell et al., 2009; Brough et al., 2013). En el estado de Nevada (EE.UU), este test es un requisito “mínimo” de evaluación de estabilidad de estériles residuales (Bowell & Parshley, 2005). El MWMP utiliza un medio de lixiviación similar al agua de lluvia característica de la parte occidental de los EE.UU. El procedimiento consiste en un único lavado, por percolación en columna (procedimiento dinámico), del material con agua ligeramente acidificada durante un período de 24 horas, y utiliza una relación sólido:líquido 1:1 (v/w). Si bien los procedimientos dinámicos de lixiviación simulan más fielmente las condiciones reales de lixiviación, con continua renovación del influente (Washington State Department of Ecology, 2003), el procedimiento MWMP es un procedimiento de lixiviación a corto plazo (24 horas), y por lo tanto **este método NO proporciona información sobre la lixiviación de metales y metaloides a largo plazo, meramente simula la interacción a corto plazo con agua de lluvia o de deshielo**. Es un método de lixiviación menos agresivo incluso que por ejemplo los procedimientos *batch* TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) y SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure) (USEPA, 1996), ya que utiliza un extractante suave (agua) como medio de lixiviación (Maest et al., 2005).

En relación a esta cuestión, estudios comparativos entre diversos métodos de lixiviación realizados por el National Risk Management Laboratory – U.S. Environmental Protection Agency (Al-Abed et al., 2006, 2007) muestran que la utilización de un único test es inadecuada para predecir la lixiviación de metales y arsénico en residuos de procesamiento de minerales, y los resultados obtenidos de dichos ensayos son cuestionables. Dichos estudios indicaron que la liberación de metales pesados y metaloides (entre ellos arsénico) está fuertemente influida por el pH, potencial redox, tiempo de equilibrio y tamaño de partícula, y por tanto, no puede ser evaluada mediante un único ensayo de lixiviación a corto plazo (definiendo de manera operativa “test a corto plazo” como un test con tiempos de lixiviación <48 h) (Al-Abed et al., 2006). Los resultados de lixiviación a corto plazo pueden ser útiles, por ejemplo,

para estimar las concentraciones en el lixiviado de escorrentías después de un evento tormentoso, pero no deberían usarse para predecir las concentraciones en lixiviados de infiltración y drenaje cuyas aguas provienen de tiempos de tránsito mayores (Maest et al., 2005; Brough et al., 2013).

La importancia del tiempo de lixiviación ha sido puesta de manifiesto por *Bowell et al.* (2009), quienes observaron un aumento de la liberación de arsénico en ensayos MWMP al aumentar los volúmenes de poro percolados (en algunos casos con aumento drástico en la lixiviación de arsénico tras el paso de 9 volúmenes de poro), y el número de ciclos de lavado en estériles de la mina Gold Acres (Nevada, EE.UU). En dicho estudio, la utilización de un segundo ciclo de percolación MWMP tras un período de secado, mostró una liberación adicional significativa de arsénico. Los ensayos en columna indicaron que los lavados repetidos con agua de los residuos promovieron la liberación de constituyentes por cambio en las condiciones pH-redox de la pila de residuos (*Bowell et al.*, 2009).

Por tanto, **el método MWMP utilizado en los estudios de lixiviación realizados podría infravalorar seriamente la lixiviación real de arsénico de los estériles**. Es más, el método MWMP no es un método de referencia en la UE, donde existen otros métodos de lixiviación estandarizados (prEN 14405 o EN12457/1-4) para la categorización de residuos y su almacenamiento (Council Decision 2003/33/EC), que si bien son también ensayos a corto plazo, sí tienen en cuenta al menos el efecto de la relación sólido:líquido y de los ciclos de lixiviación. El primero supone la percolación desde un ratio inicial de 0,1 hasta un ratio final de 10 litros/kg de sólido, mientras que el segundo consta de cuatro etapas de lixiviación con ratios líquido:sólido desde 2 hasta 10 l/kg . La UE si establece niveles máximos de referencia para arsénico en los lixiviados obtenidos en estos ensayos, en el primer caso para la concentración de arsénico en el primer eluato (relación líquido:sólido 0,1 l/kg), y el segundo en forma de mg/kg de As lixiviado (Council Decision 2003/33/EC). Por tanto **la clasificación de los estériles realizada por Edgewater Exploration como no inertes no peligrosos en base a los resultados obtenidos de los ensayos de lixiviación MWMP es cuestionable**.

Otros ensayos de lixiviación más exhaustivos que el MWMP, como por ejemplo estudios cinéticos, serían más adecuados. Los ensayos cinéticos están diseñados para estimar el comportamiento geoquímico y de meteorización a largo plazo de los materiales mineros, y es deseable que se acompañen de estudios mineralógicos cuantitativos (*Maest et al.*, 2005; *Brough et al.*, 2013). Los resultados de esos ensayos geoquímicos y mineralógicos son finalmente utilizados en las predicciones numéricas cuantitativas para evaluar la probable composición química de los lixiviados asociados a las actividades mineras.

Por lo tanto, es esencial un profundo conocimiento del comportamiento de lixiviación a largo plazo de los residuos (*Brough et al.*, 2013), por ejemplo mediante "Humidity cell testing (HCT)" (ASTM D5744-12) u otros métodos, como el KNAG (kinetic NAG test) (*Miller et al.* 1997; *Sapsford et al.*, 2008), el ensayo de percolación NEN 7343 (NEN, 1995) u otros ensayos cinéticos de lixiviación en columna.

Como se expuso anteriormente, la movilidad de arsénico en los sedimentos del río Anllóns aumenta significativamente al aumentar el tiempo de lixiviación y la relación líquido:sólido, y en condiciones cambiantes de pH y Eh. Por tanto, la utilización del método MWMP como único método para evaluar la lixiviación de arsénico en los residuos generados **no es suficiente**, ya que es muy probable que **INFRAVALORE** la movilización real de arsénico en los estériles.

El realizar una predicción y una evaluación de impacto basándose únicamente en un ensayo a corto plazo y con baja relación líquido:sólido, como el MWMP es claramente **INSUFICIENTE** y no debería ser aceptado considerando los riesgos potenciales para el medioambiente y la salud pública por exposición a arsénico.

Es muy probable, considerando las altas concentraciones de arsénico en los residuos, que las concentraciones de arsénico lixiviables reales superen en mucho los 0,077 mg As/L estimados por Edgewater Exploration para el vertido a cauces. Los resultados deberían también valorarse en kg As/ t residuo estimados que podrían ser potencialmente aportados a los cauces, a la vista de los grandes volúmenes de residuos a almacenar.

Respecto a los **ensayos de “peligrosidad”**, comentar lo siguiente:

(1) Edgewater Exploration aporta resultados de una serie de ensayos de evaluación de las características H (Directiva 2008/98/CE), incluyendo ensayos ecotoxicológicos, realizados en el año 2007 sobre muestras de estériles de lixiviación del depósito de estériles denominado “Balsa vieja” del proyecto El Valle (Asturias). El ensayar materiales “similares” con otro origen es, cuanto menos, no convencional. **No es aceptable** testar materiales con otro origen y extrapolar los resultados sin más, aunque las concentraciones de arsénico y metales sean, como expone Edgewater Exploration, más altas en dichos materiales. Sencillamente, no son los mismos materiales, ni se aportan datos de caracterización que permitan aceptar la sustitución de un material por otro. Siguiendo este criterio, los ensayos de lixiviación también podrían haber sido realizados con otros estériles diferentes a los generados a partir de los materiales de Corcoesto. Es más, la distribución, solubilidad y biodisponibilidad de arsénico en los materiales con diferente origen puede ser completamente diferente. La toxicidad depende de la biodisponibilidad, y esta disponibilidad viene marcada por la distribución de las formas de arsénico en la matriz del material. Lo que se requiere es testar los estériles generados a partir de materiales de la zona.

(2) En relación a los ensayos de ecotoxicidad, Edgewater Exploration no aclara totalmente en su informe qué tipo de ensayos de ecotoxicidad empleó. Indica que utilizó ensayos de inhibición de bioluminiscencia (probablemente MicrotoxTM), pero: ¿desarrolló test de toxicidad aguda o de toxicidad crónica? ¿Cuál fue el máximo efecto observado? Los ensayos de toxicidad crónica son también relevantes en este caso, ya que representarían el escenario de una liberación de arsénico prolongada en el tiempo que diera lugar a concentraciones de

arsénico en el medio acuático en el rango de efectos crónicos ¿Cómo fue obtenido el extracto acético testado? ¿Se refiere a un extracto TCLP? ¿Cuál fue la concentración de arsénico en ese extracto? Demasiados aspectos permanecen sin clarificar. La descripción de los ensayos no es exhaustiva, el tratamiento no es riguroso y contiene además algún error tipográfico (la especie empleada en el bioensayo es *Daphnia magna*) y de denominación (la denominación *Photobacterium phosphoreum* está desactualizada).

(3) Las conclusiones de los ensayos de peligrosidad son especulativas:

“Por tanto, el residuo de lixiviación que se generará en Corcoesto, una vez decantado en la balsa, será un residuo no inerte y no peligroso.”“Por extensión, los estériles de flotación también son catalogados como no inertes no peligrosos”.

Esta extrapolación no se basa en datos experimentales.

(4) La gravedad de los posibles efectos adversos sobre la salud requiere una mejor y más profunda valoración de los aspectos toxicológicos.

3. Conclusiones y recomendaciones

(1) Los estudios realizados indican que el arsénico en las rocas, suelos y sedimentos de Corcoesto es de origen natural (geogénico) y presenta una movilidad limitada en condiciones naturales.

(2) Sin embargo, la movilidad del arsénico en estos materiales puede verse drásticamente incrementada por cambios en las condiciones de pH, potencial redox, disminución del tamaño de partícula, incrementos en la relación líquido:sólido, aportes de fosfato y con el tiempo de contacto.

(3) La movilidad de arsénico en los estériles generados en la futura explotación minera de Corcoesto podría ser seriamente infravalorada si únicamente se estima en base a un ensayo de lixiviación a corto plazo (24 h) como el utilizado (Meteoric Water Mobility Procedure, MWMP). Dada la elevada toxicidad del arsénico y la peligrosidad derivada de su potencial movilización **se recomienda la realización de ensayos de lixiviación más exhaustivos que permitan estimar fielmente el comportamiento de liberación a largo plazo**. Es muy probable que las concentraciones de arsénico movilizadas superen los 0,077 mg As/L estimados en las aguas de vertido.

(4) Igualmente, **se recomiendan ensayos ecotoxicológicos** adecuados con los estériles producidos a partir de los materiales de la zona. Adicionalmente, se recomienda realizar ensayos sobre la fracción de polvo fugitivo (fracción PM₁₀) y considerar los riesgos asociados a ésta.

(5) La clasificación realizada de los estériles como *no inertes no peligrosos* es cuestionable. Se recomienda reconsiderar la clasificación de los estériles generados en base a los nuevos resultados de los ensayos recomendados en (3) y (4), e implementar las medidas efectivas de aislamiento en los sistemas de almacenamiento de estériles, si fuese necesario.

(6) Aunque el proyecto contempla la instalación de balsas de decantación en los puntos de vertido, las predecibles altas concentraciones de arsénico disuelto en las aguas de drenaje **recomiendan la depuración de estas aguas mediante la utilización de técnicas de depuración efectivas para arsénico** (Mohan & Pittman, 2007).

(7) La movilización de arsénico, si no se adoptan las medidas oportunas, podría acarrear graves efectos sobre el medioambiente y la salud pública de las poblaciones expuestas. La presencia previa de arsénico en las aguas de la zona (particularmente en las subterráneas) no justifica la liberación de elevadas cantidades de arsénico soluble y/o asociado a partículas a los cursos de agua superficiales (con niveles de arsénico inferiores) y a las aguas subterráneas, sino más bien un agravante. Dicha liberación podría suponer un elevado riesgo para los ecosistemas y la salud pública de los habitantes, no solo del área, sino también de los de zonas situadas aguas abajo, especialmente en el caso de aquellas poblaciones que utilizan el agua de dichos cursos como fuente de abastecimiento. Además, los procesos de transporte y posterior sedimentación de arsénico asociado a fase sólida podrían traducirse en una afección de las zonas de estuario y de ría, de alto valor ecológico y productivo.

(8) A la vista de las concentraciones de arsénico recientemente reportadas en manantiales y aguas subterráneas, se recomienda la implementación por las autoridades sanitarias de un plan de control analítico y la realización de estudios epidemiológicos de efectos relacionados con la exposición a arsénico en la zona.

Referencias

- Acheampong MA, Paksirajan K, Lens PNL (2013) Assessment of the effluent quality from a gold mining industry in Ghana. *Environmental Science and Pollution Research* 20:3799–3811
- Al-Abed S, Hageman PL, Jegadeesan G, Madhavan N, Allen D (2006) Comparative evaluation of short-term leach tests for heavy metal release from mineral processing waste. *Science of the Total Environment*, 364:14–23
- Al-Abed S, Jegadeesan G, Purandare J, Allen D (2007) Arsenic release from iron rich mineral processing waste: Influence of pH and redox potential. *Chemosphere* 66:775–782
- ASTM E2242-02 Standard Test Method for Column Percolation Extraction of Mine Rock by the Meteoric Water Mobility Procedure. Currently: ASTM E2242 - 12a Standard Test Method for Column Percolation Extraction of Mine Rock by the Meteoric Water Mobility Procedure. ASTM International, West Conshohocken, USA
- ASTM, 2001. Standard test method for accelerated weathering of solid material using a modified humidity cell, Designation D 5744-96. ASTM international, West Conshohocken, United States
- Bowell RJ, Parshley JV (2005) Control of pit-lake water chemistry by secondary minerals, Summer Camp pit, Getchell mine, Nevada. *Chemical Geology* 215:373–385
- Bowell RJ, Parshley JV, McClelland G, Upton B, Zhan G (2009) Geochemical evaluation of heap rinsing of the Gold Acres Heap, Cortez joint venture, Nevada. *Minerals Engineering* 22:477–489
- Bradl HB (2005) Heavy metals in the environment. Elsevier Academic Press, Amsterdam.
- Brough CP, Warrender R, Bowell RJ, Barnes A, Parbhakar-Fox A (2013) The process mineralogy of mine wastes. *Minerals Engineering* (in press)
- Carrizales L, Razo I, Tellez-Hernandez JL, Torres-Nerio R, Torres A, Batres LE, Cubillas AC, Diaz-Barriga F (2006) Exposure to arsenic and lead of children living near a copper-smelter in San Luis Potosi, Mexico: importance of soil contamination for exposure of children. *Environmental Research* 101:1–10
- Chou C., De Rosa CT (2003) Case studies—arsenic. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 206, 381–386.
- Council Decision 2003/33/EC. Council Decision of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC
- Deschamps E, Ciminelli VST, Lange FT, Matschullat J, Raue B, Schmidt H (2002) Soil and sediment geochemistry of the iron quadrangle, Brazil the case of arsenic. *Journal of Soils and Sediments* 2:216–222.
- Devesa-Rey R, Moldes AB, Díaz-Fierros, Barral MT (2008b) Toxicity of Anllóns river sediment extracts using Microtox and the Zucconi phytotoxicity test. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 80:225–230
- Devesa-Rey R, Paradelo R, Díaz-Fierros F, Barral MT (2008a) Fractionation and bioavailability of arsenic in the bed sediments of the Anllóns River (NW Spain) 195:189–199
- Devesa-Rey R, Barral MT, Jouanneau JM, Díaz-Fierros F (2010) Analysis of the degree of contamination and evolution in the last 100 years of the composition of the bed sediments of the Anllóns Basin. *Environmental Earth Sciences* 61:1401–1417
- Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 19 de noviembre de 2008 sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas
- Duker AA, Carranza EJM, Hale M (2005) Arsenic geochemistry and health. *Environment International* 31:631–641
- Eisler R (2003) Health risks of gold miners: A synoptic review. *Environmental Geochemistry and Health* 25:325–345
- Eisler R (2004a) Biogeochemical, health, and ecotoxicological perspectives on gold and gold mining, CRC Press.
- Eisler R (2004b) Arsenic hazards to humans, plants, and animals from gold mining. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 180:133–165
- El País (2013) Sanidade alerta de seis traídas de agua vecinales con arsénico en Corcoesto. 10 de Junio
- Ellenhorn, MJ (1997) *Ellenhorn's Medical Toxicology: Diagnosis and Treatment of Human Poisoning*, second ed. Williams & Wilkins, Baltimore.
- González V, García I, del Moral F, de Haro S, Sánchez, JA, Simón M (2012) Spreading of pollutants from alkaline mine drainage. Rodalquilar mining district (SE Spain)

- Hughes MF, Beck BD, Chen Y, Lewis AS, Thomas DJ (2011) Arsenic exposure and toxicology: A historical perspective. *Toxicological Sciences* 123(2): 305–332
- Jahan N, Wilson M, Snow ET. Bioaccumulation of arsenic in fish and aquatic food webs in the Victorian goldfields. *Proceedings of the fifth international conference on arsenic exposure and health effects, San Diego, CA; 2002.* 14– 8 [July].
- Jain K, Ali I (2000) Arsenic: Occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Research* 34:4304 – 4312
- Keon NE, Swartz CH, Brabander DJ, Harvey C, Hemond HF (2001) Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environmental Science and Technology* 35:2778–2784
- Kim CS, Wilson KM, Rytuba JJ (2011) Particle-size dependence on metal(loid) distributions in mine wastes: Implications for water contamination and human exposure. *Applied Geochemistry* 26:484–495
- Maest AS, Kuipers JR, Travers CL, Atkins DA (2005) Predicting Water Quality at Hardrock Mines: Methods and Models, Uncertainties, and State-of-the-Art. *Kuipers & Associates and Buka Environmental*
- Matschullat J, Borba P, Deschamps E, Ribeiro Figueiredo B, Gabrio T, Schwenk M (2000) Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. *Applied Geochemistry* 15:181-190.
- Meunier L, Koch I, Reimer K (2011) Effect of particle size on arsenic bioaccessibility in gold mine tailings of Nova Scotia. *Science of the total environment* 409:2233–2243
- Meunier L, Walker S, Wragg J, Parsons M, Koch I, Jamieson H, Reimer K (2010) Effects of soil composition and mineralogy on the bioaccessibility of arsenic from tailings and soil in gold mine districts of Nova Scotia. *Environmental Science and Technology*, 44:2667–2674.
- Miller S, Robertson A, Donohue T (1997) Advances in acid drainage prediction using the net acid generation (NAG) test. In: 4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, Canada
- Mohan D, Pittman CU (2007) Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *Journal of Hazardous Materials* 142:1–53
- Navarro-Flores A, Doménech-Rubio LM (2010) Arsenic and metal mobility from Au mine tailings in Rodalquilar (Almería, SE Spain). *Environmental Earth Sciences* 60:121 – 138
- NDEP (Nevada Division of Environmental Protection) (1990) Waste Rock and Overburden Evaluation. Bureau of Mining Regulation and Reclamation. 3 pp.
- NDEP (Nevada Division of Environmental Protection), 1996. Meteoric Water Mobility Procedure (MWMP) Standardized Column Test Procedure. NDEP pub. MWMP. 6 pp.
- NEN, N.N.-I. (1995) Standard Methodology for continuous upward flow percolation tests. NEN 7343
- Ng JC, Wang J, Shraim A (2003) A global health problem caused by arsenic from natural sources. *Chemosphere* 52:1353–1359
- Pearce DC, Dowling K, Sim M (2012) Cancer incidence and soil arsenic exposure in a historical gold mining area in Victoria, Australia: A geospatial analysis. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology* 22, 248–257
- Rubinos D, Barral MT, Ruíz B, Ruíz M, Rial ME, Álvarez M, Díaz-Fierros F (2003) Phosphate and arsenate retention in sediments of the Anllóns River (Northwest Spain). 2003. *Water Science and Technology*, 48 (10):159–166
- Rubinos D, Iglesias L, Devesa-Rey R, Díaz-Fierros F, Barral MT (2010a) Arsenic release from river sediments in a gold-mining area (Anllóns river basin, Spain): effect of time, pH and phosphorous concentration. *European Journal of Mineralogy* 22:665–678
- Rubinos D, Iglesias L, Devesa-rey R, Díaz-Fierros F, Barral MT (2011a) Interacting effect of pH, phosphate and time on the release of arsenic from polluted river sediments (Anllóns River, Spain). *Aquatic geochemistry*, 17(3), 28 –306
- Rubinos DA, Devesa-Rey R, Barral MT (2010b) Speciation analysis of arsenic in polluted river sediments as influenced by redox conditions. In: *Proceedings of the 15th International Conference on Heavy Metals in the Environment. Gdansk (Poland). Bargańska et al., ed. Published by Gdansk University of Technology. 2010. ISBN 978-83-928986-5-8, pp. 821-825.*
- Rubinos DA, Devesa-Rey R, Díaz-Fierros F, Barral MT (2011c) Evaluating the mobility of arsenic in river sediments using an improved sequential extraction procedure with emphasis on sulphidic phases. 12th European Meeting on Environmental Chemistry, Clermont-Ferrand, France, December 2011

- Rubinos DA, Iglesias L, Devesa-Rey R, Barral MT (2011b) Combined effect of solid/liquid ratio and phosphate, ionic Strength and inorganic anions on the mobilization of arsenic from river sediments (Anllóns River, NW Spain). Oral presentation at 11th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements (ICOBTE2011), Florence, Italy, July 2011.
- Ruby MV, Davis A, Schoof R, Eberle S, Sellstone C (1996) Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. *Environmental Science and Technology* 30:422–430
- Sapsford DJ, Howell RJ, Dey M, Williams C, Williams K (2008) A comparison of kinetic NAG tests with static and humidity cell tests for the prediction of ARD. In: Rapantova, N., Hrkal, Z. (Eds.), *Mine Water and the Environment*, Ostrava, p. 325–328
- Sharma VK, Sohn M (2009) Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformation, and remediation. *Environment International* 35:743–759
- Smedley PL, Edmonds WM, Pelig-Ba KB (1996) Mobility of arsenic in groundwater in the Obuasi gold-mining area of Ghana: some implications for human health. Geological Society, London, Special Publications, 113:163-18
- Smedley PL, Kinniburgh DG (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17:517–568
- Straskraba V, Moran RE (1990) Environmental occurrence and impacts of arsenic at gold mining sites in the Western United States. *International Journal of Mine Water* 9(1-4): 181–191.
- Tindale K, Patel P, Wallschläger D (2011) Colloidal arsenic composition from abandoned gold mine tailing leachates in Nova Scotia, Canada. *Applied Geochemistry* 26, S260 – S262
- Torrance K, Keenan H, Munk, LA, Hagedorn B (2012) Arsenic speciation and mobility in surface water at Lucky Shot Gold Mine, Alaska. *Environmental Geochemistry and Health* 34:711–723
- Toujaguez R, Ono FB, Martins V, Cabrera PP, Blanco AV, Bundschuh J, Guilherme LRG (2013) Arsenic bioaccessibility in gold mine tailings of Delita, Cuba. *Journal of Hazardous Materials* (in press)
- USEPA (1992) Method 1311: Toxicity characteristics leaching procedure (TCLP). US Environmental protection Agency, Washington DC.
- USEPA, 1996. Test Methods for Evaluating Solid Waste - Physical/Chemical Methods (SW-846). US EPA, Washington, DC
- Washington State Department of Ecology (2003) An assessment of laboratory leaching tests for predicting the impacts of fill material on ground water and surface water quality. A report to the legislature. Publication No. 03-09-107