

VIII. METODOLOGÍA

VIII.1. TRABAJO DE CAMPO

Desde marzo de 2005 hasta septiembre de 2007 se han realizado sucesivas campañas de campo en la corta de Aznalcóllar con periodicidad bimestral. En estas campañas se han realizado de forma sistemática las siguientes tareas: i) Levantamiento de perfiles verticales de la columna de agua con sonda multiparamétrica determinando pH, Eh, conductividad eléctrica (CE), oxígeno disuelto (OD), temperatura (T), profundidad, y en ocasiones turbidez, clorofila, y radiación fotosintéticamente activa (PAR), ii) Muestreo de agua a diferentes profundidades para su análisis químico en laboratorio, y determinación *in situ* de Fe(II), Fe(III) y acidez, y iii) Medida *in situ* en las entradas de agua a la corta de pH, Eh, CE, OD, caudal, acidez, Fe(II) y Fe(III), y su muestreo para su posterior análisis en laboratorio.

VIII.1.1. Batimetría de la corta

El 24 de marzo de 2005 se realizó una batimetría en la corta de Aznalcóllar. Para ello se utilizó una ecosonda manual Modelo SM-5 de Speedtech Instruments (resolución ± 1 m) y un GPS Garmin modelo 76S. Se comenzó definiendo el perímetro de la corta y a continuación se levantaron perfiles batimétricos con orientación norte-sur cada 50 metros. En su conjunto la batimetría quedó definida con un total de 347 puntos. Los datos se trataron con el programa Surfer 8, obteniendo las isóbatas mediante la interpolación de los puntos, así como la superficie de la lámina de agua y el volumen total de agua (ver Capítulo VI).

Tras el comienzo del vertido de la escombrera de pirita (S-3), la ecosonda comenzó a no marcar la profundidad, debido probablemente a la absorción de la señal causada por la naturaleza no consolidada de los sedimentos. Se probó con una Sonda Fishfinder Modelo 160C de Garmin de mayores prestaciones, y con ésta, tampoco fue posible medir la profundidad. Ni siquiera con la ecosonda de altas prestaciones utilizada por el equipo del UFZ en junio de 2007, ha sido posible determinar la profundidad en la zona con fondo de relleno de la corta.

VIII.1.2. Parámetros físico-químicos

Para la medida *in situ* de parámetros físico-químicos en la columna de agua se ha utilizado una sonda multiparamétrica Hydrolab Quanta[®]. La sonda (Figura 8.1 A) está equipada con los siguientes electrodos:

- para la medida del potencial redox (Eh) utiliza un electrodo de platino
- para la medida de pH un electrodo de vidrio
- ambos electrodos dependen directamente de un electrodo de referencia de AgCl relleno de una solución de KCl
- la conductividad eléctrica (CE) es medida con un electrodo de grafito
- el oxígeno disuelto (OD) es medido con un electrodo de oro con membrana selectiva de iones
- el electrodo de temperatura (T) es un sensor (Pt 100) de alta resistencia, envuelto en acero inoxidable
- además, la sonda tiene un rotor de mezcla que garantiza la renovación continua

del medio acuoso alrededor de los electrodos.

La sonda es revisada y calibrada con los patrones estándares adecuados antes de realizar cualquier campaña de campo y de forma rutinaria al inicio de cada jornada de trabajo. Este proceso es importante para poder garantizar la validez de los datos tomados.

Desde noviembre de 2006, los perfiles verticales de pH, Eh, temperatura (T), conductividad eléctrica (CE), oxígeno disuelto (OD), y profundidad, se obtuvieron con una nueva sonda multi-parámetrica, Datasonde S5 de Hydrolab®, la cual nos permite además obtener las medidas de la columna de agua de clorofila (CLH), turbidez y la radiación fotosintéticamente activa (PAR).

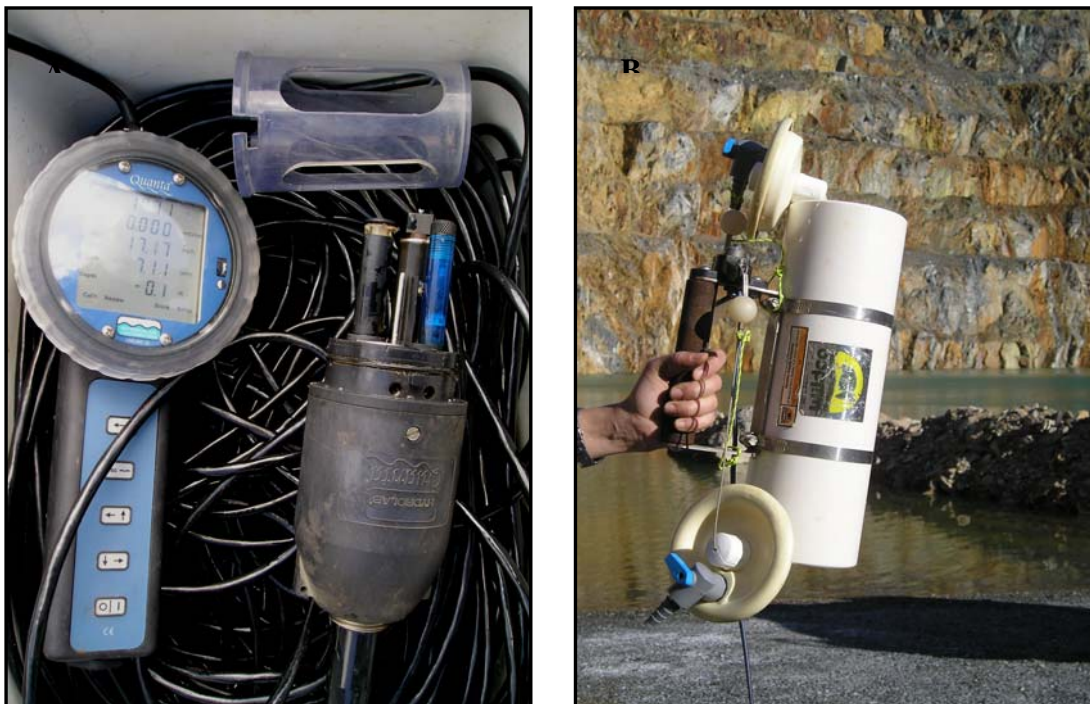


Figura 8.1. Instrumentación. A) Sonda multiparámetrica y B) Botella tomamuestra de agua.

Para las medidas in situ de parámetros físico-químicos en las diferentes aguas de minas con escasa profundidad se utilizan tres sondas portátiles impermeables de la marca HANNA (pH+Eh+T^a, CE y OD), sondas modelo HI9025, HI9033 y HI9145 adecuadamente calibradas con sus patrones correspondientes.

Todos los valores de Eh del estudio, han sido corregidos según [Nordstrom, 1977](#).

El caudal de los drenajes es medido con un molinete digital (GLOBAL WATER). La altitud y la presión barométrica son medidas con un altímetro electrónico de alta precisión ALPIN EL de la marca Eschenbach.

La determinación de Fe(II) y Fe(III) se efectúa por valoración digital colorimétrica (HACH) usando citrato como solución tampón, periodato de sodio como oxidante de

Fe(II) y ácido sulfosalicílico como detector colorimétrico del Fe(III). La precisión de este método, calculada mediante repetidos análisis con patrones internos, es de $\pm 1\%$ en el rango 100-1.000 mg/l de hierro total (Fe_t), $\pm 4\%$ en el rango 50-100 mg/l de Fe_t y $\pm 12\%$ en el rango 10-50 mg/l de Fe_t .

Para la determinación *in situ* de Fe(II) y Fe(III) cuando están en bajas concentraciones se utiliza un reflectómetro de la casa Merck (RQflex10). Este instrumento mide la reflectometría (fotometría de reflectancia) de varillas analíticas Reflectoquant®; para el rango 0,5-20 mg/l el Fe(II) reacciona con Ferrospectral® y en el rango 20-200 mg/l con 2,2'-bipiridina.

La acidez se mide mediante valoración con NaOH 1,6 N, empleando un valorador digital de HACH, según el método 8201 (bromofenol azul) y 8202 (fenolftaleína). La alcalinidad se obtiene *in situ* mediante una valoración con H₂SO₄ 0,16 N, método 8203 (bromocresol verde-azul de metilo).

VIII.1.3. Muestreo de agua

Para obtener las muestras de agua de la corta a diferentes profundidades se ha utilizado una botella vertical opaca de PVC de 2,2 litros de capacidad (Figura 8.1 B), Beta Plus™ Bottles (Wildlife Supply Company®).

Las muestras de agua para su análisis químico se toman con jeringuillas de 60 ml y un equipo de filtrado de la casa Millipore. Todas las muestras fueron filtradas a 0,45 μm con filtros de nitrocelulosa, almacenadas en botes de polietileno de 125 ml y acidificadas con HNO₃ para mantenerlas a pH~1. Además, las muestras se conservan hasta su llegada al laboratorio en oscuridad y refrigeradas (temperatura ~4°C).

VIII.1.4. Muestreo de sedimentos

Para el muestreo de los sedimentos se utilizó un sacatestigo Wildco® K-B™, recomendado para la recuperación de superficie sólido/líquido, con la menor alteración posible (el procedimiento detallado del estudio de los sedimentos se explica de manera más extensa en el Capítulo XV).

VIII.2. TRABAJO DE LABORATORIO

VIII.2.1. Muestras líquidas

Todas las muestras de agua se han analizado en el laboratorio del IGME. Las muestras son analizadas por AAS (Espectrometría de Absorción Atómica) para el Na, K, Mg, Ca, Fe, Cu, Mn, Zn y Al, ICP-AES (Espectrometría de Emisión Atómica) para el Be, Ni y Se y ICP-MS (Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado por Inducción) para Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Hg, Mo, Pb, Sb, Th, Tl, U y V. El sulfato se mide por gravimetría como BaSO₄, mientras que el Cl es analizado por valoración con AgNO₃.

La exactitud y precisión de los métodos analíticos se verificaron con muestras de referencia certificadas, tales como: SRM (Standard Reference Materials) 1643 (elementos traza en agua, NIST (National Institute of Standards and Technology)), APG

(Analytical Products Group) 4073 (elementos traza en agua, APG) y otros (p.ej. muestras internas de efluentes minero-industriales, muestras de control del programa internacional Water Research Centre's AQUACHECK), habiéndose obtenido muy buenos ajustes con los valores certificados para todos los metales. Se utilizó también ¹¹⁵In como estándar interno para la calibración de los análisis de ICP-MS.

El límite de detección para los elementos traza en aguas ácidas de mina son 100 µg/l para Se y Ni, 10 µg/l para Be y Zn, 2 µg/l para Ag, Ba, Co, Cr, Hg y Pb, 1 µg/l para U, 0,5 µg/l para V, 0,4 µg/l para As, Cd, Cu y Sb, y 0,2 µg/l para Mo, Tl y Th. El límite de detección para elementos mayoritarios (Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe y Al) fue <1 mg/l en todos los casos.

VIII.2.2. Muestras sólidas

Las muestras sólidas fueron analizadas por FRX (PHILIPS 1404) para los elementos Si, Al, Fe, Ca, Ti, Mn, K, Mg y P; se utilizó un analizador elemental (Eltra CS-200) para el S total, y mediante ICP-MS (después de la digestión de HNO₃ y H₂O₂, según método USEPA 3050B) se determinaron Cd, Co, Cr, Hg, Mo, Sb, Th, Tl, U, V y Zn; se empleó AAS para Na, Cu, As y Pb. La exactitud y precisión de los métodos analíticos se verificaron con muestras de referencia internacional certificadas (BCS 175/2, BCS 302/1, BCS 378, FERR-1 y FERR-2), por centros de estandarización internacionales como el BCS (British Chemical Standards) o el CCMET (Canada Centre for Mineral and Energy Technology). El límite de detección para los elementos traza en sólidos fueron 10 ppm para el Ni y Se, 2 ppm para Be, Co, Cu, Hg, Th, V y Zn, 1 ppm para Cr, 0,5 ppm para Mo y 0,2 ppm para Cd, Sb y U.

Las muestras sólidas han sido caracterizadas mineralógicamente por DRX usando un difractómetro PHILIPS PW 1710 con radiación Cu K α (40 kV, 30 mA), y un monocromador de grafito de haz difractado, realizando barridos a 0–60° 2 θ y 0,5 segundo por paso.