



CARACTERIZAÇÃO DA PLUMA DE POLUIÇÃO ORIGINADA POR DEPÓSITO DE LIXO URBANO

R.M. Babrosa¹ & O.M.F. Otero¹

¹Pós-Graduação em Geoquímica e Meio Ambiente, Instituto de Geociências - UFBA, Av. Barão de Geremoabo, s/n, CEP 40170-290, Salvador, BA

Recebido em 03/99; aprovado para publicação em 01/00

ABSTRACT

In a deposit of urban garbage without flow administration, the leachate can spread into the soil and into the groundwater forming a pollution plume. This plume, from literature data, has a dispersion tail close to 1000 m and an extension not very larger than the discharge. The entrance of the leachate, a reducer fluid enriched in organic matter, in an aquifer supposedly aerobic, promotes dilution/dispersion, biodegradation, complexation, ion exchange, sorption and redox, for zones, considered in the system as very important to the attenuation of the pollution. In that redox sequence, the most important mechanism is the microbiological degradation of the dissolved organic matter. It begins with the use of the oxygen and nitrates from the underground water (denitrification), evolves through the reduction of the oxides of manganese and of the iron compounds in the sediments, reduction of the sulfates and the fermentation and reduction of the carbonic gas (methanogenic).

The most common major elements in contaminated aquifers by the leachates are the cations of calcium, magnesium, potassium, sodium, iron, manganese, and ammonium and anions of chlorine, hidrogenocarbonates and sulfates. The redox processes, ion exchange and precipitation mechanisms attenuate their concentration. On the other hand, the sorption processes and precipitation attenuate the heavy metals, contained in weak amounts in the pollution plume.

RESUMO

Em um depósito de lixo urbano, sem gestão ativa dos fluxos, o chorume pode se propagar no solo e nas águas subterrâneas, formando uma pluma de poluição. Esta pluma, de acordo com dados da literatura, tem uma cauda de dispersão inferior ou igual a 1000 m e uma largura igual ou pouco maior à da descarga. A entrada do chorume, redutor e rico em matéria orgânica, em um aquífero, supostamente aeróbio, pode promover dissolução/dispersão, biodegradação, complexação, troca de íons, sorções e mecanismos de oxiredução, por zonas no sistema, considerados muito importantes na atenuação da poluição. Nessa seqüência de redox, o mecanismo mais importante é a degradação microbiológica da matéria orgânica dissolvida. Ela começa com a utilização do oxigênio e dos nitratos da água subterrânea (denitrificação), evolui através da redução dos óxidos de manganês e dos compostos de ferro nos sedimentos, redução dos sulfatos e a fermentação e redução do gás carbônico (metanogênese).

Nos aquíferos contaminados pelos chorumes, são comuns os cátions de cálcio, de magnésio, de potássio, de sódio, de ferro, de manganês, de amônio e os ânions de cloro, de hidrogenocarbonatos e de sulfatos. Eles, geralmente, são atenuados pelos processos de redox, pelos mecanismos de troca de íons e pela precipitação. Por outro lado, os metais pesados, contidos em fracas quantidades na pluma de poluição, são atenuados pelos processos de sorção e de precipitação.

INTRODUÇÃO

O conhecimento sobre os danos que podem ser provocados no meio ambiente, por um depósito de lixo urbano (DLU), é indispensável para as medidas preventivas e de remediação a serem adotadas pelas autoridades responsáveis pelo serviço. Importantes, numerosas e complexas mudanças deverão ocorrer nos hábitos domésticos, na comunidade e na cultura popular, para que aconteça um controle e uma evolução nas técnicas de tratamento dos lixos urbanos (Barbosa *et al.*, 1999).

Em um DLU, a decomposição dos resíduos produz um líquido conhecido como chorume. Este pode se propagar no solo, principalmente naqueles depósitos sem gestão ativa dos fluxos, formando uma pluma de poluição.

A pluma de poluição provocada pelo chorume, geralmente, apresenta uma distribuição heterogênea e zonada. A alimentação permanente e a propagação desse material no solo, durante vários meses ou anos, conduzirá à formação de uma zona de metanogênese, logo abaixo do DLU. Além disso, outras zonas, contíguas e diferenciadas, a jusante, poderão ser formadas, dependendo das condições físico-químicas e biológicas do meio percolado.

A identificação e delimitação dos zoneamentos, contidos na pluma de poluição, são necessárias para se definir as medidas de remediação do meio poluído. Desta forma, o conhecimento dos mecanismos de diluição, complexação, oxirredução, sorção e precipitação, processados no chorume, servirá de base para compreensão do comportamento dos elementos e compostos químicos envolvidos.

Para delimitar a pluma de poluição, são utilizadas, geralmente, as concentrações de íons cloreto. Mas nem sempre isto é possível e, algumas vezes, estes estudos são complementados por análises de elementos e/ou compostos químicos, específicos da descarga.

A hidrogeologia do local e as características do chorume podem determinar a dispersão e a evolução da pluma de poluição. Ela não é homogênea nos locais onde ocorrem grandes variações nas concentrações, mas são essenciais para delimitação da pluma de poluição e para a compreensão dos mecanismos de atenuação.

O objetivo deste trabalho é mostrar o estado da arte sobre pluma de poluição originada por depósito de lixo urbano, possibilitando a sua caracterização. Outrossim, permitir uma avaliação nessa complexa área de contaminação hidrogeoquímica, através do conhecimento das características físicas e químicas do lixiviado e do material percolado, observando-se os processos de atenuação sobre a pluma de poluição.

A PLUMA DE POLUIÇÃO

Ao penetrar em um aquífero, o chorume é submetido a um processo de diluição, atenuando suas concentrações de contaminantes e formando uma pluma de poluição. Diversos fatores podem interferir no processo de diluição como: a composição da água subterrânea, a estrutura geológica, o gradiente, a permeabilidade do material percolado e as barreiras físico-químicas e biológicas, além daquelas propriedades inerentes ao próprio chorume, como a viscosidade e a densidade (Barbosa *et al.*, 1999).

A maioria das plumas de poluição estudadas tem uma cauda de dispersão inferior ou igual a 1000 m e uma largura igual ou pouco maior à da descarga (Christensen *et al.*, 1994). As variações sazonais da direção de escoamento podem promover uma maior dispersão lateral. A Tabela 1 reúne as características de algumas plumas de poluição encontradas na literatura.

As zonas de Redox

O chorume, rico em matéria orgânica, é um forte redutor, que, ao penetrar em um aquífero supostamente aeróbio, forma um sistema que favorece o desencadeamento de processos envolvendo dissolução/precipitação, biodegradação, complexação, troca de íons, sorções e redox. Estes processos seguem uma seqüência de reações de oxirredução, por zonas, que desempenham um papel muito importante na atenuação da poluição.

No sistema formado pelo chorume e pelo aquífero aeróbio, o mecanismo, principal, responsável pelo desencadeamento da seqüência de redox, é a degradação microbológica da matéria orgânica dissolvida (Champ *et al.*, 1979), que, a um pH igual a 7, dará início a uma redução do oxigênio e dos nitratos presentes na água subterrânea, utilizados para as atividades respiratórias de micro-organismos através da respiração aeróbia (I) e da denitrificação (II), respectivamente. Em seguida, ocorrem as reduções dos óxidos de manganês (III) e dos compostos do ferro (IV), associados aos sedimentos. Após, redução dos sulfatos (V), mediada pelas bactérias sulfato-redutoras. E, finalmente, pela fermentação e redução do gás carbônico para a formação de metano (VI) (Quadro 1).

Tabela 1 - Características de algumas plumas de poluição (Christensen *et al.*, 1994).

Localização	Área da descarga (ha)	Período da descarga	Tipo do aquífero	Comprimento da pluma (m)	Largura da pluma (m)	Traçadores
Borden, Canadá	4,5	1940-1976	areia glaciofluvial	700	600	cloreto tritium
Vejen, Dinamarca	6,3	1962-1981	areia glaciofluvial	400	100	cloreto
Nort Bay, Canadá	28	1962-	areia/silte glaciofluvial	700	300	cloreto
Woolwich, Canadá	3,5	1965-	N.I.	600	N.I.	cloreto
Alemanha	15,3	1954-1970	areia grossa glaciofluvial	3000	500	cloreto
KL, Estados Unidos	30	1960-1979	areia glaciofluvial	700	N.I.	cloreto
Army Creek, E. Unidos	24	1960-1968	areia	700	N.I.	cloreto
Babylon, E. Unidos	10	1947-1975	areia grossa e pedregulho	3000	600	cloreto
Islip, E. Unidos	6,9	1933-1975	areia grossa e pedregulho	1500	400	cloreto
Noordwijk, Holanda	6	1960-1973	areia grossa	N.I.	N.I.	cloreto
Villa Farm, Inglaterra	0,25	1951-1981	areia lacustre inconsolidada	300	150	cloreto tritium

N.I. - Não informado.

Quadro 1 - Seqüência das principais reações de oxirredução no sistema.

$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(I)	$\Delta G^\circ(\text{W}) = -120 \text{ kcal/mol}$
$5 \text{CH}_2\text{O} + 4 \text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow 5 \text{CO}_2 + 2 \text{N}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$	(II)	$\Delta G^\circ(\text{W}) = -114 \text{ kcal/mol}$
$\text{CH}_2\text{O} + 2 \text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{Mn}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	(III)	$\Delta G^\circ(\text{W}) = -81 \text{ kcal/mol}$
$\text{CH}_2\text{O} + 4 \text{Fe}(\text{OH})_3 + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{Fe}^{2+} + 11 \text{H}_2\text{O}$	(IV)	$\Delta G^\circ(\text{W}) = -28 \text{ kcal/mol}$
$2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{CO}_2 + \text{HS}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	(V)	$\Delta G^\circ(\text{W}) = -25 \text{ kcal/mol}$
$2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	(VI)	$\Delta G^\circ(\text{W}) = -22 \text{ kcal/mol}$

A alimentação permanente de chorume em um aquífero, por vários meses ou anos, conduzirá ao desenvolvimento de uma zona de produção de metano, perto dos resíduos. Esta fase, denominada de metanogênese, utiliza a matéria orgânica facilmente degradada como os ácidos graxos. Se todas as condições químicas e biológicas são reunidas, as zonas

de sulfato-redução, redução do manganês, do ferro e dos nitratos, existirão mais a jusante (Fig. 1).

Em Vejen (Dinamarca), Christensen *et al.* (1994) observaram que, após a ocorrência da diluição, a degradação da matéria orgânica (não volátil) efetua-se rapidamente nos primeiros 100 m da pluma de poluição. Ao término de 300 m, o

carbono orgânico dissolvido, contido na pluma, retorna aos valores normais (Fig. 2). Esta degradação também continua nas zonas de oxirredução. Assim, Lyngkilde & Christensen (1992) mostram que uma parte desta degradação acontece em zona de metanogênese na fase sulfato-redutora, mas a maior parte da degradação acontece no local onde as condições são

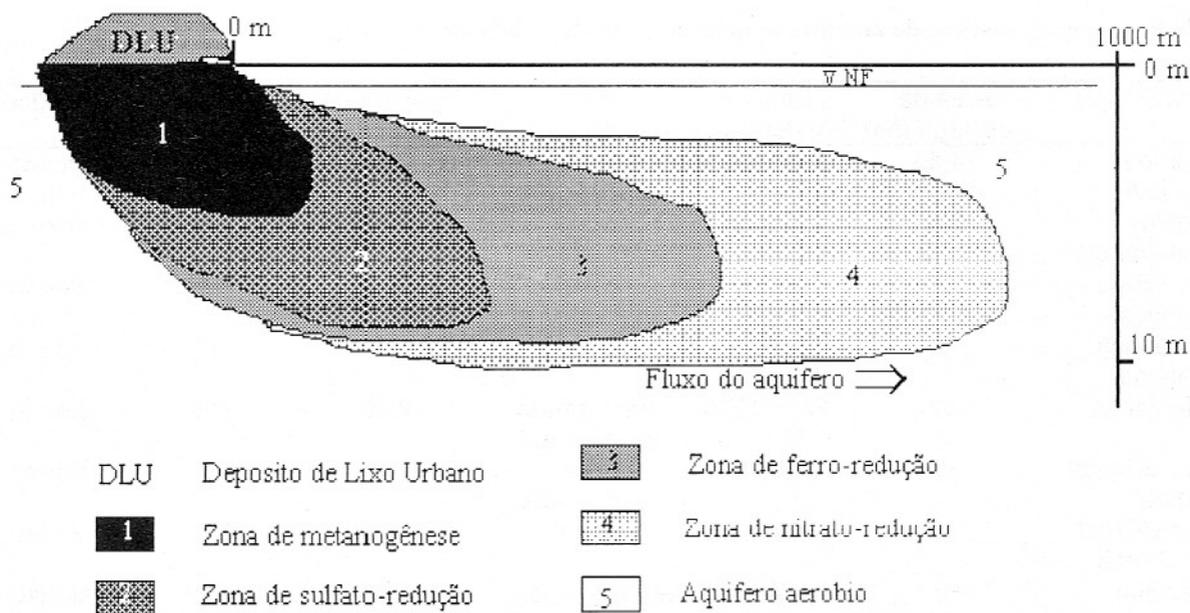


Figura 1 - Desenvolvimento das zonas de redox. NF: nível freático.

ferro-redutoras. Desta forma, é possível afirmar-se que a matéria orgânica é degradada nos primeiros 100 m da pluma de poluição.

Os chorumes dos DLU são tipicamente fortes redutores, contendo altas concentrações de matéria orgânica e, conseqüentemente, grande capacidade para doar elétrons durante as reações de redox.

A capacidade de oxidação de um aquífero (COX), incluindo água e sólidos, pode ser calculada a partir do que preconiza Barcelona & Holm (1991), pela fórmula:

$$COX = 4[O_2] + 5[NO_3^-] + [Fe(III)_d] + 2[Mn(IV)_d] + 8[SO_4^{2-}] + 4[CH_2O_d]$$

d = disponível

A extensão de zonas de redução do ferro e do manganês é função da diluição do chorume, do seu poder redutor, da disponibilidade de óxidos e das concentrações do sulfato, nitrato e oxigênio do meio. A Tabe-

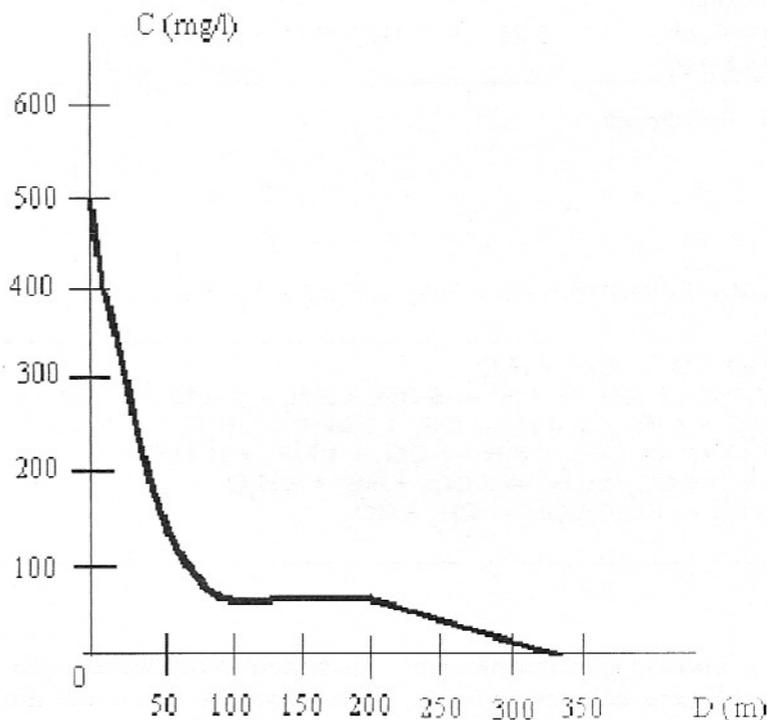


Figura 2 - Variação da concentração de carbono (C), na matéria orgânica não volátil, em função da distância (D), em uma pluma de poluição em Vejen (Dinamarca), registrada por Lyngkilde & Christensen (1992).

la 2 apresenta uma lista de óxidos de ferro e manganês existentes em um aquífero, em zona aeróbia.

Quando a quantidade de óxidos é baixa ou quando a cinética de redução do ferro e do manganês é lenta, as zonas metano-

gênica e sulfato-redutora têm uma grande extensão. Entretanto, a abundância destes óxidos e grandes velocidades de redução comprometem o desenvolvimento das zonas de metanogênese e sulfato-redutora.

A identificação das zonas de redox pode ser feita utilizando-se três fontes de informações:

- A composição da água subterrânea, em elementos sensíveis à oxirredução, tal como o carbono, o enxofre, o ferro, o manganês, o nitrogênio e o oxigênio;
- A composição do sedimento, que é modificada de acordo com as reações supracitadas;
- A composição microbiológica, refletindo a oxirredução

do aquífero.

A maioria das informações concernentes às zonas de redox é obtida exclusivamente de amostras de águas subterrâneas. Assim, segundo Christensen *et al.* (1994), alguns mecanismos essenciais são negligenciados, como:

- A precipitação de FeS, FeS₂ ou FeCO₃, diminuindo o teor de ferro ou de sulfeto na água;
- A precipitação de MnCO₃, diminuindo os teores de Mn na água;
- A diluição do metano dentro da pluma, em zonas pouco produtivas;
- A fixação do ferro, contido em solução, pelos sedimentos po-

bres nesse elemento, através da troca de íons;

- O transporte de íons de Mn²⁺ e Fe²⁺, que pode intervir nas zonas não redutoras, através dos mecanismos de oxidação, precipitação ou na troca lenta de íons.

Em menor escala, as variações locais das condições de redox não facilitam a delimitação de diferentes zonas, sendo de difícil observação na amostragem de rotina.

Pesquisas, em diversos lugares, mostram que essas zonas descritas não estão sistematicamente presentes em todas as plumas de poluição (Tabela 3). A existência e a distribuição dessas zonas de redox são determinadas pelas condições locais.

Em Vejen (Dinamarca), Lyngkilde & Christensen (1992) desenvolveram um esquema para caracterizar as zonas de domínio das condições de redox, através da composição das águas subterrâneas (Tabela 4).

Os elementos principais

Os elementos principais, nos aquíferos contaminados pelos chorumes, apresentam concen-

Tabela 2 - Oxi-hidróxidos de ferro e manganês presentes em um aquífero, em zona aeróbia (Schwertman & Cornell, 1991).

Nome	Fórmula
ferrihidrita	Fe(OH) ₃
lepidocrosita	γ-FeOOH
maghemita	γ-Fe ₂ O ₃
magnetita	Fe ₃ O ₄
hematita	α-Fe ₂ O ₃
goethita	α-FeOOH
pirolusita	MnO ₂

Tabela 3 - Divisão por zonas de algumas plumas de poluição, em Barbosa (1999) e as referências nele citadas.

Local	Localização	Zona de metanogênese	Zona sulfato redutora	Zona Fe/Mn redutora	Zona nitrato redutora	Zona aeróbica
Vejen	Dinamarca	+	+/-	+	+	+
Borden	Canadá	NE	+	+	(+)	(+)
Nort Bay	Canadá	+	?	?	NE	NE
KL	Estados Unidos	+	+	(+)	NE	NE
Islip	Estados Unidos	NE	-	(+)	?	NE
Babylon	Estados Unidos	NE	+	(+)	+	NE
Army Creek	Estados Unidos	+	-	(+)	?	?
Kohl Springs	Estados Unidos	+	+	(+)	NE	NE

NE: não estimada

? : dados insuficientes

(+): provável, mas sem avaliação

trações elevadas (vários miligramas por litro). Os mais comuns são os cátions de cálcio (Ca^{2+}), de magnésio (Mg^{2+}), de potássio (K^+), de sódio (Na^+), de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}), de manganês (Mn^{2+}) e de amônio, e os ânions de cloro (Cl^-), de hidrogenocarbonatos (HCO_3^-) e de sulfatos (SO_4^{2-}). Geralmente, esses íons não constituem um problema real, mas alguns são importantes no controle da seqüência redox e na atenuação dos metais pesados. Normalmente, os elementos maiores são atenuados pelos processos de redox, pelos mecanismos de troca de íons e pela precipitação.

Localmente, a atenuação, em fortes concentrações de elementos maiores, é minimizada pelos fenômenos de complexação, que aumentam a solubilidade e a mobilidade desses elementos ou com a dissolução, pelo chorume, das espécies sólidas do aquífero, aumentando suas concentrações (Tabela 5).

Os ânions

A pluma de poluição tem, freqüentemente, uma alcali-

nidade superior à do aquífero, com pH próximo da neutralidade (em fase de estabilização). Ela apresenta pressões parciais elevadas em dióxido de carbono e fortes concentrações em hidrogenocarbonatos, geradas por fenômenos de decomposição e dissolução.

Se o pH das águas subterrâneas é ácido, o forte poder tampão do chorume, devido a sua alcalinidade, imporá um pH superior, notavelmente no centro da pluma. Se o aquífero possui um pH próximo da neutralidade e se ele contém minerais carbonatados, estes últimos serão postos em solução em contato com o CO_2 , provocando uma subida do pH, da concentração em cálcio e, possivelmente, em magnésio. Para Waldron *et al.* (1998), a pressão de CO_2 no sistema é um fator determinante na solubilização e mobilização dos elementos químicos presentes.

Os hidrogenocarbonatos (HCO_3^-) são os principais responsáveis pela alcalinidade da pluma de poluição. Estes íons são, também, muito importantes, porque formam complexos

com o cálcio, o magnésio, o sódio, o ferro, o manganês e os metais pesados (chumbo, zinco, cádmio, cobre...). Eles precipitam sob a forma de carbonato de cálcio, de magnésio, de ferro, de manganês e de metais pesados. O progresso dessas reações depende de concentrações das diferentes espécies, do pH e do produto de solubilidade de cada espécie sólida. Outrossim, a presença de ácidos graxos deve ser observada, devido a mudanças que eles podem provocar nas medidas de alcalinidade (Baedecker & Back, 1979b).

Os sulfatos, apesar das fortes variações de um local para o outro, estão, geralmente, presentes, com baixos teores (Baedecker & Back, 1979a, Barker *et al.*, 1986). Eles seriam reduzidos em sulfetos em uma descarga na fase metanogênica ou na pluma de poluição, na zona sulfato-redutora ou metanogênica.

O sistema tampão dos sulfurados é constituído de três compostos: o íon sulfeto, o íon hidrogênio sulfeto e o íon hidrogênio sulfuroso. Em pH neutro,

Tabela 4 - Critérios de Lyngkilde & Christensen (1992) para caracterizar as zonas de redox em um DLU em Vejen (Dinamarca). Os valores estão em miligrama por litro.

Parâmetros	Zona de metanogênese	Zona sulfato redutora	Zona Fe redutora	Zona Mn redutora	Zona nitrato redutora	Zona aeróbica
Oxigênio	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	> 1,0
Nitrato-N	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	-	a
Nitrato-N	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	-	< 0,1
Amônio-N	-	-	-	-	-	< 1,0
Mn(II)	-	-	-	> 0,2	< 0,2	< 0,2
Fe(II)	-	-	> 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5
Sulfato	< 40	-	-	-	-	-
Sulfeto	-	> 0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Metano	> 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0

a = sem aplicação do critério.

o íon hidrogênio sulfeto e o hidrogênio sulfuroso são dominantes (Stumm & Morgan, 1981). Em presença de íons livres, após atingir a taxa de saturação, os sulfetos podem precipitar sob a forma de sulfetos de ferro ou metais pesados (Nicholson *et al.*, 1983).

Em certos casos, existem fortes concentrações de sulfatos (Nicholson *et al.*, 1983). Esta persistência, dentro de um ambiente redutor, é explicada por uma cinética lenta de redução, que permite aos sulfatos migrarem dentro da pluma ou, em outros casos, uma grande capacidade tampão dos sedimentos, ricos em óxidos de ferro, bloqueando a redução de sulfatos e criando uma zona ferro-redutora.

Secundariamente, uma forte metanogênese pode provocar o esgotamento dos redutores dos sulfatos, promovendo a precipitação de gesso (CaSO_4), fato já observado por Nicholson *et al.* (1983). Os sulfatos têm, também, a possibilidade de formarem complexos inorgânicos solúveis com o cálcio e o

magnésio, quando estes se apresentam em concentrações elevadas.

A lavagem dos sedimentos do aquífero pela pluma de poluição reduz os óxidos presentes nos sedimentos e provoca uma ascensão do pH. O aumento de pH promove uma diminuição do número de cargas de superfície positiva dos adsorvidos. Em consequência, considerando-se que aqueles sulfatos são fisicamente absorvidos pela superfície do material do aquífero, os sulfatos são liberados. Esse fenômeno foi observado, em laboratório, durante o avanço simulado de uma pluma de poluição (Christensen *et al.*, 1994). Por outro lado, as observações de Vermeer *et al.* (1998), em laboratório, mostram que a adsorção do ácido húmico pelas partículas de minerais é um problema específico, que envolve interações eletrostáticas, variações e relações entre pH e concentrações de sais.

O comportamento do nitrato é merecedor de um destaque especial, mesmo que seus teo-

res não tenham como fonte o DLU, devido a sua alta capacidade de poluir. O nitrato é estável na presença de oxigênio, negativamente carregado e não é retido pelos colóides argilosos ou orgânicos do solo. Ele é dissolvido nas águas de infiltração, sendo facilmente integrado ao aquífero (Mariotti, 1998). O íon nitrato, fabricado pela matéria orgânica, pode ser retransformado em matéria orgânica (reorganização). Ele pode ser consumido pela biomassa dos solos, bactérias ou cogumelos e contribuir, via microorganismos, na síntese da matéria orgânica do solo, depois do húmus.

Os cátions

O material do aquífero possui uma fraca capacidade de troca de cátions (CTC) comparada àquela dos solos da superfície, principalmente se eles contêm grande quantidade de argila e matéria orgânica (Christensen *et al.*, 1994). Porém, a capacidade de troca do aquífero não é desprezível. Cál-

Tabela 5 - Processos que afetam o comportamento dos elementos maiores em uma pluma de poluição (Nicholson *et al.*, 1983).

Processos	Ânions						Cátions			
	Cl^-	$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	NH_4^+	Fe^{3+}	Mn^{2+}
diluição	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Complexação ^b	- ^c	+	+	+	+	(+) ^d	(+) ^d	-	+	+
redox	-	-	+	-	-	-	-	(+) ^e	+	+
troca de íon	-	-	(+) ^f	+	+	+	+	+	+	+
Precipitação / dissolução	-	+	+	+	+	-	-	-	+	+

a = Fe para Fe^{2+} ou Fe^{3+} , Mn para Mn^{2+} ou Mn^{4+} ;

b = a complexação não é um processo de atenuação, quando contribui para o aumento da mobilidade e da solubilidade;

c = os cloretos formam numerosos complexos dissolvidos com os metais pesados e com os íons de cálcio e de magnésio, porém uma pequena parte dos cloretos é complexada;

d = os complexos com os íons de sódio e de potássio são poucos frequentes, mas podem existir em uma pluma de poluição

e = o íon amônio pode ser oxidado sob condições aeróbias;

f = a troca de ânions não é significativa.

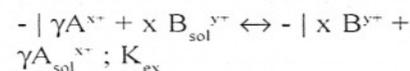
culos efetuados em Borden, por Nicholson *et al.*, (1983) mostram que 40% dos cátions (por volume), na parte central da pluma, estão associados aos sítios de trocas de íons.

Em solução, os cátions são atraídos, por forças coulombianas ou eletrostáticas, de encontro às partículas superficiais de cargas negativas. Se eles não formarem ligações covalentes com a superfície (complexo de esferas internas), formarão um complexo de esferas externas, com uma molécula de água separando-os da superfície. Esse vínculo fraco faz com que o íon adsorvido seja facilmente trocável por outro cátion. Essa adsorção não específica é chamada de troca de cátion (Evans, 1989).

Para um pH fixo, a capacidade de troca de cátion (q^+) é função da carga intrínseca (s_{int}) e da superfície específica (S) da partícula:

$$(q^+) = S (\sigma_{int}) / F$$

A troca de um íon A^{x+} metálico por outro cátion B^{y+} , para uma superfície de troca determinada, é descrita pela seguinte equação:



E, o equilíbrio:

$$K_{ex} = (B^{y+})^x (A_{sol}^{x+})^y / (A^{x+})^y (B_{sol}^{y+})^x$$

K_{ex} : constante de troca (A) e (B): atividades dos cátions trocáveis

(A_{sol}) e (B_{sol}): atividades dos cátions em solução

- | : local de troca

F: Constante de Faraday

Nos aquíferos, os sítios de troca de cátions estão, principal-

mente, ocupados pelo cálcio e pelo magnésio. Nos solos salgados, o sódio domina.

Com a introdução do chorume, possuidor de uma força iônica importante e uma composição catiônica diversificada, vai haver troca de íons até que o equilíbrio seja estabelecido. Os cátions deslocados são repostos em solução, promovendo um aumento de concentração e o avanço da pluma de poluição (Nicholson *et al.*, 1983).

O potássio tem uma grande afinidade para ocupar os sítios de troca iônica, prolongando-se na pluma de poluição (Nicholson *et al.*, 1983). A sua absorção pela illita ou pela vermiculita será um mecanismo de atenuação suplementar.

O amônio passa pelos mesmos mecanismos do potássio. A sua dissociação em amoníaco não é freqüente, devido às condições que reinam em um aquífero. O amônio poderá ser oxidado se estiver em uma zona aeróbia da pluma, promovendo uma subida da concentração em nitrato. Nenhuma observação em campo confirma essa última hipótese, porque, freqüentemente, os compostos orgânicos movem-se mais depressa e utilizam o oxigênio disponível.

O sódio participa muito pouco dos processos de troca iônica. Desta forma, ele tem uma dispersão rápida e com poucos obstáculos.

Um pouco da atenuação dos íons de potássio e de sódio depende dos íons de cálcio (Nicholson *et al.*, 1983). Apesar da grande afinidade do cálcio com os sítios de troca catiônica, ele é repostado em solução e segue com a pluma, a qual vai formando um rastro cada vez mais concentrado em cálcio, passando pelos fenômenos de dissolução/precipitação,

de calcitas e dolomitas, podendo ser complexado sob a forma de $CaHCO_3^+$, por exemplo. O magnésio segue, aproximadamente, o caminho do cálcio, ficando-se menos.

O Ferro e o Manganês

Nos chorumes, o ferro e o manganês são submetidos, normalmente, às reações de redox. As concentrações de diferentes espécies de ferro e de manganês são determinadas por outros processos, envolvendo a taxa de diluição, a dissolução por componentes abióticos dos minerais presentes dentro do sedimento, a troca de íon, a precipitação e a complexação pela matéria orgânica.

No aquífero, em zona aeróbia, o ferro e o manganês estão presentes nas argilas e sob a forma de óxidos e hidróxidos nos sedimentos. As espécies dissolvidas desses elementos são observadas em concentrações muito baixas.

Os chorumes das descargas contêm, normalmente, quantidades elevadas de ferro (100 mg/l, em média). Esses dados foram observados próximos a uma descarga por Barker *et al.* (1986), Nicholson *et al.* (1983), e Baedecker & Back (1979a). As concentrações mais elevadas foram observadas durante a fase ácida. Por outro lado, a especiação do ferro é raramente determinada na literatura que trata dos chorumes.

Em Borden, no Canadá (Nicholson *et al.*, 1983), em Vejen, na Dinamarca (Lyngkilde & Christensen, 1992) e em Army Creek, nos EUA (Baedecker & Back, 1979) foram observadas concentrações elevadas de ferro e manganês, associadas aos sedimentos. Os processos de redox e a dissolução dos óxidos pelos

componentes abióticos, como o acetato, o oxalato e os aromáticos, promovem um aumento na concentração de ferro e manganês. Esta dissolução acontece debaixo da descarga e próxima a seu ambiente. Mais distante, a jusante do local, aparecem as bactérias ferro-redutoras. A importância da redução dos óxidos e hidróxidos varia de acordo com a natureza dos minerais.

A precipitação de ferro e de manganês dentro da pluma de poluição é muito difícil de ser observada. Cálculos de saturação mostram que a precipitação seria muito localizada. Assim, em zona reduzida e em presença de sulfetos, uma supersaturação de FeS foi posta em evidência por Nicholson *et al.* (1983). A precipitação de FeS e MnS seria um mecanismo de atenuação dominante para descargas que rejeitam o ferro e o manganês.

Uma supersaturação nas zonas ferro-redutoras, provocando a precipitação de siderita (FeCO₃) dentro de uma pluma, foi demonstrada por Barker *et al.* (1986) e por Nicholson *et al.* (1983). Mas se o ferro dissolvido migrar na direção de zonas oxidadas, a precipitação de ferrihidrita pode acontecer. Es-

tas reações de precipitação de ferro (III) mostram que ela pode ser originada do próprio ferro (III), que atravessa a zona ferro-redutora.

O comportamento do ferro (II) e do manganês (II) frente às reações de troca de íon seria semelhante ao do cálcio (valências idênticas e raios iônicos comparáveis). A maioria dos trabalhos consultados mostraram que, para água doce, os sedimentos de fundo possuíam, nos sítios de trocas de íons, adaptação para a passagem do ferro e do manganês. Então, supõe-se que uma parte não negligenciável do ferro é mantido nos sítios de trocas de íons, dentro das partes anaeróbias da pluma de poluição. Nenhuma observação de campo, na literatura consultada, mostra tendência para provar esta hipótese.

Barker *et al.* (1986) mostraram que existe a complexação de ligantes orgânicos com o ferro e com o manganês. As experiências de laboratório em colunas, feitas por Kjeldsen *et al.* (1990), chegaram ao mesmo resultado. Os cálculos parecem indicar que os fenômenos de precipitações diminuem o impacto da complexação.

Alguns autores mostram que, em condições aeróbias, a

complexação organometálica do ferro (Fe²⁺) retarda sua oxidação e precipitação, facilitando sua migração dentro das zonas ferro-redutoras da pluma. Essa grande capacidade de complexação da pluma de poluição permite alcançar a supersaturação, sem que qualquer precipitação ocorra.

Os metais pesados

Os metais pesados, contidos em fracas quantidades na pluma de poluição, são atenuados pelos processos de sorção e de precipitação (Ehrig, 1983; Arneht *et al.*, 1989 e Richard & Bourg, 1991). A Tabela 6 apresenta os vários mecanismos que intervêm na atenuação destes metais.

Os mecanismos de atenuação dependem muito do tipo de solo percolado, principalmente dos teores em matéria orgânica e do substrato geológico, fonte de cátions e de ânions. Para Christensen *et al.* (1994) e Nicholson *et al.* (1983), a complexação não é um mecanismo de atenuação, quando contribui para o aumento da solubilidade e da mobilidade.

As concentrações em metais pesados dos chorumes representam a quantidade total de

Tabela 6 - Mecanismos que intervêm na atenuação dos metais pesados; dados sintetizados de Ehrig (1983), Arneht *et al.* (1989) e Richard & Bourg (1991).

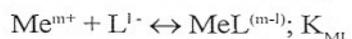
Mecanismos	Cádmio	Cromo	Cobre	Chumbo	Níquel	Zinco
diluição	+	+	+	+	+	+
complexação	+	+	+	+	+	+
redox	-	-	-	-	-	-
sorção	+	+	+	+	+	+
precipitações:						
⇒sulfetos	+	-	+	+	+	+
⇒carbonatos	+	-	-	+	-	+
⇒outros	+	+	+	+	-	-

* presença do mecanismo

metais dissolvidos. Porém, a preponderância de um ou de vários mecanismos de atenuação depende da forma físico-química individual de cada elemento, ou seja, de sua especificação (Florence, 1982). As diferentes especificações podem ser calculadas por modelizações termodinâmicas.

A complexação

A complexação de um metal pode ser estimada pelas equações seguintes (Evans, 1989):



$$K_{\text{ML}} = \{ \text{MeL}^{(m-l)} \} / \{ \text{Me}^{m+} \} \{ \text{L}^{l-} \}$$

Me^{m+} = íon metálico

L^{l-} = ligantes

K_{ML} = constante de formação do complexo

Na maioria dos casos, a concentração em ligantes é superior àquela de metais. Desta forma, a fração complexada é independente da concentração metálica.

Os cálculos realizados em quatro tipos de chorumes mostraram que 38% do cádmio são complexados de forma orgânica e 32% de forma inorgânica, enquanto 36% do zinco e 68% do níquel formam, exclusivamente, complexos orgânicos.

Christensen & Lun (1989) estudaram a especificação do cádmio em um chorume e observaram que o íon livre de Cd^{2+} representa apenas uma baixa porcentagem. Outrossim, a maior parte da fração complexada é composta de materiais sujeitos a mudanças, sendo 10% em forma de complexos estáveis.

O comportamento dos metais é complexo e diferente para cada espécie, dificultando a compreensão dos mecanismos de atenuação. Pesquisas neste

campo, principalmente aquelas associadas à estabilidade, ao transporte e à caracterização do complexo dentro da pluma, são necessárias. Assim, no estágio dos estudos atuais, só é possível afirmar que os complexos metálicos influenciam na atenuação dos metais pesados.

A sorção

Sorção é um termo geral que inclui processos (físico, químico ou físico-químico) tais como absorção, que é assimilação de uma substância por outra, e de adsorção, que é um fenômeno, exclusivamente, de superfície. Este último pode englobar a complexação, a precipitação e a troca de íon. Normalmente, os cátions metálicos divalentes têm uma forte afinidade por sítios carregados negativamente, presentes nas argilas, matéria orgânica, nos óxidos de ferro, de manganês, de alumínio e de silício, e sobre a calcita.

A distribuição entre as espécies dissolvidas e esses complexos são avaliadas graças ao coeficiente de distribuição K_d :

$$K_d = S/C$$

K_d = coeficiente de distribuição
S = concentração do composto sorvido sobre os sedimentos
C = concentração do composto em solução.

Os valores de K_d obtidos por Christensen *et al.* (1994) em um chorume, para íons divalentes, apresentaram valores de 10 a 100 vezes mais baixos do que os esperados, devido aos fenômenos de complexação, de competição de íons e de forças iônicas.

A precipitação

A solubilidade dos metais pesados como o cádmio, o co-

bre, o chumbo, o níquel e o zinco pode ser determinada pela constante de solubilidade dos sulfetos ou dos carbonatos. Os fosfatos e os hidróxidos podem, também, limitar a solubilidade destes metais (Christensen *et al.*, 1994). É muito difícil a identificação de cada um destes precipitados, devido às formas complexas presentes no chorume. Mas, geralmente, os sulfetos e os carbonatos têm uma grande importância.

As reações de precipitação desenvolvem-se lentamente. A previsão dos equilíbrios é muito difícil por causa das complexações, supersaturações e da falta de conhecimento, exata, dos produtos de solubilidade. Porém, na zona sulfato-redutora, pode-se afirmar que os metais estão em baixas concentrações e que uma quantidade muito pequena de sulfetos é suficiente para precipitar todos os metais pesados (a exceção do cromo). Fora das zonas sulfato-redutoras a solubilidade dos metais pesados é controlada pelos carbonatos e pela matéria orgânica.

Dados da literatura consultada mostram que, nas zonas contaminadas, a capacidade de complexação da matéria orgânica presente passa, em muito, as concentrações de metais. Desta forma, apesar dos fracos aportes em metais observados, pode-se considerar que os mecanismos de sorção e de precipitação seguem, possivelmente, as regras básicas de atenuação destes metais. Nesses locais, foram também observados alguns ambientes sulfato-redutores, dando margem para estimar que a precipitação dos sulfetos seria responsável pela atenuação e que, na ausência de precipitação de sulfetos, interviria a sorção.

Dentro da pluma de poluição, a forte atenuação de me-

tais pesados parece restringir a sua presença às partes mais concentradas e próximas às descargas dos resíduos.

Trabalhos de sínteses, bem sucedidos, têm sido realizados em laboratórios, visando à remoção de certos metais pesados como Pb(II), Ni(II) e Cd(II), através de ligantes orgânicos, associados a hidróxidos de Fe(III)/Cr(III), a exemplo dos resultados obtidos por Namasivayam & Ranganathan (1998).

Os Microorganismos

O número de microorganismos contidos no chorume é relativamente elevado, sendo as bactérias as espécies dominantes (Christensen *et al.*, 1994).

A entrada do chorume em um aquífero oligotrófico muda, drasticamente, as populações de microorganismos. Porém, nenhum efeito inibidor mais forte é colocado em evidência. Só algumas espécies são afetadas (Ghiorse & Wilson, 1988).

Em um aquífero poluído, a maioria das bactérias está associada à superfície de um sólido (96% a 100%), fixadas à superfície dos sedimentos (Harvey & Barber, 1992). Porém, o número delas é muito pequeno, de forma que se pode dizer que formam uma bio-película (Baveye *et al.*, 1992). O poder patogênico dessas populações bacterianas parece pouco importante.

Segundo Christensen *et al.* (1994), as experiências de laboratório e as observações de campo permitem afirmar que a atividade bacteriana tem uma importância determinante nos processos, conduzindo a seqüência de redox do sistema. Alguns destes fenômenos desenvolvem-se simultaneamente dentro de uma mesma zona.

Na metanogênese, por exemplo, observa-se, notavelmente, o caso da denitrificação aeróbia e a redução de sulfatos. Esta degradação microbiológica está condicionada à disponibilidade de aceitação de elétrons e à fonte de carbono.

Assim, uma forte concentração em carbono orgânico dissolvido é característica de um aquífero poluído por chorume de DLU. Este carbono orgânico dissolvido influencia, também, o comportamento de outros contaminantes, como os metais pesados e os compostos orgânicos.

Outros Traçadores

Mirecki & Parks (1994), em Memphis (Tennessee, EUA), utilizaram o bário, o boro e o estrôncio como traçadores para caracterizar a pluma de poluição de uma descarga de resíduo sólido. A escolha foi fundamentada pela forte concentração desses elementos no chorume comparada às concentrações do fundo geoquímico local, objetivando caracterizar e delimitar a pluma de poluição. Outras combinações também foram feitas, utilizando-se modelos geoquímicos como, por exemplo, a diferença de condutividade, considerando-se que a precipitação do bário, do boro ou do estrôncio é mínima dentro desse ambiente físico-químico.

A percentagem de água natural nas amostras da pluma de poluição pode ser determinada pelo modelo PHREEQE (Parkust *et al.*, 1980). A experiência consiste em misturar, em diferentes proporções, água natural (a montante da descarga) com águas que provêm da pluma de poluição. Assim, segundo Mirecki & Parks (1994), as curvas de diluição podem ser traçadas para o bário, o boro, o

cloro e o estrôncio, observando-se nelas as variações para os elementos estudados e suas distribuições, conservativas ou não.

As proporções de mistura obtidas vão de 5% a 7% do chorume, com o bário, e de 10% a 37%, com o estrôncio. O exame dos índices de saturação mostram que a barita (BaSO_4) pode precipitar, quando as amostras representam 25% da concentração do chorume. Entretanto, nenhuma precipitação de celestita (SrSO_4) ou de estroncianita (SrCO_3) ou sais de cloro poderiam acontecer.

A modelização das condições de redox leva em conta o comportamento dos sulfatos na pluma de poluição e das interações do bário, do estrôncio, do cloro e do boro com o material do aquífero, mostrando que estes elementos têm um comportamento conservativo.

Por exemplo, se o cloro e o boro tiverem concentrações que variem muito dentro da pluma, eles não podem ser considerados como traçadores. Por outro lado, pode-se utilizar, por vezes, traçadores como o bário e o estrôncio, por sua regularidade dentro da pluma, apesar da ocorrência de possíveis precipitações de barita.

A Influência da Geologia

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura registra experiências de laboratórios ou foram realizados em análises sobre a parte líquida da pluma de poluição. Outros carecem de estudos detalhados sobre o efeito da pluma de poluição sobre a geologia preexistente e vice-versa. Entretanto, a influência da geologia é importante com relação à característica geoquímica do material percolado e na atenuação dos poluentes (Heron *et al.*, 1997;

Christensen *et al.*, 1994). Nicholson *et al.* (1983) salientam a importância da capacidade de troca de cátions (CTC) entre o chorume e os solos e sedimentos, enquanto Heron *et al.* (1984) mostram a influência dos óxidos de ferro e de manganês na atividade microbiana de poluentes orgânicos e inorgânicos. Christensen *et al.* (1994) e Bjerg *et al.* (1995) analisam a interferência da geologia sobre as reações de redox.

Quando os resíduos são colocados em um DLU situado sobre um terreno impermeável, de substrato argiloso, há produção de chorume, que se concentra na base do depósito (Fig. 3a). Neste caso, o DLU deve ter uma gestão ativa dos fluxos através de coletores.

Para os DLU de resíduos "estáveis" (Fig. 3b), supõe-se notadamente que o meio natural seja capaz de atenuar o fluxo de poluição emitido por esses resíduos, de forma suficiente para que esse fluxo não provoque danos ao meio ambiente. Alguns fatores podem atenuar os elementos presentes na pluma de poluição, como a ausência de aquíferos sob os resíduos e uma forte presença em óxidos de ferro no solo, a exemplo dos solos ferralíticos tropicais.

A pluma de poluição dos DLU sem gestão do fluxo pode atingir o lençol freático, sendo diluída e direcionada. Neste caso, além daqueles fatores físico-químicos já mencionados em itens anteriores, a irregularidade do substrato rochoso pode influenciar, segundo Heron *et al.* (1997), na dispersão da pluma (Fig. 3c).

A mineralogia e a diversificação granulométrica são características do material percolado, que podem influenciar na sorção dos elementos (Fig. 3d). A caulinita, por exemplo, tem

uma boa influência sobre a sorção de metais, permitindo um aumento de sorção dos ligantes, devido a um decréscimo de carga negativa sobre a superfície da argila (Majone *et al.*, 1998).

Um conhecimento detalhado do aquífero, tanto do movimento quanto da composição química, é indispensável para a integração dos seus dados com os da pluma de poluição (Kjeldsen *et al.*, 1998a). Outrossim, a pluma pode ser direcionada pelas irregularidades do substrato rochoso e/ou pela oscilação do nível freático (NF), dependendo, também, das intensidades das precipitações pluviométricas (Kjeldsen *et al.*, 1998b).

Nos períodos de maior precipitação pluviométrica, o nível freático está alto e a direção do fluxo freático é mais uniforme (Fig. 3e). Nos períodos mais secos, o nível freático é rebaixado e a velocidade do fluxo diminui, fazendo com que a influência da irregularidade do substrato rochoso seja mais forte e determine as mudanças na direção do fluxo (Fig. 3f).

CONCLUSÃO

As propriedades físico-químicas do chorume evoluem e as das águas são modificadas, desde o início do percurso do mesmo no aquífero. Assim, uma seqüência de redox é posta em evidência dentro de todas as plumas de poluição, promovendo um desaparecimento progressivo do caráter redutor do chorume e conduzindo o afluente para as condições redox regionais. Na proximidade do DLU, desenvolve-se uma zona metanogênica, evoluindo para condições oxidantes nos bordos da pluma. Os parâmetros bio-

físico-químicos locais determinam a presença e o número de zonas que se formarão. Estas zonas e suas evoluções dependem da ação das bactérias. Outrossim, as reações de redox condicionam, em grande parte, a atenuação de componentes do chorume.

A pluma de poluição é, geralmente, delimitada graças aos íons cloretos. Estes traçadores, de grande solubilidade e considerados conservativos, mostram uma expansão lateral que não passa da largura da descarga e dispersões longitudinais, geralmente inferiores a 1000 m. Outrossim, a extensão da pluma de poluição é determinada pelas características hidráulicas do aquífero, pela idade do DLU, pela densidade do chorume e pela dispersão.

Os ânions têm capacidade para formar complexos e aumentam a mobilidade e a solubilidade de cátions e metais pesados. Os ânions intervêm nos fenômenos de dissolução/precipitação pela formação de carbonatos, modificando, por vezes, o pH.

A atenuação dos cátions e dos ânions pode efetuar-se por processos variados e interdependentes, a exemplo da oxirredução, complexação e dissolução/precipitação. Apesar das grandes variações físico-químicas de um local para outro, parece que os íons de amônio e potássio são os mais retardados. O íon de cálcio e o íon de sódio propagam-se a maiores distâncias, a jusante.

A atenuação do ferro e do manganês acontece através de suas precipitações sob a forma de sulfetos e carbonatos, por troca iônica, através da oxidação e por diluição. Porém, a complexação do ferro e do manganês pela matéria orgânica pode provocar uma supersaturação frente aos carbonatos e

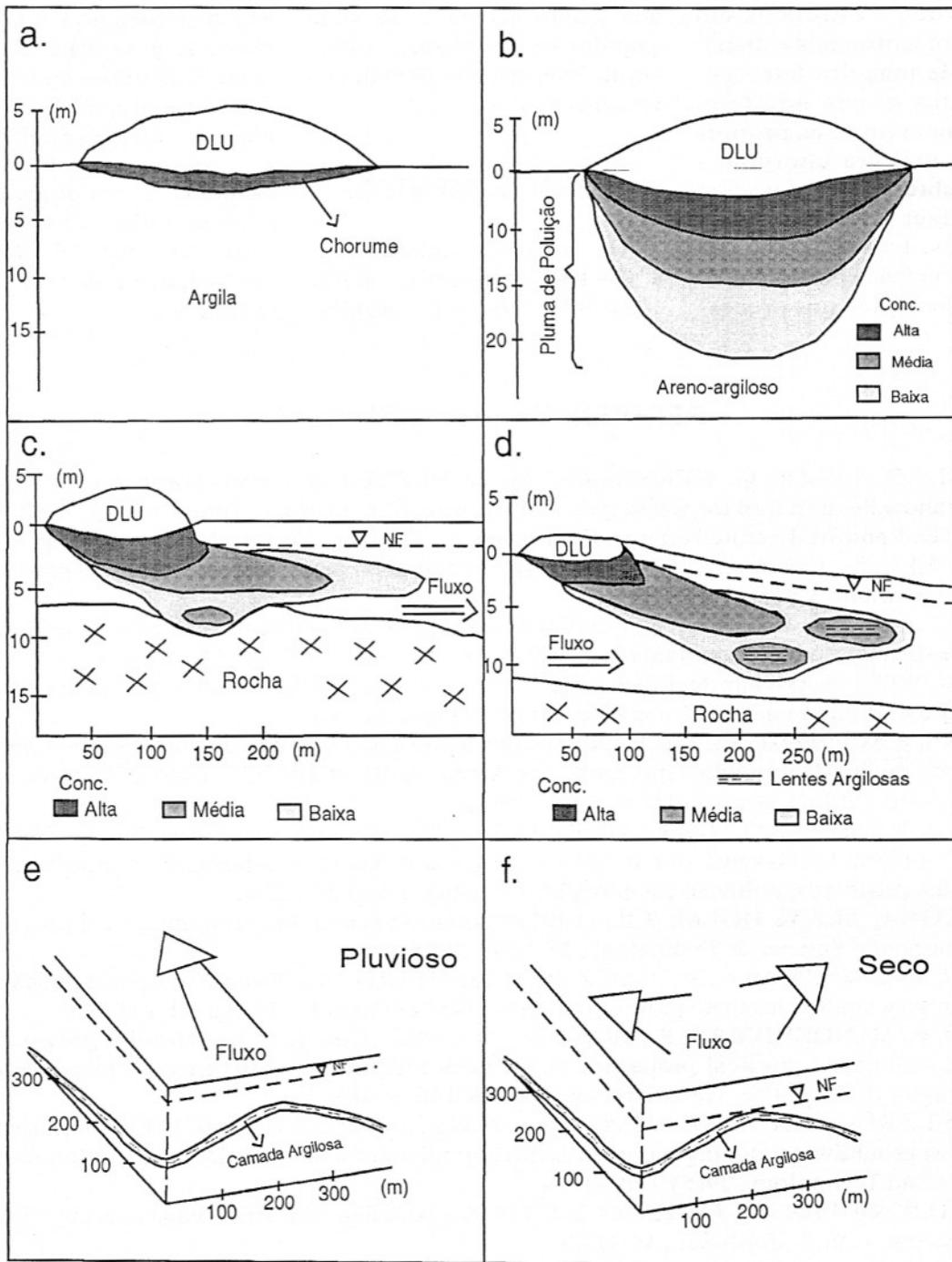


Figura 3 - a) Depósito de Lixo Urbano (DLU) sobre material impermeável; b) DLU sobre material permeável, formando a pluma de poluição (PP); c) DLU com PP orientada e diluída pelo aquífero; d) idem c com heterogeneidade na concentração; e) orientação do fluxo do aquífero com nível freático (NF) alto e f) mudança na direção de fluxo por heterogeneidade do substrato e rebaixamento do NF.

aumentar suas concentrações.

O comportamento dos metais pesados, com baixas concentrações dentro da pluma de polui-

ção, é determinado pelos processos de sorção, de complexação e, provavelmente, pela precipitação. A zona sulfato-redutora pa-

rece representar o papel principal. A presença de sulfetos reduz fortemente a solubilidade dos metais pesados.

O bário e o estrôncio, em fortes concentrações e distribuídos de maneira homogênea dentro de um aquífero, permitem estimar as proporções de mistura chorume - águas subterrâneas e podem caracterizar certos tipos de chorumes. Isto acontece devido a uma fraca participação desses elementos nos proces-

so bioquímicos e de suas grandes solubilidades, conferindo-lhes um comportamento conservativo.

Melfi (USP), ao Prof. Daniel Nahon, à equipe do Prof. Jean Y. Bottero do CEREGE (Centre Européen de Recherche et d'Enseignement de Géosciences de l'Environnement), e aos colegas Vera Cândia, Olivia Oliveira, Antonio Queiroz (IG-UFBA) e Joel Sígolo (IG-USP), pelas sugestões.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES, processo BEX 1760/97-1, ao Prof. Adolpho

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARNETH, J.D.; MILDE, G., KERNDORFF, H.; SCHLEYER, R. (1989) Waste deposit influences on groundwater as a tool for waste type and site selection for final storage quality. *In*: P. Baccini (Ed) *The Landfill. Lecture Notes in Earth Sciences*, Springer-Verlag, Berlim. **20**:399p.
- BAEDECKER, M. J. & BACK, W. (1979a) Hydrogeological processes and chemical reactions at a landfill. *Ground Water*, **17**(5):429-437.
- BAEDECKER, M. J. & BACK, W. (1979b) Modern marine sediments as a natural analog to the chemically stressed environment of a landfill. *Journal of Hydrology*, **43**:393-414.
- BAIG, T. (1997) Les lixiviats de décharge de C.E.T. de classe II: relation entre leur composition et le stade d'évolution du déchet. Rapport de stage Degrémont, 64p.
- BARBOSA, R.M. (1999) Caracterização dos Depósitos de Lixos Urbanos e seus Impactos Ambientais. Relatório de Pós-Doutorado, Université Aix-Marseille III - CEREGE, CNRS, Processo n° BEX 1760/97-1 (CAPES), Brasília-DF (*inédito*), 101p.
- BARBOSA, R.M.; OTERO, O.M.F.; ARGOLO, J.L.; QUEIROZ, A.F.S.; CÂNCIO, V.; OLIVEIRA, O.M.C. (1999) O chorume dos depósitos de lixos urbanos: composição, evolução, diluição, extensão, processos, poluição e atenuação. *Tecbahia*, **14**(1):212-226.
- BARCELONA, M.J. & HOLM, T.R. (1991) Oxidation-reduction capacities of aquifer solids. *Environmental Science & Technology*, **25**:1565-1581.
- BARKER, J.F.; TESSMANN, S.; PLOTZ, P.E.; REINHARD, M. (1986) The organic geochemistry of a sanitary landfill leachate plume. *Journal of Contaminant Hydrology*, **1**:171-189.
- BAVEYE, P.; VANDEVIVERE, P.; LOZADA, D. (1992) Comment on "Biofilm growth and the related changes in physical properties of a porous medium. I. Experimental investigation" by S.W. Taylor & P.R. Jaffe. *Water Resour. Res.*, **28**:1481-1483.
- BJERG, P.L.; RÜGGE K.; PEDERSEN, J.K.; CHRISTENSEN, T.H. (1995) Distribution of redox sensitive groundwater quality parameters downgradient of a landfill (Denmark). *Environmental Science and Technology*, **29**(5):1387-1394.
- CHAMP, D.R.; GULENS, J.; JACKSON, R.E. (1979) Oxidation-reduction sequences in groundwater flow system, *Can. J. Earth Sci.*, **16**:12-24.
- CHRISTENSEN, T.H. & LUN, X.Z. (1989) A method for determination of cadmium species in solid waste leachates. *Wat. Res.*, **23**(1):73-80.
- CHRISTENSEN, T.P.; KJELDSSEN, P.; ALBRECHTSEN, H.J.; HERON, G.; NIELSEN, P. H.; BJERG, P.L.; HOLM, P.E. (1994) Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, **24**:119-202.
- EHRIG, H.J. (1983) Quality and quantity of sanitary landfill leachate. *Waste Management & Research*, **1**:3-53.
- EVANS, L.J. (1989) Chemistry of metal retention by soils. *Environmental Science & Technology*, **23**(9):1046-1056.
- FLORENCE, T.M. (1982) The speciation of trace elements in waters. *Talanta*, **29**:345-364.
- GHIORSE, W.C. & WILSON, J.T. (1988) Microbial ecology of the terrestrial subsurface. *Adv. Appl. Microbiol.*, **33**:107-118.

- HARVEY, R. & BARBER, L.B. (1992) Associations of free-living bacteria and dissolved organic compounds in a plume of contaminated groundwater. *J. Contam. Hydrol.*, **9**:91-106.
- HERON, G.; BJERG, P.L.; GRAVESEN, P.; LUDVIGSEN, L.; CHRISTENSEN, T.H. (1997) Geology and sediment geochemistry of a landfill leachate contaminated aquifer (Grindsted, Denmark). *Journal of Contaminant Hydrology*, **32**:71-99.
- HERON, G.; CHRISTENSEN, T.H.; TJELL, J.C. (1994) Oxidation capacity of aquifer sediments. *Environmental Science & Technology*, **28**:153-158.
- KJELDSSEN, P.; ANDERSEN, I.S.; GRUNDIVIG, A.; WINTHER, P. (1998a) Characterization of an old municipal landfill (Grindsted, Denmark) as a groundwater pollution source: landfill history and leachate composition. *Waste Management & Research*, **16**:3-13.
- KJELDSSEN, P.; BJERG, P.L.; PEDERSEN, J.K.; RÜGGE, K.; CHRISTENSEN, T.H. (1998b) Characterization of an old municipal landfill (Grindsted, Denmark) as a groundwater pollution source: landfill hydrology and leachate migration. *Waste Management & Research*, **16**:14-22.
- KJELDSSEN, P.; KJOLHOLT, J.; SCHULTZ, B.; CHRISTENSEN, T.H.; TJELL, J.C. (1990) Sorption of chlorophenols and organophosphorus pesticides in the subsoil under landfills - laboratory studies. *J. Contam. Hydrol.*, **6**:165-178.
- LYNGKILDE, J. & CHRISTENSEN, T.H. (1992) Fate of organic contaminants in the redox zones of a landfill leachate pollution plume (Vejen, Denmark). *Journal of Contaminant Hydrology*, **10**:291-307.
- MAJONE, M.; PAPINI, M.P.; ROLLE, E. (1998) Influence of metal speciation in landfill leachates on kaolinite sorption. *Wat. Res.*, **32**(3):882-890.
- MARIOTTI, A. (1998) Nitrate: un polluant de longue durée. *Pour la Science*, **249**:60-65.
- MIRECKI, J.E. & PARKS, W.S. (1994) Leachate geochemistry at a municipal landfill, Memphis, Tennessee. *Groundwater*, **32**(3):142-151.
- NAMASIVAYAM, C. & RANGANATHAN, K. (1998) Effect of organic ligands on the removal of Pb(II), Ni(II) and Cd(II) by "waste" Fe(III)/Cr(III) hydroxide. *Wat. Res.*, **32**(3):969-971.
- NICHOLSON, R.V.; CHERRY, J.A.; REARDON, E.J. (1983) Migration of contaminants in groundwater at a landfill: a case study. *Journal of Hydrology*, **63**:131-176.
- PARKUST, D.L.; THORSTENSON, D.C.; PLUMMER, L.N. (1980) PHREEQE A computer program for geochemical calculations: U.S. Geological Survey Water - Resources Investigation Report, p.80-96.
- RICHARD, F.C. & BOURG, A.C.M. (1991) Aqueous geochemistry of chromium: a review. *Wat. Res.*, **25**(3):780-798.
- SCHWERTMANN, U. & CORNELL, R.M. (1991) Iron Oxides in the Laboratory, Preparation and Characterization. VCH Publishers, Weinheim, West Germany.
- STUMM, W. & MORGAN, J.J. (1981) Aquatic Chemistry, John Wiley New York.
- VERMEER, A.W.P.; RIEMSDIJK, W.H.; KOOPAL, L.K. (1998) Adsorption of humic acid to mineral particles. 1. Specific and electrostatic interactions. *Langmuir*, **14**:2810-2819.
- WALDRON, S.; FALLICK, A.; HALL, A. (1998) Comment on "Spatial distribution of microbial methane production pathways in temperate zone wetland soils: Stable carbon and hydrogen evidence" by E.R.C. Hornibrook; F.J. Longstaffe; W.S. Fyfe. *Geoch. Cosmoch. Acta*, **62**(2):369-372.