



FACULTAD DE
CIENCIAS
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID



Departamento de Geología y Geoquímica

January **2012**

Difusión de contaminantes en vertederos antiguos construidos en terrenos arcillosos



Diffusion of pollutants in old landfills built over clayey substrata

Mercedes Regadío García
PhD Thesis



FACULTAD DE
CIENCIAS
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID



Departamento de Geología y Geoquímica

Difusión de contaminantes en vertederos antiguos construidos en terrenos arcillosos

Tesis doctoral presentada a la Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, Departamento de Geología y Geoquímica para optar al grado de Doctor.

Madrid, Diciembre 2011.

Mercedes Regadío García.

Director: Dr. Jaime Cuevas Rodríguez.

Mercedes Regadío García

Difusión de contaminantes en vertederos antiguos construidos en terrenos arcillosos

Tesis doctoral, enero 2012

La tesis estará disponible en versión pdf de la página web de la biblioteca de Ciencias, de la Universidad Autónoma de Madrid: <http://biblioteca.uam.es/>

Dirección: Universidad Autónoma de Madrid
Facultad de Ciencias
Departamento de Geología y Geoquímica
C/ Fco. Tomás y Valiente 7
28049 Madrid, España

Teléfono: (+34) 91 497 48 00

Fax: (+34) 91 497 49 00

Página web: <http://www.uam.es/departamentos/ciencias/geolgeoq/>



FACULTAD DE
CIENCIAS
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID



Department of Geology and Geochemistry

Diffusion of pollutants in old landfills built over clayey substrata

A thesis submitted to Autónoma University of Madrid, Faculty of Science,
Department of Geology and Geochemistry in partial fulfilment of the requirements
for the degree of Doctor of Philosophy.

Madrid, December 2011.

Mercedes Regadío García.

Supervisor: Dr. Jaime Cuevas Rodríguez.

Mercedes Regadío García

Diffusion of pollutants in old landfills built over clayey substrata

PhD thesis, january 2012

The thesis will be available as a pdf-file from the homepage of the library of Sciences, of the Autónoma University of Madrid: <http://biblioteca.uam.es/>

Address: Autónoma University of Madrid
Faculty of Sciences
Department of Geology and Geochemistry
C/ Fco. Tomás y Valiente 7
28049 Madrid, Spain

Telephone: (+34) 91 497 48 00

Fax: (+34) 91 497 49 00

Homepage: <http://www.uam.es/departamentos/ciencias/geolgeoq/>

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Medio Ambiente, Rural y Marino (MMA: I+D+i A113/2007/3_02.6) en cooperación con Geotecnia y Cimientos S.A. (GEOCISA) y el Centro de Experimentación de Obras Públicas (CEDEX).

This work was funded by the Spanish Environmental Ministry (MMA: I+D+i A113/2007/3_02.6) in cooperation with Geotecnia y Cimientos S.A. (GEOCISA) and the Centro de Experimentación de Obras Públicas (CEDEX).

De todo corazón:

A mi madre, a mi padre y a mi hermano.

*“Waste is a tax on the whole people”
Albert W. Atwood*

*“Take care of the earth and she will take care of you”
Unknown Author*

PREFACE

This PhD thesis, entitled *Diffusion of pollutants in old landfills built over clayey substrata*, is based on research undertaken from November 2007 to September 2011 at the Department of Geology and Geochemistry, Autónoma University of Madrid (UAM). The work was done under the supervision of Professor Jaime Cuevas Rodríguez and was funded through a national research project of the Spanish Environmental Ministry.

The investigation was primarily carried out at UAM, but included collaboration from Geotecnia y Cimientos S.A. (GEOCISA) and the Centro de Experimentación de Obras Públicas (CEDEX). Additionally, one external stay at the Department of Mineralogy, in the Natural History Museum of London, under the charge of Dr. Javier Cuadros, was performed between June and September of 2010.

At the time of writing, one scientific journal paper based on this study* (Appendix X) has been accepted to publish. Future articles about the content of the thesis are going to be submitted in the next years.

In addition, the following reports, publications and conference proceedings related to the topic of the thesis, have been co-authored during the PhD-study, and some of them will also be referred to in the thesis:

PROJECT REPORTS

GEOCISA & UAM (2010). Final Project Report: “La difusión de contaminantes en las barreras de vertederos urbanos y su evolución en el tiempo”. Proyect I+D+i - A. Ref. n. 113/2007/03-02.6, Ministerio de Medioambiente, Rural y Marino, Gobierno de España:224.

SCIENTIFIC PUBLICATIONS

* Regadío, M.; Ruiz, A.I.; de Soto, I. S.; Rastrero, M. R.; Jiménez, N. S.; Gismera, M.J.; Sevilla, M.T.; da Silva, P.; Procopio, J. R.; Cuevas. J. (2012). *Pollution profiles and physicochemical parameters in old uncontrolled landfills*. Waste management, 32: 483-498. DOI:10.1016/j.wasman.2011.11.008.

Cuevas, J.; Ruiz, A.I.; de Soto, I.S.; Sevilla, M.T.; Procopio, J.R.; da Silva, P.; Gismera, M.J.; Regadío, M.; Jiménez, N. S.; Rastrero, M. R.; Leguey, S. (2011). *The performance of natural clay as a barrier to the diffusion of municipal solid waste landfill leachates*. Journal of Environmental Management. DOI: 10.1016/j.jenvman.2011.02.014.

Ruiz, A.I.; de Soto, I. S.; Jiménez, N. S.; Regadío, M; Fernández, R; Cuevas, J. (2011). *Improvement of attenuation functions of a clayey sandstone for landfill leachate containment by bentonite addition*. Science of the Total Environment. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.11.054

de Soto, S. I.; Ruiz, A.I.; Ayora, C.; García, R.; Regadío, M.; Cuevas, J. *Diffusion of a model landfill leachate through natural compacted clays containing small amounts of smectite*. Applied geochemistry, (under review).

CONFERENCE PROCEEDINGS

- Regadío, M.; Ruiz, A. I.; de Soto, I. S.; Rastrero, M. R.; Jiménez, N. S.; Gissera, M. J.; Cuevas, J. ***Attenuation and characteristics of urban landfill pollutants over clayey substrata***. VIII Iberian Geochemistry Congress, XVII Geochemistry. Sep 24-28, 2011 Quinta da Senhora de Mércules, Portugal
- Ruiz, A.I.; de Soto, I.S.; Jiménez, N. S.; Regadío, M.; Fernández, R.; Cuevas, J. ***Ammonium chloride transport through different natural clay barriers***. Trilateral Meeting on Clays Jun 6-11, 2010 Seville, Spain
- Ruiz, A.I.; Regadío, M.; de Soto, I.S.; Rastrero, M. R.; Jiménez, N. S.; Gissera, M.J.; Cuevas, J. ***Pollution profiles of old urban landfills built over clays***. VII Iberian - X National Geochemistry Congress Sep 21-23, 2009 Soria, Spain
- Ruiz, A.I.; Rastrero, M. R.; Regadío, M.; de Soto, I.S.; Jiménez, N. S.; Sevilla, M.T.; Procopio, J. R.; Gissera, M.J.; da Silva, P.; Leguey, S.; Cuevas, J. ***Pollution migration in old urban landfills emplaced upon clays***. XIV International Clay Conference Jun 14-20, 2009 Castellaneta Marina, Italy
- Cuevas, J.; Sevilla, M.T.; Procopio, J. R.; Ruiz, A.I.; da Silva, P.; Gissera, M.J.; Regadío, M.; Jiménez, N. S.; de Soto, I.S.; Rastrero, M. R.; Leguey, S. ***An integrated approach to natural and geosynthetic clay barriers performance against the diffusion of a pollution plume from municipal solid waste (MSW) landfills***. III International Meeting on Environmental Biotechnology & Engineering Sep 21-25, 2008 Palma Mallorca, Spain
- Regadío, M.; Cuevas, J.; Gissera, M.J.; Leguey, S.; Procopio, J. R.; Rastrero, M. R.; Ruiz, A.I.; Jiménez, N. S.; Sevilla, M.T.; da Silva, P.; de Soto, I.S. ***Study of the pollution in landfills built over clays***. XXVIII Meeting of the Spanish Mineralogical Society, XXI Meeting of the Spanish Clay Society Sep 15-19, 2008 Zaragoza, Spain

Mercedes Regadío García.

AGRADECIMIENTOS

Ahora, es cuando me doy cuenta, de lo difícil que es reflejar en unas líneas todo el apoyo recibido durante la realización de este trabajo y que significó tanto para mí.

La presente tesis no hubiera sido igual sin la orientación, comentarios y aclaraciones de Jaime Cuevas, los cuáles han resultado de gran utilidad. Las conversaciones y los emails que hemos intercambiado, sin duda han jugado un importante papel en el contenido final de la tesis. Debo agradecer a Jaime, su valiosa ayuda y tutela en mis primeros pasos hacia la investigación sobre la problemática de los vertederos y las aplicaciones que ofrecen las arcillas. Sus consejos prácticos y personales me han valido para afrontar las distintas etapas de este trabajo y espero que en el futuro podamos seguir trabajando en proyectos comunes.

Asimismo, quiero agradecer a Isabel de Soto su predisposición a resolver mis dudas sobre el tedioso procedimiento burocrático que envuelve la tesis. No puedo imaginar una mejor compañera de laboratorio, docencia, comidas y descansos. También he tenido mucha suerte en compartir laboratorio y despacho con Manuel Rodríguez y José Gumuzzio. Ellos, junto con Santiago Leguey, Raquel Vigil y Rosario García me han proporcionado los empujones iniciales necesarios para inspirarme. Sin olvidar los ánimos y consejos dados por Amalia Álvarez, Ana Ruiz, Almudena Ortega, Juan Limia, Raúl Fernández y Óscar Ríos, ¡muchas gracias! Igualmente, deseo dar las gracias a Gonzalo Alonso (y sus valiosas lecciones de preparación de láminas delgadas) y al resto del personal que formaron y que forman parte del departamento de Geología y Geoquímica.

Deseo destacar la colaboración del departamento de Química Analítica y Análisis Instrumental, concretamente de M. Jesús Gismera, Maite Sevilla, Pilar da Silva, Nicanor Sánchez y Jesús Rodríguez; así como el apoyo tanto técnico como humano prestado por Pedro Avellanosa, Alfredo Álvarez y Juan Manuel Rogel (GEOCISA). Gracias a Xavier Rubio i Llambí y Beatriz González por ayudarme a completar mis pesquisas acerca de los vertederos ZAVI y ZIVI. Y también mis agradecimientos a Javier Cuadros por darme la oportunidad de realizar una estancia con él y guiarme en los análisis de DRX, FTIR y CNH.


De forma especial, quisiera reconocer la labor social, ambiental y solidaria de Amigos de la Tierra, organización que conozco desde hace años. Y también agradecer a Goteo Cultura Sostenible por cuidar de mi bici, después de algún que otro incidente.

Y gracias a mis amigos de Lugo, de Monte, del Juan Luis Vives y de Ciencias Ambientales que, de una forma u otra, han influido en mis ánimos, mis decisiones, mis idas y venidas. Gracias a las más veteranas: a Laura, por su predisposición a “cafelitos” y “post-cafelitos”; a Tamara, por poder contar con ella en los planes que nadie se atreve a apuntarse; y a Stella, por las conversaciones desinhibidas. Aprecio también el tiempo dedicado por Carlos a ayudarme con el LaTeX, aunque finalmente lo utilizara en otros trabajos.

Y, por supuesto, mil gracias a mi familia, que ha hecho una labor heroica y me han acompañado de numerosas formas, de modo constante y más personal, a lo largo de mi vida. Para mí, ellos son los verdaderos protagonistas.

Gracias a todos.

Mercedes Regadío.



Calendar 2012

Z4V1: Cataluña landfill
(23 years, 3 ha)

Z6V1: Madrid landfill 1
(24 years, 20 ha)

Z6V2: Madrid landfill 2
(13 years, 36 ha)

Z1V1: Cantabria landfill
(9 years, 10 ha)

Z5V1: Andalucía landfill
(14 years, 30 ha)

ZXVXL: Leachate from ZXVX landfill

L1: leachate of deionized water

L2: methanogenic synthetic leachate

L3: acetogenic synthetic leachate

L4: methanogenic real leachate
(El Garraf landfill)

January							February						
Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su	Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
30	31					1			1	2	3	4	5
2	3	4	5	6	7	8	6	7	8	9	10	11	12
9	10	11	12	13	14	15	13	14	15	16	17	18	19
16	17	18	19	20	21	22	20	21	22	23	24	25	26
23	24	25	26	27	28	29	27	28	29				

March							April						
Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su	Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
													1
					1	2	30						
5	6	7	8	9	10	11	2	3	4	5	6	7	8
12	13	14	15	16	17	18	9	10	11	12	13	14	15
19	20	21	22	23	24	25	16	17	18	19	20	21	22
26	27	28	29	30	31		23	24	25	26	27	28	29

May							June						
Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su	Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
						1							1
7	8	9	10	11	12	13	4	5	6	7	8	9	10
14	15	16	17	18	19	20	11	12	13	14	15	16	17
21	22	23	24	25	26	27	18	19	20	21	22	23	24
28	29	30	31				25	26	27	28	29	30	

July							August						
Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su	Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
30	31					1							
2	3	4	5	6	7	8	6	7	8	9	10	11	12
9	10	11	12	13	14	15	13	14	15	16	17	18	19
16	17	18	19	20	21	22	20	21	22	23	24	25	26
23	24	25	26	27	28	29	27	28	29	30	31		

September							October						
Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su	Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
						1							
					1	2	1	2	3	4	5	6	7
3	4	5	6	7	8	9	8	9	10	11	12	13	14
10	11	12	13	14	15	16	15	16	17	18	19	20	21
17	18	19	20	21	22	23	22	23	24	25	26	27	28
24	25	26	27	28	29	30	29	30	31				

November							December						
Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su	Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
						1	31						1
5	6	7	8	9	10	11	3	4	5	6	7	8	9
12	13	14	15	16	17	18	10	11	12	13	14	15	16
19	20	21	22	23	24	25	17	18	19	20	21	22	23
26	27	28	29	30			24	25	26	27	28	29	30



ABSTRACT

An appropriate disposal of waste in landfills is a key issue for protecting, preserving and improving the environment and the human health. The most applied policy for landfilling is the *containment strategy* (complete isolation of the deposited waste by means of bottom and top liner systems and collection of gas and leachate emissions combined with everlasting aftercare monitoring). Under these conditions, the waste itself remains a source of pollution and the problem is not solved, since if something accidentally failure, the pollutants will be released. For that reason, it is now considering more and more the *attenuation strategy* (included in “the multibarrier concept” and the European legislation). This strategy considers the landfill and the underlying natural substratum (“*geological barrier*”) as a biochemical reactor in which natural processes (dilution, dispersion, biodegradation, filtration, redox, precipitation, sorption or ionic exchange reactions) take place and reduce and eliminate the contamination.

In the present thesis, the response of natural and common Spanish clayey soils to leachate solutions in the long term is investigated both: (i) under a real approach with soil samples below five actual municipal wastes (MW) landfill sites (9-24 years old and no engineered liners) and (ii) under a laboratory approach based on a four-year diffusion experiment with a natural clay compacted in four 0.5 m-height columns; each one in contact with a different leachate. More than 30 parameters were measured in the clayey samples at different depths: physicochemical parameters (electrical conductivity, EC; redox potential, Eh; pH, water soluble organic and inorganic carbon, WSOC/WSIC; ions, alkalinity...) and geological parameters (exchangeable cations, Ex_cat; cationic exchange capacity, CEC; moisture, h; specific surface area, SSA; mineralogy, microfabric, density). The important quantity of data made it necessary to perform statistical procedures in order to (i) observe correlations within the measured parameters and between them and the attenuation of leachate pollutants (principal component analysis and Varimax rotation) and (ii) to know what effects of different types of leachates on the parameters measured in the clayey materials are significant (multivariate analysis of variance, between-effects and multivariate tests).

Although leachates have been in contact with clays for long periods of time, the main soluble components of leachates were attenuated (concentration decrease 90-100%) at depths of only ≤ 1.5 m from the waste/soil contact within the clay layer. The ratio decrease per meter depth (D_m) and a diffusive flux attenuation capacity (A_c) were defined for each natural substratum to study the differences between them and to compare their performance as a barrier, under normalized conditions of leachate exposure time and quantity of waste per area.

The most suitable materials were those with $\geq 47\%$ sheet silicates, characterized by a ratio of illite / smectite between 1.8 and 5, with carbonates and high SSA and density. The observed attenuation depths and the estimated hydraulic conductivity (K) in the studied natural materials proved that the minimum depth and the maximum K of a geological barrier established by Directive 1999/31/EC (1999) are adequate for the pollution control of major

soluble species in the leachate. NH_4^+ was the most indicative parameter of the penetration of landfill leachate pollution and it was effectively retained by exchange reactions. Such ion exchange capacity is interesting for environmental remediation in contaminated sites. The important roles of water entry, sorption, biodegradation, pH buffer capacity, nature of wastes, types of clays, matrix diffusion and precipitation-dissolution equilibrium, in the retardation mechanisms have also been discussed.

Consequently, the long-term effectiveness of several geological barriers beneath MW landfills was analyzed in detail and reliable data relevant to design *natural attenuation* strategies were presented. The attenuation strategy leads to a more sustainable and more cost-effective waste management concerning (i) liners installation, (ii) drainage and gas collection systems and (iii) post-closure monitoring. Therefore, this strategy results in a more affordable technology for developing countries, where water diseases related to waste pollution kill millions of people, mostly children, per year.

KEYWORDS

Landfills, clays, depth profiles of parameters, natural attenuation.

RESUMEN

Un vertido de residuos adecuado es una cuestión clave para la protección, conservación y mejora del medio ambiente y la salud humana. La política más aplicada en vertederos es la *estrategia de contención* (completo aislamiento de los residuos depositados por medio de una barrera artificial inferior y superior y la recolección de emisiones de gases y lixiviados en combinación con una eterna vigilancia postratamiento). Bajo estas condiciones, los propios residuos siguen siendo una fuente de la contaminación y el problema no se resuelve, ya que si algo falla accidentalmente, los contaminantes se liberan. Por esta razón, se está considerando cada vez más la *estrategia de atenuación* (incluido en el “concepto multibarrera”, que defiende la legislación europea). Esta estrategia considera el propio sustrato natural subyacente ("**barrera geológica**") como un reactor bioquímico en el que los procesos naturales (dilución, dispersión, biodegradación, filtración, precipitación, rédox, adsorción o las reacciones de intercambio iónico) se encargan de reducir y eliminar la contaminación.

La presente tesis investiga la respuesta de distintas arcillas (naturales y representativas de España) frente al contacto directo con lixiviados de vertederos a largo plazo, desde dos actividades: (i) bajo un enfoque real con muestras de suelo recogidas de debajo de cinco vertederos de residuos urbanos (RU) entre 9 y 24 años de edad y sin barreras ingenieriles y (ii) bajo un enfoque de laboratorio basado en un experimento de difusión con una arcilla natural compactada en cuatro 0.5 m de altura, cada una en contacto con un lixiviado diferente (cuatro años de duración). Se tomaron muestras de estos materiales a distintas profundidades y se midieron más de 30 parámetros: parámetros físico-químicos (conductividad eléctrica, CE, Eh, pH, soluble en agua, carbono orgánico e inorgánico, WSOC / WSIC; iones, alcalinidad, ...) y parámetros geológicos (cationes intercambiables, capacidad de intercambio catiónico, CIC; humedad, h; superficie específica, SSA; mineralogía, microfábrica, densidad). La importante cantidad de datos hizo necesario llevar a cabo tratamientos estadísticos con el fin de (i) observar las correlaciones entre los parámetros medidos y la atenuación de los contaminantes de los lixiviados (análisis de componentes principales y rotación Varimax) y (ii) para saber qué efectos de los lixiviados en los diferentes parámetros medidos en los materiales arcillosos son significativos (MANOVA, pruebas entre-sujeto y pruebas múltiples).

A pesar de que los lixiviados han estado en contacto con los materiales naturales por largos períodos de tiempo, los principales componentes solubles de los lixiviados fueron atenuados (disminuyendo su concentración entre 90-100%) a una profundidad de sólo ≤ 1.5 m desde el contacto de residuos/sustrato dentro de la capa de arcilla. La razón de reducción por metro de profundidad (D_m) y una capacidad de atenuación de flujo difusivo (A_c) se definieron para cada sustrato natural y así estudiar las diferencias entre ellos y comparar sus resultados como barrera geológica, en condiciones normalizadas de tiempo de exposición a los lixiviados y la cantidad de residuos recibida por área.

Los materiales más adecuados son aquellos que tienen $\geq 47\%$ de filosilicatos, caracterizados por una proporción de illita / esmectita entre 1.8 y 5, con carbonatos y de alta densidad y SSA. Las profundidades de atenuación observadas y la conductividad hidráulica estimada (K) en los materiales naturales estudiados, demostraron que la profundidad mínima y la K máxima de una barrera geológica establecido por la Directiva 1999/31/CE (1999) son adecuados para el control de la contaminación de las principales especies solubles del lixiviado. NH_4^+ es el parámetro más indicativo de la penetración de la contaminación del vertedero de lixiviados y se retuvo con eficacia por las reacciones de intercambio. Esa capacidad de intercambio iónico es interesante para la remediación ambiental en sitios contaminados. El importante papel que tienen la entrada de agua, los procesos de sorción, la biodegradación, la capacidad tampón de pH, la naturaleza de los residuos, los tipos de arcillas, difusión en la matriz y el equilibrio de precipitación-disolución, en los mecanismos de retardo en la migración de contaminantes también se han discutido.

En general, la eficacia a largo plazo de varias barreras geológicas debajo de vertederos de RU se ha analizado en detalle y se presentan datos fiables para el diseño de estrategias de *atenuación natural*. Esta estrategia da lugar a una gestión de residuos más sostenible y más costo-efectiva en relación con (i) los revestimientos de la instalación, (ii) sistemas de drenaje y recolección de gases y (iii) el seguimiento post-clausura. Por ello, es una estrategia que conlleva una tecnología más asequible para los países en desarrollo, donde las enfermedades relacionadas con el agua contaminada por residuos matan millones de personas al año, la mayoría niños.

PALABRAS CLAVE

Vertederos, arcillas, perfiles de parámetros en profundidad, atenuación natural.

ÍNDICE

CONTENTS

ÍNDICE DE FIGURAS	TABLE OF FIGURES.....	XXVII
ÍNDICE DE TABLAS	TABLE OF TABLES.....	XXXI
ÍNDICE DE FOTOS	TABLE OF PHOTOS	XXXIII
ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS.....		XXXV
ACRONYMS AND ABBREVIATIONS.....		XXXVII
1 INTRODUCCIÓN.....		1
1.1 Objetivos de la investigación		4
1.2 Antecedentes y justificación		5
1.2.1 Magnitud, alcance y constituyentes del vertido de RU.....		5
1.2.2 Problemática y nueva gestión de los vertederos de RU.....		9
1.2.3 Contaminantes de vertederos de RU: lixiviados.....		11
1.2.4 Materiales de barrera mineral: arcillas.....		22
1.3 Marco legal		37
1.4 Estudios previos relacionados con la tesis		42
2 MATERIALES Y MÉTODOS.....		47
2.1 Materiales.....		47
2.1.1 Barrera natural bajo vertederos reales. Criterios de selección, climatología, descripción de la actividad y del medio físico.....		47
A) Z4V1		49
B) Z6V1		51
C) Z6V2		52
D) Z1V1		53
E) Z5V1		54
2.1.2 Arcilla natural Bailén (experimento de la barrera geológica añadida).....		55
2.1.3 Lixiviados (experimento de la barrera geológica añadida).....		62
2.2 Muestreo y preparación de muestras.....		64
2.2.1 Muestreo en los vertederos reales		64
2.2.2 Muestreo en el experimento de la barrera geológica añadida.....		68
2.3 Métodos analíticos		73
2.3.1 Análisis de pH, Eh, CE, metales, carbono y aniones solubles en extractos acuosos del sólido.....		74
2.3.2 Análisis de cationes solubles y alcalinidad en extractos acuosos del sólido.....		76
2.3.3 Análisis de cationes de intercambio y capacidad de intercambio catiónico del sólido		78

2.3.4	<i>Análisis de humedad, superficie específica y mineralogía del sólido</i>	79
2.3.5	<i>Láminas delgadas y densidad del sólido</i>	81
2.3.6	<i>Análisis del lixiviado y del fango superficial de la columna L4</i>	82
2.4	Tratamiento de datos estadístico	84
3	RESULTADOS	85
3.1	Estudio de la barrera natural bajo vertederos reales	85
3.1.1	<i>Composición de los lixiviados recogidos en los vertederos</i>	85
3.1.2	<i>Mineralogía y superficie específica del suelo</i>	88
3.1.3	<i>Aspectos de la microfábrica del suelo</i>	91
	A) Z4V1.....	91
	B) Z6V1.....	96
	C) Z6V2.....	100
	D) Z1V1.....	102
	E) Z5V1.....	106
3.1.4	<i>Densidad del suelo</i>	113
3.1.5	<i>Infiltración de lixiviados en casos reales: parámetros físico-químicos y perfiles de contaminación</i>	114
	A) Porcentaje de filosilicatos, SSA y CIC del suelo, por vertederos.....	115
	B) pH y Eh de extractos acuosos y humedad del suelo, por vertederos	119
	C) CE, CITS y COTS de extractos acuosos, por vertederos	126
	D) Iones solubles de extractos acuosos y cationes de intercambio del suelo, por vertederos.....	134
	E) Metales pesados (MP) e hierro (Fe) del suelo, por vertederos	148
3.1.6	<i>Análisis de componentes principales (ACP)</i>	149
3.2	Experimento de demostración sobre una barrera geológica añadida	152
3.2.1	<i>Observaciones in situ, medidas del lixiviado L4 y del fango superficial</i>	152
3.2.2	<i>Mineralogía de filosilicatos en las muestras más superficiales de la arcilla de Bailén</i>	156
3.2.3	<i>Microfábrica de la arcilla de Bailén</i>	169
3.2.4	<i>Densidad de la arcilla de Bailén</i>	170
3.2.5	<i>Infiltración de lixiviados a través de la arcilla de Bailén: parámetros físico-químicos y perfiles de contaminación</i>	171
	A) Porcentaje de filosilicatos, SSA y CIC de la arcilla de Bailén, por columnas	171
	B) pH y Eh de extractos acuosos y humedad de la arcilla de Bailén, por columnas....	172
	C) CE, CITS y COTS de extractos acuosos de la arcilla de Bailén, por columnas.....	174
	D) Iones solubles de extractos acuosos y cationes de intercambio de la arcilla de Bailén, por columnas	179
	E) Metales pesados (MP) e hierro (Fe) de la arcilla de Bailén, por columnas	185

3.2.6 <i>Diferencias en los parámetros físico-químicos de las arcillas en contacto con los distintos lixiviados y la arcilla inicial</i>	185
A) Mineralogía y superficie específica de la arcilla de Bailén	186
B) pH, Eh, CE, COTS y CITS de extractos acuosos y humedad de la arcilla de Bailén.....	188
C) Cationes y aniones solubles de extractos acuosos de la arcilla de Bailén ..	189
D) Cationes de cambio y CIC de la arcilla de Bailén	190
E) Metales pesados (MP) e hierro (Fe) total de la arcilla de Bailén	191
F) Análisis multivariado de varianza (MANOVA), efectos inter-sujetos y comparaciones múltiples.....	191
4 DISCUSSION.....	197
4.1 Natural clayey barriers below real landfills	197
4.1.1 <i>Contrasting the landfill leachates data</i>	197
4.1.2 <i>Natural attenuation depths and decrease of the main soluble constituents of the leachates, measured in the soil samples</i>	200
4.1.3 <i>Capacity of natural attenuation of the landfill substrata (I): characteristics of the materials</i>	204
4.1.4 <i>Capacity of natural attenuation of the landfill substrata (II): meaning of the principal component analysis (PCA)</i>	212
4.1.5 <i>Assessment of the Natural Attenuation. Comparison of clay substrata and favorable properties</i>	217
4.2 Demonstration experiment of the artificially established geological barrier	220
4.2.1 <i>Natural attenuation depths and decrease of the main soluble constituents of the leachates, measured in the Bailén samples</i>	220
4.2.2 <i>Capacity of natural attenuation of the Bailén clay: mineralogical and microstructural changes</i>	225
4.2.3 <i>Assessment of the mass transfer of the leachate components between the leachate and the clay</i>	232
4.2.4 <i>The effects of different leachates on the Bailén clay. Application of the MANOVA, between-subjects effects and multivariate tests</i>	235
4.3 Comparison between the real landfill substrata and the Bailén demonstration experiment	239
5 CONCLUSIONS, REMARKS AND PERSPECTIVES	249
LIST OF REFERENCES	257
APPENDICES	271
Appendix I. Spanish Legislation.....	A-1
Appendix II. European Legislation.....	A3
Appendix III. Description of Landfills Samples.....	A-5
Appendix IV. Parameters data measured in the Landfills Substrata.....	A-31

Appendix V. Principal Component Analysis followed by a VarimaxRotation.....	A-67
Appendix VI. Bailén Clay data from the four-year experiment.....	A-79
Appendix VII. Manova, Between-Subjects and Multiple Tests (Bailén).....	A-99
Appendix VIII. Density Profiles related to other Main Parameters Profiles in Landfills.....	A-111
Appendix IX. Bivariate Plots of the Seven PCs.....	A-119
Appendix X. Journal Article. Regadío <i>et al.</i> (2011).....	A-123

1. INTRODUCCIÓN

Fig. 1.1 Evolución relativa de los RU, el PIB y la población en la UE-27.....	2
Fig. 1.2 Evolución de distintas opciones en el tratamiento de RU en la UE-27entre 1995 y 2008	2
Fig. 1.3 Jerarquía establecida por la UE para elegir el tratamiento de residuos	3
Fig. 1.4 Clasificación de los RU y asimilables	6
Fig. 1.5 Porcentaje de distintos tipos de residuos según el tratamiento que reciben	7
Fig. 1.6 Flujo de emisiones contaminantes de un vertedero	9
Fig. 1.7 Barreras que contempla el concepto multibarrera.....	10
Fig. 1.8 Secuencia de compuestos reducidos y oxidados al pasar de condiciones aerobias a anaerobias. Potenciales rédox a pH = 7.....	18
Fig. 1.9 Factores que influyen en la generación de lixiviados de vertederos.	20
Fig. 1.10 Clasificación del diámetro de partículas finas (SICS y USDA)	23
Fig. 1.11 Diagrama textural basado en el porcentaje de arenas, limos y arcillas. Ejemplo de uso.....	24
Fig. 1.12 Representaciones del tetraedro (SiO ₄) ⁴⁻ . Unión de tetraedros formando la capa T.....	28
Fig. 1.13 a) Anillo de tetraedros con un OH ⁻ en el centro del que salen radialmente tres triángulos que representan caras de un posible octaedro de la capa O. b) Unión de la capa T y O	29
Fig. 1.14 Estructura tipo caolinita.	30
Fig. 1.15 Estructura tipo illita.....	31
Fig. 1.16 Estructura tipo esmectita dioctaédrica.	32
Fig. 1.17 Estructura tipo vermiculita.	32
Fig. 1.18 Estructura tipo clorita.	33
Fig. 1.19 Doble capa difusa y distribución de los iones en disolución.....	33
Fig. 1.20 Capacidad de intercambio iónico en bordes de arcillas: carga variable en función del pH.....	35
Fig. 1.21 Fenómeno de intercambio catiónico en las arcillas.	36
Fig. 1.22 Sistema de sellado de la base y laterales de un vertedero establecido por la UE.....	40

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Fig. 2.1 Distribución de las provincias por zonas ZX.....	48
Fig. 2.2 Vertedero Z4V1 a) Mapa topográfico sobre ortofoto b) Mapa Geológico c) Corte	50
Fig. 2.3 Vertedero Z6V1 a) Mapa topográfico sobre ortofoto b) Mapa Geológico c) Corte	51
Fig. 2.4 Vertedero Z6V2 a) Mapa topográfico sobre ortofoto b) Mapa Geológico c) Corte	53
Fig. 2.5 Vertedero Z1V1 a) Mapa topográfico sobre ortofoto b) Mapa Geológico c) Corte	54
Fig. 2.6 Vertedero Z5V1 a) Mapa topográfico sobre ortofoto b) Mapa Geológico c) Corte	55
Fig. 2.7 Mapa geológico del área de estudio y ubicación de la cantera de Bailén	57
Fig. 2.8 Difractograma de RX de Bailén de agregado de polvo orientado al azar.	59
Fig. 2.9 Difractogramas de agregado orientado seco al aire y solvatado en etilenglicol.....	60
Fig. 2.10 Perfil de difracción de rayos-X en la región del espaciado 060 de filosilicatos	60
Fig. 2.11 Esquema inicial de las columnas de Bailén con los lixiviados L1, L2, L3 y L4.	61
Fig. 2.12 Localización del vertedero de El Garraf.	64
Fig. 2.13 Esquema final de las columnas después de cuatro años.	69
Fig. 2.14 Diagrama de flujo del procedimiento analítico.....	75

3. RESULTADOS

Fig. 3.1 Representación diagramas triangulares D. Piper del tipo de agua (lixiviados)	88
Fig. 3.2 Evolución de la densidad seca con la profundidad de los sondeos por vertederos.....	114
Fig. 3.3 Perfiles de filosilicatos, superficie específica y CIC con la profundidad de Z4V1.....	116
Fig. 3.4 Perfiles de filosilicatos, superficie específica y CIC con la profundidad de Z6V1.....	116
Fig. 3.5 Perfiles de filosilicatos, superficie específica y CIC con la profundidad de Z6V2.....	117
Fig. 3.6 Perfiles de filosilicatos, superficie específica y CIC con la profundidad de Z1V1.....	118
Fig. 3.7 Perfiles de filosilicatos, superficie específica y CIC con la profundidad de Z5V1.....	119
Fig. 3.8 Perfiles de pH, humedad y Eh con la profundidad de Z4V1.....	120
Fig. 3.9 Perfiles de pH, humedad y Eh con la profundidad de Z6V1.....	121
Fig. 3.10 Perfiles de pH, humedad y Eh con la profundidad de Z6V2.....	121
Fig. 3.11 Perfiles de pH, humedad y Eh con la profundidad de Z1V1.....	122
Fig. 3.12 Perfiles de pH, humedad y Eh con la profundidad de Z5V1.....	122
Fig. 3.13 Representación pe-pH de los datos de vertederos a)N-O ₂ -H ₂ O, b)S-O ₂ -H ₂ O y c)Fe- O ₂ -H ₂ O ...	123
Fig. 3.14. Representación de Eh vs. pH de extractos acuosos de los datos de vertederos.	124
Fig. 3.15 Detalle de gráficos Eh vs. pH de a) Z4V1, b) Z1V1 y c) Z5V1.	125
Fig. 3.16 Representación del CITS vs. alcalinidad de los extractos acuosos de los vertederos	126
Fig. 3.17 Perfiles de CITS, COTS y CE con la profundidad de Z4V1, Z6V1 y Z6V1.....	128
Fig. 3.18 Perfiles de CITS, COTS y CE con la profundidad de Z1V1 y Z5V1	129
Fig. 3.19 Representación del COTS y CITS (μg) de los sustratos Z4V1, Z6V1 y Z6V1.....	130
Fig. 3.20 Representación del COTS y CITS en μg/g de los sustratos Z1V1 y Z5V1	131
Fig. 3.21 Espectros de absorción de IR de las muestras más superficiales de Z6V1S1 y Z6V2S1.	133
Fig. 3.22 Distribución de las especies de C en disolución a 25 °C.....	135
Fig. 3.23 Perfiles de iones y alcalinidad con la profundidad de Z4V1: a) S1, b) S2 y c) S3	138
Fig. 3.24 Perfiles de iones y alcalinidad con la profundidad de Z6V1: a) S1 y b) S2	140
Fig. 3.25 Perfiles de iones y alcalinidad con la profundidad de Z6V2: a) S1 y b) S2	142
Fig. 3.26 Perfiles de iones y alcalinidad con la profundidad de Z1V1: a) S1 y b) S2	144
Fig. 3.27 Perfiles de iones y alcalinidad con la profundidad de Z5V1: a) S1, b) S2 y c) S3	146
Fig. 3.28 Perfiles de Zn, Cr, Cu, Pb e Fe en Z1V1S1 y Z1V1S2	148
Fig. 3.29 Perfiles de Zn, Cr, Cu, Pb e Fe en Z6V1 y Z6V2.	149
Fig. 3.30 Extracción de los CPs más representativos.	150
Fig. 3.31 Difractogramas de la arcilla original de Bailén	157
Fig. 3.32 Detalle del difractograma de polvo desorientado de Bailén	157
Fig. 3.33 Detalle del difractograma de polvo desorientado de Bailén en la región de 060.	158
Fig. 3.34 Representación y profundidad de las muestras de las columnas de Bailén analizadas en DRX....	159
Fig. 3.35 Muestras de Bailén y A2L4 de DRX de polvo desorientado(detalle en la región de 060)...	159
Fig. 3.36 Difractogramas orientados de A2L1 (agua destilada) y A2L4 (lixiviado real).....	160
Fig. 3.37 Interpretación del espectro de FITR en números de onda de la arcilla Bailén original.	161
Fig. 3.38 Bandas de absorción características de caolinita, esmectita e illita (región de tensión).....	162
Fig. 3.39 Bandas de absorción características de arcillas ricas en esmectita o illita (región de tensión)..	162
Fig. 3.40 Espectros de absorción de FTIR en números de onda de las muestras superficiales de A2L4 ...	163
Fig. 3.41 Espectros característicos de esmectitas dioctaédricas o trioctaédricas (región de flexión)	163
Fig. 3.42 Espectros de las muestras de Bailén original, A2L3 y A2L4. Detalle región de flexión.	164
Fig. 3.43 Deconvolución del espectro entre 3700 y 3500 cm ⁻¹ para la montmorillonita.....	164
Fig. 3.44 Detalle de los espectros con números de onda de las muestras de A2L3 y A2L4.	165
Fig. 3.45 Espectros FTIR en la región de tensión y flexión de minerales de la arcilla, A2L3 y A2L4 ...	166

Fig. 3.46 Detalle de difractogramas tratamiento al aire de A2 y muestras de A2L3 y A2L4.....	168
Fig. 3.47 Ilustración del cálculo del estado de hidratación en esmectitas	168
Fig. 3.48 Evolución de la densidad seca con la profundidad, según las columnas de arcilla.....	170
Fig. 3.49 Niveles de fondo (A2L1) y perfiles de filosilicatos, superficie específica y CIC con la profundidad de A2L2, A2L3 y A2L4.....	172
Fig. 3.50 Niveles de fondo y perfiles de pH, humedad y Eh con la profundidad de A2L2, A2L3 y A2L4...	173
Fig. 3.51 Representación pe-pH de los datos de las columnas de Bailén a) Fe- O ₂ -H ₂ O, b) N-O ₂ -H ₂ O, c) S-O ₂ -H ₂ O	174
Fig. 3.52 Niveles de fondo (A2L1) y perfiles de CITS, COTS y CE con la profundidad de a) A2L2, b) A2L3, c) A2L4.....	175
Fig. 3.53 Representación del COTS y CITS en µg/g de las columnas de Bailén.....	176
Fig. 3.54 Cuantificación de materia orgánica en A2L3 y A2L4 por FTIR y analizador de carbono .	177
Fig. 3.55 Fórmula desarrollada del ácido acético.	178
Fig. 3.56 Espectro de FTIR que muestra las bandas de enlace O-H y C=O del ácido acético.....	178
Fig. 3.57 Representación del COTS (µg/g, analizador Shimadzu), C, H, N (%), analizador) y MO (mm, FTIR) en muestras superficiales de A2L3 y A2L4.	179
Fig. 3.58 Niveles de fondo (A2L1) y perfiles de sodio, amonio, Sol_Cl y Sol_K ⁺ con la profundidad de a) A2L2, b) A2L3 y c) A2L4.....	180
Fig. 3.59 Niveles de fondo (A2L1) y perfiles de Sol_K ⁺ , alcalinidad y Sol_SO ₄ ²⁻ con la profundidad de a) A2L2, b) A2L3 y c) A2L4.....	181
Fig. 3.60 Niveles de fondo (A2L1) y perfiles de calcio y magnesio con la profundidad de a) A2L2, b) A2L3 y c) A2L4.	182
Fig. 3.61 Detalle de la evolución del Ex_Mg ²⁺ en las columnas de arcilla y nivel de fondo	183
Fig. 3.62 Perfiles de Zn, Cr, Pb, Fe y Cd en A2L2, A2L3 y A2L4	185
Fig. 3.63 Representaciones gráficas de Eh (mV) vs. pH en las columnas de Bailén.....	189

4. DISCUSSION

Fig. 4.1 Sheet silicates, calcite and dolomite profiles in Z4V1 substratum.	207
Fig. 4.2 Sheet silicates, calcite and dolomite profiles in Z5V1 substratum.	207
Fig. 4.3 Correlation between sheet silicates and SSA in the landfill substrata.	208
Fig. 4.4 Dry density classified by landfill taking into account the waste thickness	211
Fig. 4.5 a) PC 1 vs. PC 2. b) PC 1 vs. PC 4.....	213
Fig. 4.6 a) PC 1 vs. PC 2. b) PC 1 vs. PC 5.....	214
Fig. 4.7 a) PC 3 vs. PC 7. b) PC 5 vs. PC 7.....	216
Fig. 4.8 PC 1 vs. PC 4 of Z6V2 samples. The numbers are correlative with the depth.	217
Fig. 4.9 Evolution of pollutants concentration with time (years).....	218
Fig. 4.10 Linear correlation between total N and NH ₄ ⁺ in A2L3, A2L4, Z6V1 and Z6V2.....	221
Fig. 4.11 Correlation between calcite and dolomite content of A2L4, representation of a sample from A2L3 and from the original clay of Bailén (A2).....	225
Fig. 4.12 Depth profiles of soluble calcium and sulphate in A2L1, A2L2, A2L3 and A2L4 columns. <u>SO₄²⁻ concentration in Bailén before the experiment</u>	226
Fig. 4.13 Quantification of clay minerals in the original Bailén and in the four columns	227
Fig. 4.14 Depth profiles of the SSA in the Bailén columns.	229
Fig. 4.15 Evolution of the ratio (NH ₄ ⁺ + Na ⁺ + K ⁺)/(Ca ²⁺ + Mg ²⁺) with depth in Bailén columns....	230
Fig. 4.16 Sheet silicates content and WSOC related to the depth in A2L4 column.	232
Fig. 4.17 Proportion of variance in different parameters measured in the clay and in the leachate. The parameter has increased after the diffusion experiment, if it is above the zero-line.....	233

<i>Fig.4.18 Several parameters measured in leachate, soil and water samples from Ibadan Landfill ...</i>	234
<i>Fig. 4.19 Retardation of NH_4^+ in the Bailén columns: NH_4^+ in the solution (Sol_NH_4^+) vs. NH_4^+ adsorbed in the clay (Ex_NH_4^+).</i>	235
<i>Fig. 4.20 Sheet silicates vs. WSOC by relative depth of the sample in landfills and in A2L4.....</i>	240
<i>Fig. 4.21 Evolution of the ratio $(\text{NH}_4^+ + \text{Na}^+ + \text{K}^+) / (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ with depth in Bailén columns and landfills.....</i>	242
<i>Fig. 4.22 Dedolomitization in the shallower samples of landfills and of Bailén column A2L4</i>	244
<i>Fig. 4.23 Evolution of SO_4^{2-} concentrations with depth in a) Bailén columns and b) Z6V1</i>	246
<i>Fig. 4.24 Evolution of SO_4^{2-} and WSOC concentrations with depth in a) Z6VIS1 and b) Z6VIS2</i>	247

1. INTRODUCCIÓN

<i>Tabla 1.1 Producción de RU kg/habitante/día en distintas regiones del mundo</i>	7
<i>Tabla 1.2 Composición media (% masa) de RU</i>	8
<i>Tabla 1.3 Análisis de elementos y tipos de sustancia presentes en los residuos (% masa)</i>	8
<i>Tabla 1.4 Parámetros medios característicos de lixiviados en función de la edad del vertedero</i>	15
<i>Tabla 1.5 Relación DBO/DQO del lixiviado con la edad del vertedero</i>	21
<i>Tabla 1.6 Funciones de un suelo no degradado</i>	23
<i>Tabla 1.7 Influencia de la textura en distintas propiedades del suelo</i>	25
<i>Tabla 1.8 Valores medios de superficie específica en distintas texturas de suelo y materiales</i>	26
<i>Tabla 1.9 Relación de radios entre cationes con el oxígeno, poliedros y n^{os} de coordinación</i>	27
<i>Tabla 1.10 Carga permanente de minerales de la arcilla y capacidades de intercambio catiónico, CIC [cmol(+)/kg] a pH = 7, de distintos materiales y texturas del suelo.</i>	37
<i>Tabla 1.11 Resumen de estudios</i>	44

2. MATERIALES Y MÉTODOS

<i>Tabla 2.1 Codificación de vertederos según la zona geográfica</i>	48
<i>Tabla 2.2 Climatología de la zona a la que pertenecen los vertederos</i>	49
<i>Tabla 2.3 Características geotécnicas, contenido en óxidos pobremente ordenados y en carbono de la arcilla de Bailén (A2)</i>	58
<i>Tabla 2.4 Mineralogía media y superficie específica de la arcilla de Bailén (A2)</i>	58
<i>Tabla 2.5 Iones solubles, cationes de cambio, CIC, CE e hierro soluble, de la arcilla de Bailén</i>	61
<i>Tabla 2.6 Composición inicial de los lixiviados utilizados en el experimento de cuatro años</i>	63
<i>Tabla 2.7 Descripción de los sondeos realizados en los vertederos.</i>	66
<i>Tabla 2.8 Relación de muestras de las cuatro columnas de Bailén</i>	73

3. RESULTADOS

<i>Tabla 3.1 Análisis químico de los lixiviados de vertederos, L</i>	87
<i>Tabla 3.2 Valores medios de la semicuantificación de minerales y superficie específica del suelo</i>	90
<i>Tabla 3.3 Comparativa de la información de mapas geológicos y microscopía óptica</i>	112
<i>Tabla 3.4 Niveles iniciales y de fondo de CE, COTS, CITS y profundidades de atenuación en los vertederos</i>	132
<i>Tabla 3.5 Atenuación de los iones solubles e intercambiables en ZIVIS2</i>	144
<i>Tabla 3.6 Niveles iniciales y de fondo de iones solubles mayoritarios, alcalinidad y cationes intercambiables dominantes y profundidades de atenuación en los vertederos</i>	147
<i>Tabla 3.7 Variables de partida para el ACP</i>	149
<i>Tabla 3.8 Componentes principales (nuevas variables) y autovalores (varianza que explican)</i>	150
<i>Tabla 3.9 Participación de las variables más importante en los CPs (Varimax Kaiser)</i>	151
<i>Tabla 3.10 Observaciones de visu en las columnas de Bailén después de cuatro años</i>	154
<i>Tabla 3.11 Parámetros del lixiviado L4 al inicio y al final del experimento y de LAM01aq</i>	154
<i>Tabla 3.12 Semicuantificación de filosilicatos, espaciado e intensidad del pico de la esmectita y clorita férrica en los distintos tratamientos.</i>	167
<i>Tabla 3.13 Grados de hidratación de la esmectita en las muestras de Bailén: porcentaje del área del pico y razón cationes deshidratados/hidratados</i>	168

<i>Tabla 3.14 Niveles iniciales y de fondo de COTS y CITS y profundidades de atenuación en las columnas de Bailén.....</i>	<i>177</i>
<i>Tabla 3.15 Semicuantificación de la cantidad de materia orgánica (altura de pico normalizada) en muestras de A2L3 y A2L4</i>	<i>177</i>
<i>Tabla 3.16 Porcentajes de N, C e H en muestras de A2L3, A2L4 y la arcilla de Bailén original</i>	<i>179</i>
<i>Tabla 3.17 Concentración de sales en los lixiviados L2, L2 y L4 y en los extractos solubles de Bailén antes del experimento (inicial) y después (A2L2, A2L3 y A2L4).....</i>	<i>182</i>
<i>Tabla 3.18 Niveles iniciales y de fondo de iones solubles mayoritarios y de cationes intercambiables dominantes y profundidades de atenuación en las columnas de Bailén.....</i>	<i>184</i>
<i>Tabla 3.19 Límites para los MP según el uso del suelo, establecidos en la normativa de la Comunidad de Madrid (ORDEN 2770/2006)</i>	<i>185</i>
<i>Tabla 3.20 Semicuantificación de minerales y superficie específica de las columnas de Bailén</i>	<i>187</i>
<i>Tabla 3.21 Media ± desviación típica de pH, Eh, CE, COTS, CITS y h por columnas.....</i>	<i>188</i>
<i>Tabla 3.22 Media ± desviación típica de iones solubles por columnas</i>	<i>190</i>
<i>Tabla 3.23 Media ± desviación típica de cationes intercambiables y CIC por columnas</i>	<i>190</i>
<i>Tabla 3.24 Media ± desviación típica de MP (µg/g) y Fe (mg/g) por columnas</i>	<i>191</i>
<i>Tabla 3.25 Análisis multivariado de la varianza</i>	<i>193</i>
<i>Tabla 3.26 Efectos inter-sujetos (análisis univariado de la varianza).....</i>	<i>193</i>
<i>Tabla 3.27 Resultado de las comparaciones múltiples de Sol_NH₄⁺ y Sol_Ca²⁺ entre columnas</i>	<i>194</i>
<i>Tabla 3.28 Matrices de contraste de medias de variables dependientes que dieron medias significativamente diferentes entre varias columnas.....</i>	<i>195</i>

4. DISCUSSION

<i>Tabla 4.1 Ratios of the main soluble ions in the leachates and type of waste deposited.....</i>	<i>200</i>
<i>Tabla 4.2 Initial and background values, attenuation depths and percentage decrease of indicators of the pollution fronts, by boreholes and by landfills</i>	<i>202</i>
<i>Tabla 4.3 Ratios decrease per metre depth of the infiltration indicators, averaged per landfill</i>	<i>204</i>
<i>Tabla 4.4 Ranking of retention faculty of the substrata based on mineralogical characteristics. The numbers in parentheses are the value of the parameters.</i>	<i>209</i>
<i>Tabla 4.5 Average dry densities in the region below the attenuation depths of the substrata</i>	<i>212</i>
<i>Tabla 4.6 Waste deposited per year and per unit of area (W). Attenuation capacities for EC, WSIC, WSOC and leachate dominant ion for each landfill substratum</i>	<i>219</i>
<i>Tabla 4.7 Initial and background values, attenuation depths, percentage decrease of indicators of the pollution fronts by Bailén columns</i>	<i>222</i>
<i>Tabla 4.8 Attenuation depths of some species from Warith & Yong (1991).....</i>	<i>223</i>
<i>Tabla 4.9 Ratios of decrease per metre deep of the infiltration indicators, averaged per column</i>	<i>224</i>
<i>Tabla 4.10 Number of water layers around the exchangeable cation absorbed in the clay</i>	<i>230</i>
<i>Tabla 4.11 Results of the “Between effects” and the multivariate tests with an α = 0.05</i>	<i>236</i>
<i>Tabla 4.12 Comparison of the leachate composition determined in the literature review, the real landfills and the diffusion experiment.....</i>	<i>245</i>
<i>Tabla 4.13 Comparison of the materials used in the real landfills and the diffusion experiment</i>	<i>246</i>

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Foto 2.1 Toma de muestra de la arcilla A2 en la cantera de Bailén.	58
Foto 2.2 Columnas de Bailén montadas con los lixiviados L3, L1, L4 y L2, respectivamente.	62
Foto 2.3 a) Medidas in situ de pH, T, OD y Eh en el lixiviado de Z6V1 b) Colector del lixiviado de Z6V1 c) Bomba conectada a motor de automóvil d) Recogida de lixiviado de Z6V1 en bidones opacos	65
Foto 2.4 Máquina de sondeos en vertedero Z6V1.....	66
Foto 2.5 a) Testigo recién extraído b) Transporte del testigo en caja de PEAD.	67
Foto 2.6 a) Cortes sobre testigos b) Eliminación de la cubierta de lodos procedente de la lubricación de la máquina de sondeo c) Corte longitudinal de las muestras de vertederos en dos mitades d) Dispersión y homogeneización manual.	68
Foto 2.7 Columnas L3, L1, L4 y L2, respectivamente, después de cuatro años.	68
Foto 2.8 Medida in situ de parámetros del lixiviado L4 con sonda multi-paramétrica.....	69
Foto 2.9 Extracción del lixiviado L4 después del experimento.....	70
Foto 2.10 Muestreo del fango superficial M01 de la columna L4.	70
Foto 2.11 Rotura de las columnas a) L1, b) y c) L2.....	71
Foto 2.12 a) Toma de las muestras LIM02 y LIM03 b) Toma de las muestras L4M02 y L4M03.	71
Foto 2.13 Muestreo en profundidad por debajo de las muestras M0X.	72
Foto 2.14 Espectrofotómetro de absorción atómica Unicam™ Solaar M series.	76
Foto 2.15 a) Cromatógrafo iónico HPLC METROHM™ 761 Compact IC b) Fotómetro de llama Buck Scientific® PFP-7 c) Potenciómetro ORION® 9512: ⁽¹⁾ Electrodo selectivo de amoníaco ⁽²⁾ pH-metro.....	77
Foto 2.16 Determinación de la humedad: estufa.	79
Foto 2.17 a) Molino Retsch MM200 b) Micromeritics® GEMINI V (BET).	80
Foto 2.18 a) Extracción de la fracción <2µm b) Secado de orientados en portas de vidrio.....	81
Foto 2.19 a) Láminas delgadas b) Microscopio óptico petrográfico c) software SPOT Advanced.	82
Foto 2.20 Sonda multi-paramétrica YSI 556 MPS.	83

3. RESULTADOS

Foto 3.1 Lámina delgada: Z4VIS1M02 (XP, x39).....	92
Foto 3.2 Lámina delgada: Z4VIS1M06 (XP, x39).....	93
Foto 3.3 Lámina delgada: Z4VIS2M02 (XP y PP, x39).	94
Foto 3.4 Lámina delgada: Z4VIS2M06 (XP, x39).....	95
Foto 3.5 Lámina delgada: Z4VIS3M05 (XP, x39).....	96
Foto 3.6 Lámina delgada: Z6VIS1M01 (XP y PP, x390).	97
Foto 3.7 Lámina delgada: Z6VIS1M01 (XP y PP, x156).	97
Foto 3.8 Lámina delgada: Z6VIS2M01 (XP y PP, x39).....	98
Foto 3.9 Lámina delgada: Z6VIS2M01 (XP y PP, x39).	98
Foto 3.10 Lámina delgada: Z6VIS2M02 (XP y PP, x156).	99
Foto 3.11 Lámina delgada: Z6VIS2M03 (XP y PP, x156).	99
Foto 3.12 Lámina delgada: Z6V2SIM01 (XP y PP, x390).	100
Foto 3.13 Lámina delgada: Z6V2SIM02 (XP y PP, x39).	101
Foto 3.14 Lámina delgada: Z6V2SIM03 (XP y PP, x156).	101
Foto 3.15 Lámina delgada: Z1VIS1M03 (XP y PP, x156).	102
Foto 3.16 Lámina delgada: Z1VIS1M11 (XP y PP, x156).	103
Foto 3.17 Lámina delgada: Z1VIS2M01 (XP y PP, x156).	103

<i>Foto 3.18 Lámina delgada: Z1VIS2M01 (XP y PP, x39).</i>	104
<i>Foto 3.19 Lámina delgada: Z1VIS2M01 (XP y PP, x156).</i>	104
<i>Foto 3.20 Lámina delgada: Z1VIS2M01 (XP, XP y PP, x390).</i>	105
<i>Foto 3.21 Lámina delgada: Z1VIS2M02 (XP y PP, x156).</i>	105
<i>Foto 3.22 Lámina delgada: Z1VIS2M02 (XP, x156).</i>	106
<i>Foto 3.23 Lámina delgada: Z5VIS1M01 (XP y PP, x156).</i>	107
<i>Foto 3.24 Lámina delgada: Z5VIS1M01 (XP y PP, x156).</i>	108
<i>Foto 3.25 Lámina delgada: Z5VIS1M02 (XP y PP, x39).</i>	109
<i>Foto 3.26 Lámina delgada: Z5VIS1M02 (XP y PP, x39).</i>	109
<i>Foto 3.27 Lámina delgada: Z5VIS1M03 (XP y PP, x39).</i>	110
<i>Foto 3.28 Lámina delgada: Z5VIS3M02 (XP y PP, x39, x156).</i>	111
<i>Foto 3.29 Lámina delgada: Z5VIS3M05 (XP y PP, x39).</i>	111
<i>Foto 3.30. Superficie de la arcilla: a) con agua destilada, L1; b) con lixiviado básico, L2; c) con lixiviado ácido, L3; d) con lixiviado real El Garraf, L4; e) detalle de la superficie con L2, f) detalle de la superficie con L4.</i>	153
<i>Foto 3.31 Lámina delgada: Bailén original (XP y PP, x39)</i>	169
<i>Foto 3.32 Lámina delgada: A2LAM02 (XP y PP, x39)</i>	170

ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

ACP: análisis de componentes principales.

AGV: ácidos grasos volátiles.

AOBMs: ácidos orgánicos de baja masa molecular.

Alc: alcalinidad.

CE: conductividad eléctrica.

CIC: capacidad de intercambio catiónico.

COTS/CITS: carbono orgánico/inorgánico total soluble.

CP: componente principal.

d: ¹ espesor de barreras instaladas en vertederos. ² espaciado basal.

DQO/DBO: demanda química/biológica de oxígeno.

DRX: difracción de rayos-x.

E: escombros.

EC: European Council.

Eh: potencial rédox.

EPA: Environmental Protection Agency of United States.

Ex Cat: catión intercambiable (sorbido en el complejo de cambio).

FTIR: Espectroscopía de rayos infrarrojos Fourier Transform.

h: humedad.

I: industrial/es.

LI: lixiviado agua destilada.

L2: lixiviado sintético metanogénico.

L3: lixiviado sintético acetogénico.

L4: lixiviado real metanogénico (del vertedero de El Garraf).

Sol Ion: ión soluble (disuelto en el agua de poro).

K: conductividad hidráulica.

O: capa octaédrica.

MANOVA: análisis multivariado de varianza.

MARM: Ministerio del Medio Ambiente, Rural y Marino.

MP: metales pesados.

RU: residuos urbanos.

R(U+E+I): residuos urbanos, escombros e industriales.

T: capa tetraédrica.

T-O o filosilicatos tipo 1:1: la unidad estructural que se repite está formada por una capa tetraédrica y octaédrica.

T-O-T o filosilicatos tipo 2:1: la unidad estructural que se repite está formada por una capa octaédrica entre dos tetraédricas.

T-O-T+O o filosilicatos tipo 2:1:1: la unidad estructural que se repite está formada por una capa octaédrica entre dos láminas T-O-T.

UE: Unión Europea.

WHO: World Health Organization.

Z4VI: vertedero de Cataluña. (23 años, 3 ha, 78 200 t R(U+E+I)/año).

Z6VI: vertedero de Madrid 1 (24 años, 20 ha, 135 012 t RU/año).

Z6V2: vertedero de Madrid 2 (13 años, 36 ha, 145 000 t RU/año).

Z1VI: vertedero de Cantabria (9 años, 10 ha, 410 000 t R(U+E+I)/año).

Z5VI: vertedero de Andalucía (14 años, 30 ha, 474 500 t RU/año).

ZXVXL: lixiviado del vertedero ZXVX.

ACRONYMS AND ABBREVIATIONS

Alk: alkalinity.

CEC: cation exchange capacity.

COD/BOD: chemical/biological oxygen demand.

d: ¹ barrier thickness in landfills. ² basal d-spacing.

E: debris.

EC: ¹ electrical conductivity. ² European Council.

Eh: redox potential.

EPA: Environmental Protection Agency of United States.

EU: European Union.

Ex Cat: exchangeable cation (cation sorbed to exchange sites).

FTIR: Fourier Transform Infrared Spectrometry.

h: moisture.

HM: heavy metals.

K: hydraulic conductivity.

I: industrial.

LI: leachate of deionized water.

L2: methanogenic synthetic leachate.

L3: acetogenic synthetic leachate.

L4: methanogenic real leachate (from El Garraf landfill).

LMOAs: low molecular mass organic acids.

MANOVA: multivariate analysis of variance.

MARM: Environmental Ministry of Spain.

MW: municipal wastes.

(M+D+I)W: municipal, debris and industrial wastes.

O: octahedral layer.

PC: principal component.

PCA: principal component analysis.

Sol Ion: soluble ion (dissolved in the water pore).

T: tetrahedral layer.

T-O or 1:1 type sheet silicates: the sheet (or composite layer) is composed of a tetrahedral and an octahedral layer.

T-O-T or 2:1 type sheet silicates: the sheet (or composite layer) is composed of an octahedral layer between two tetrahedral layers.

T-O-T+O or 2:1:1 type sheet silicates: the sheet (or composite layer) is composed of an octahedral layer between two T-O-T sheets.

VFA: volatile fatty acids.

XRD: x-ray diffraction.

WHO: World Health Organization.

WSOC/WSIC: total water soluble organic/inorganic carbon.

Z4V1: Cataluña landfill (23 years old, 3 ha, 78 200 t (M+D+I)W/year).

Z6V1: Madrid landfill 1 (24 years old, 20 ha, 135 000 t MW/year).

Z6V2: Madrid landfill 2 (13 years old, 36 ha, 145 000 t MW/year).

Z1V1: Cantabria landfill (9 years old, 10 ha, 410 000 t (M+D+I)W/year).

Z5V1: Andalucía landfill (14 years old, 30 ha, 474 500 t MW/year).

ZXVXL: leachate form ZXVX landfill.

CAPÍTULO I

1 INTRODUCCIÓN

I am, therefore I generate waste (Descartes, modified).

El hombre, en su vida diaria, genera inevitablemente residuos. Al principio de su historia, las actividades humanas estaban integradas en los ciclos naturales y sus residuos no constituían un problema. Así, los desechos que se dejaban a la intemperie, se enterraban, se vertían a ríos y mares o se quemaban; eran adsorbidos por los ecosistemas naturales sin contrariedades. Sin embargo, con el paso del tiempo, el tema se agravó debido a la gran cantidad de residuos generados y a su constante crecimiento, lo que hacía peligrar la sostenibilidad del sistema (WCED, 1987). Surgía así la necesidad de desarrollar una gestión para evitar que la velocidad de generación de residuos superase la tasa a la que la naturaleza puede metabolizarlos, lo que ocasionaría daños al medio ambiente y a la salud humana.

En lo relativo a la producción de residuos, datos de la Unión Europea (UE) muestran que la UE-27, junto con Croacia, Islandia, Noruega y Turquía; produjeron alrededor de 3 000 millones de toneladas de residuos en el 2006, lo que equivale aproximadamente a 6 t/persona (EEA, 2010). El tipo de residuos más importantes, los residuos urbanos (RU), constituyen el 8% del total de los residuos, cerca de 524 kg/persona/año en la UE-27 (Eurostat Data Centre on Waste, 2010).

Conjuntamente, la producción de residuos en todo el mundo sigue un crecimiento continuo como consecuencia del incremento demográfico, el consumismo de países desarrollados y la industrialización de economías emergentes. Esto conlleva un mayor auge de las actividades económicas y del bienestar social aumentando el consumo de energía y de recursos, así como el empleo de materiales de corta vida útil. Además, el uso excesivo de objetos de usar-y-tirar, de envases y de embalaje que se ha originado durante las últimas décadas también contribuye al aumento de residuos. En la *Fig. 1.1*, se ve la relación entre el crecimiento de los residuos y el del PIB, más significativa que al compararlo con el crecimiento de la población. En el caso de la UE-15, los RU aumentaron a un ritmo del 2% cada año, entre 1996 y 2004 (EEA, 2007), suponiendo más de 500 kg/persona/año en Europa del Oeste (EEA, 2005).

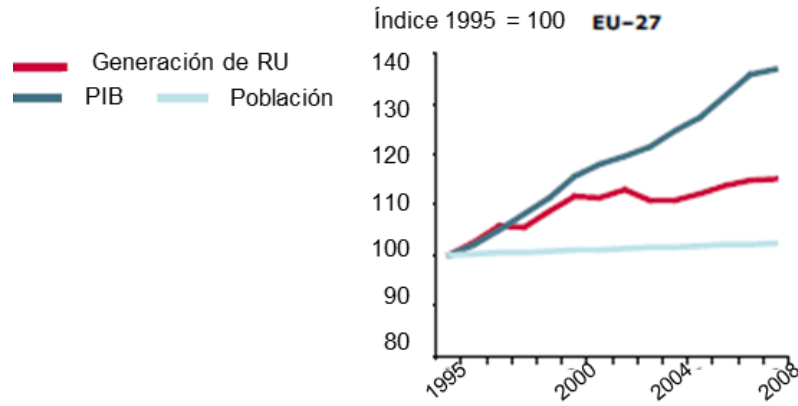


Fig. 1.1 Evolución relativa de los RU, el PIB y la población en la UE-27, tomando como niveles de referencia los del año 1995 (modificado de EEA, 2010).

Debido al constante incremento de la cantidad de residuos producidos año tras año (EEA, 2007; Ministerio de Agricultura, 2007) y el daño al medioambiente y a la salud que conllevan (Baedecker & Back, 1979; Allen, 2001; Unnisa et al., 2008; Goorah et al., 2009; Barcic & Ivancic, 2010), se hace necesario gestionarlos adecuadamente. Uno de los tratamientos de gestión de residuos más antiguos y más usados en todo el mundo ha sido el depósito en vertederos (WHO, 1995; Williams, 2005). Actualmente, sigue siendo el método más utilizado con diferencia (Fig. 1.2), a pesar de su encarecimiento progresivo. Este encarecimiento viene dado por la internalización de los costes de la actividad, por impuestos y por restricciones que promueven otros sistemas, ya que las políticas de gestión de residuos establecen como última opción de tratamiento de residuos a los vertederos (Fig. 1.3).

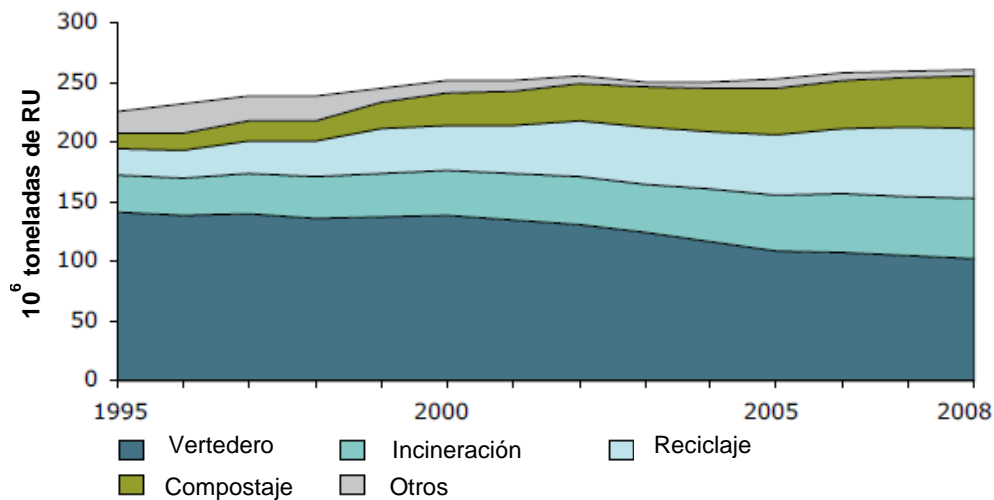


Fig. 1.2 Evolución de distintas opciones en el tratamiento de RU en la UE-27 entre 1995 y 2008 (ETC/SCP, 2010).

El 51.5% de los residuos de la UE en 2006 y el 40% en 2008 han terminado en vertederos (EEA, 2010). Aunque la proporción de residuos que se depositan en vertedero se vea obligada por la legislación a disminuir en el futuro (Fig. 1.3), el volumen total de RU se prevé que siga creciendo de forma significativa, en más de un 3% anual para la mayoría de los países desarrollados (Douglas, 1992).



Fig. 1.3 Jerarquía establecida por la UE para elegir el tratamiento de residuos (Steiner & Wiegel, 2008).

El depósito en vertederos consiste en el almacenamiento permanente de residuos en *lugares apropiados* sobre la superficie o en terrenos excavados. El concepto de *lugares apropiados* es relativamente nuevo comparado con la aparición de los vertederos y se refiere a terrenos que sean capaces de detener los peligros inherentes a estas instalaciones. Estos peligros vienen dados fundamentalmente por la contaminación de **lixiviados**.

Los lixiviados son el resultado de la mezcla de agua y otras sustancias acuosas (presentes en los mismos residuos, en la lluvia, escorrentías, subproductos de reacciones de degradación...) que atraviesan los residuos sólidos y sus productos de descomposición. El agua que se infiltra a través de la basura, activa el proceso de degradación de los residuos (especialmente los orgánicos). Este proceso consiste en transformarlos sucesivamente en sustancias más simples, a través de una serie de reacciones bioquímicas (e.g., disolución, hidrólisis, oxidación y reducción) controladas por microorganismos, sobretudo bacterias (Taylor & Allen, 2006). Los lixiviados contienen componentes solubles orgánicos e inorgánicos previamente disueltos de los residuos (cuya naturaleza depende de la composición de los mismos), líquidos insolubles (e.g., aceites) y partículas sólidas en suspensión (Salem *et al.*, 2008). Se trata de líquidos que por contacto dañan el suelo y las aguas superficiales y subterráneas, por lo que es necesario tomar medidas preventivas (Baccini *et al.*, 1987).

De acuerdo con lo anterior, desde los años 90 se han desarrollado una serie de normas nacionales e internacionales que han de cumplir los vertederos tanto para su *instalación*, como durante su *funcionamiento* y en su posterior *clausura*. Estas normas se establecen para controlar y asegurar la inocuidad de la instalación a largo plazo y facilitar un uso futuro del lugar una vez el vertedero sea clausurado. Pero la mayoría de los vertederos existentes son anteriores a esta legislación, cuando no era obligatorio la colocación de barreras artificiales de impermeabilización y retención de contaminantes, construyéndose directamente sobre la superficie. Por ello, es de gran importancia estudiar las interacciones entre el lixiviado y el sustrato -generalmente arcilloso- bajo el vertedero (Battaglia & Cervelli, 2007). Bajo este marco, surge el proyecto I+D+i “*La difusión de contaminantes en las barreras de vertederos urbanos y su evolución en el tiempo*” (MARM 2007-2010), dentro del cual se ha realizado la tesis que se presenta “*Difusión de contaminantes en vertederos antiguos construidos en terrenos arcillosos*”.

1.1 Objetivos de la investigación

Entre 2007 y 2011, se ha llevado a cabo el presente trabajo de investigación, cuyo objetivo general es **estudiar la contaminación producida por lixiviados de vertederos de RU y la efectividad de suelos arcillosos para confinar esos contaminantes a largo plazo**. Para su logro, se ha determinado la distribución de los contaminantes disueltos en los lixiviados, medida en el sustrato subyacente por el que percolan.

Siguiendo este objetivo, se llevaron a cabo dos actividades: por un lado, el análisis de casos reales con muestras procedentes de distintos vertederos de España y, por otro lado, el análisis de un experimento a largo plazo, simulando distintas condiciones en vertederos, con una barrera mineral seleccionada en estudios anteriores (Rogel-Quesada *et al.*, 2009). En la primera actividad se estudiaron muestras de suelo bajo zonas clausuradas de vertederos de RU antiguos (más de 10 años), carentes de barrera polimérica impermeable. En este caso la investigación se centra en la barrera geológica natural que había en el momento del emplazamiento de la actividad y su comparación con los criterios que establece el Anexo I.3 de la Directiva Europea 1999/31/EC (detallados en el *Apartado 1.3*). La segunda actividad se centra en el estudio de un material arcilloso convencional como posible barrera geológica añadida en los casos donde el terreno natural no reúna las características de una barrera geológica (esquema detallado en la *Fig. 1.22*) y en su estabilidad durante distintas etapas de descomposición de los residuos. Para este fin, la arcilla natural utilizada fue saturada en agua y compactada en cuatro columnas de 1 m hasta una altura de 0.5 m. A continuación, se depositó sobre la arcilla un lixiviado distinto (característico de vertederos de distinta antigüedad) en cada columna. Bajo estas condiciones experimentales, el transporte es debido principalmente a mecanismos de difusión; por ello, el experimento (de cuatro años de duración) se ha denominado de difusión o de demostración.

Teniendo en cuenta el objetivo principal y las actividades planteadas para su consecución, los objetivos específicos en cada una de las actividades son los siguientes:

➤ Casos reales:

- Estudiar la alteración mineralógica y textural que causan los lixiviados de vertederos de RU antiguos al ponerse en contacto con los materiales naturales subyacentes. Esto implica determinar los cambios mineralógicos y la evolución de la densidad y porosidad de los materiales.
- Evaluar la capacidad de los materiales sobre los que se sitúan los distintos vertederos para atenuar la contaminación (profundidad a la que las concentraciones de iones orgánicos e inorgánicos característicos del lixiviado disminuyen hasta valores genéricos de referencia).
- Comprobar que los requisitos técnicos establecidos para el vertido en la normativa vigente son suficientes para garantizar la protección al medio ambiente y a la salud humana (conductividad hidráulica, K y espesor-profundidad, d ; de la barrera geológica natural).

- Comparar los resultados entre los distintos sustratos y determinar cuáles son los materiales más eficaces en la retención de los contaminantes en función de las características del material natural que favorecen una mayor retención.

➤ Barrera geológica añadida:

- Demostrar si un determinado tipo de material arcilloso natural sirve como barrera geológica al transporte de contaminantes durante un período largo de tiempo (profundidad que alcanzan los componentes de los lixiviados en función de los fenómenos de transporte y reacción).
- Observar los cambios producidos en el material natural por el contacto directo con lixiviados de diferentes fases de maduración (disolución-precipitación de fases minerales, estudio de los cambios texturales). Esto implica comparar las propiedades fisicoquímicas de la arcilla natural antes y después del experimento y entre los distintos lixiviados.

Por último, se pretende comparar ambos análisis y observar si hay consistencia entre los datos obtenidos de las muestras reales y los datos obtenidos de la simulación de laboratorio de una barrera geológica añadida.

1.2 Antecedentes y justificación

La presente tesis surge por la necesidad de tratar dos de las prioridades actuales en la gestión de residuos: (1) la caracterización e identificación de *lugares apropiados* para asentar los vertederos y (2) el estudio de la evolución de la contaminación tanto bajo vertederos abandonados y clausurados antes de la aplicación de la nueva legislación de vertido, como bajo vertederos nuevos que sufran un fallo en el sellado artificial colocado.

1.2.1 Magnitud, alcance y constituyentes del vertido de RU

Los residuos generados por el hombre, si no se tratan correctamente, ocasionan daños al medio ambiente y a la salud humana (El-Fadel *et al.*, 1997). Los daños al medio ambiente se producen por la contaminación de suelos y aguas (Dickman & Rygiel, 1998; Kjeldsen *et al.*, 1998; Ahmed & Sulaiman, 2001; Chofqi *et al.*, 2004; Mor *et al.*, 2006; Unnisa *et al.*, 2008; Barcic & Ivancic, 2010), la dispersión de polvo y la emisión de gases, incluidos los de efecto invernadero (Park & Shin, 2001; Huber-Humer *et al.*, 2011). Esto provoca la inutilización de suelos (Hernandez *et al.*, 1999; Trasar-Cepeda *et al.*, 2000), la acumulación de contaminantes persistentes y bioacumulables (Sanchez-Chardi & Nadal, 2007; Baran *et al.*, 2009) y el peligro de lesiones o muerte de fauna y flora (Chan *et al.*, 1997; Dickman & Rygiel, 1998; Hernandez *et al.*, 1999; Pattinson *et al.*, 2000; Sanchez-Chardi & Nadal, 2007). Los impactos más directos sobre el ser humano son el deterioro del paisaje (Rabl *et al.*, 2008), la proliferación de roedores, insectos u otros focos transmisores de enfermedades (Schroder & Hulse, 1979; Mato, 1999; Jacobson *et al.*, 2009), los malos olores y el riesgo de intoxicaciones alimentarias y respiratorias (Ray *et al.*, 2005; Goorah *et al.*, 2009).

El principal problema es encontrar las medidas adecuadas que sean capaces de abarcar y dar salida a la gran cantidad, en constante crecimiento, de los residuos generados. Los RU (los

residuos sólidos más abundantes) son los residuos generados en domicilios, comercios, oficinas y servicios, cualquier residuo de composición similar o catalogado como no peligrosos (Ley Española 10/1998, Directiva Europea 2889/98/EC). Por tanto, los RU no son únicamente los producidos en los hogares, sino también los de la limpieza de vías públicas, zonas verdes, áreas recreativas, playas, muebles, enseres, vehículos, escombros y obras menores de construcción (Fig. 1.4).

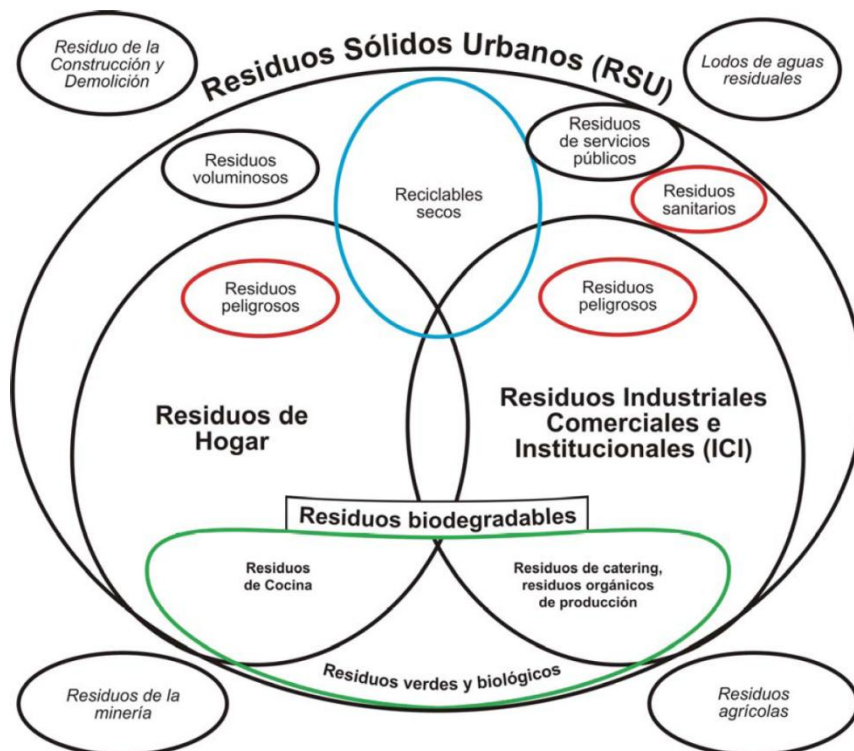


Fig. 1.4 Clasificación de los RU y asimilables (Steiner & Wiegel, 2008).

La Decisión Europea 2003/33/EC clasifica los vertederos de RU como *vertederos de residuos no peligrosos*, dentro de la categoría B3: *vertederos de mezcla de residuos no peligrosos con un alto contenido en materiales orgánicos*.

La cantidad de RU que se produce es proporcional al desarrollo económico del país y alcanza valores altos que suben año tras año (Tabla 1.1).

Tabla 1.1 Producción de RU kg/habitante/día en distintas regiones del mundo

Región	kg/hab/d	Referencia
EEUU	2.04	Taylor & Allen (2006), EPA (2009)
UE	0.8-2.13	http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/waste/data/database
China (Hong Kong)	0.8 (4-5)	Hoornweg (1999), Taylor & Allen (2006)
India	0.3 - 0.6	Akolkar (2001)
Japón	1.47	Urban Development Sector (1999)
Dinamarca	1.42	Taylor & Allen (2006)
Francia	1.53	Taylor & Allen (2006)
Irán	0.89	Taylor & Allen (2006)
México	0.88	Taylor & Allen (2006)
Polonia	0.79	Taylor & Allen (2006)
Abidjan	0.58	Taylor & Allen (2006)
Ibadan ^a	0.42	Taylor & Allen (2006)
Dar es Salaam ^b	0.39	Taylor & Allen (2006)

^a Nigeria.
^b Tanzania.

Como se comentó anteriormente, la práctica utilizada, en todo el mundo y desde hace siglos, para gestionar la mayoría de los RU es el depósito en vertederos (*Fig. 1.5*, White-Hunt, 1980; WHO, 1995; Williams, 2005). Esto es debido a que durante mucho tiempo se trataba de una tecnología sencilla, relativamente barata, adaptable a posibles cambios de la composición y cantidad de las basuras y cuyos costes de inversión y de explotación eran muy inferiores en comparación al de los sistemas alternativos (Barrett & Lawlor, 1995).

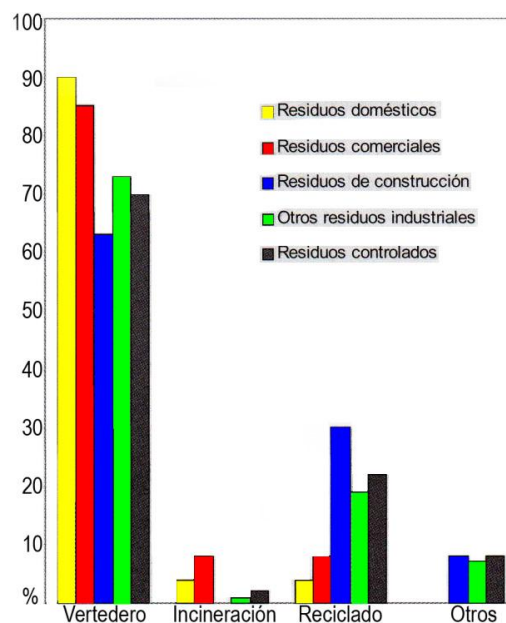


Fig. 1.5 Porcentaje de distintos tipos de residuos según el tratamiento que reciben (modificado de Williams, 2005).

Los RU están compuestos por materiales inertes (sustancias no fermentables que no experimentan transformaciones significativas) y por materiales fermentables (compuestos que pueden descomponerse de forma aerobia o anaerobia). Dentro del primer grupo se incluyen vidrio, metales (latas de metal de tipo férrico o de aluminio), escombros, plásticos¹, textiles (ropa y elementos del hogar) o cenizas. En el grupo de materiales fermentables se encuentran compuestos orgánicos (restos de comida o jardinería, e.g., grasas, hidratos de carbono, proteínas), papel y cartón o madera (muebles). La proporción de estos componentes en los RU varía en función del nivel de vida, la actividad de la población y la climatología de la zona (*Tabla 1.2*). Los manufacturados (e.g., papel) y potencialmente peligrosos (e.g., textiles, metales, plásticos) aumentan su proporción con los ingresos y el grado de industrialización del país, mientras que en países menos desarrollados, crece el porcentaje de materia orgánica.

Tabla 1.2 Composición media (% masa) de RU

Materiales	España ^a	Variaciones por el nivel de vida ^b		Variaciones estacionales ^c	
		País desarrollado	País en vías de desarrollo	Verano	Invierno
Materia orgánica	48.9	40.0–55.0	58.0–80.2	20	15
Papel y cartón	18.5	19–42	3.6–9.8	28	21
Plásticos	11.7	10.0–16.0	3.8–7.4	7	5
Vidrio	7.6	6.5–16.7	1.0–3.8	8	6
Metales	4.1	3.6–8.0	0.7–1.6	9	7
Textiles	3.7	3.3–6.5	2.0–4.1	5	3
Madera	0.6	0.2–1.2	0.1–1.0	5 ^d	3 ^e
Varios	4.9	nd	nd	18	40

^a Ministerio de Agricultura (2007).

^b Seoáñez (2000). nd: no determinado.

^c Doncaster (en Reino Unido) Barton *et al.* (1985).

^{d,e} Datos de misceláneos combustibles (no sólo madera).

Aunque se trata de residuos que no son de por sí tóxicos, la descomposición de la materia orgánica (principal constituyente de los RU, como muestra la *Tabla 1.2*) puede alterar la calidad físico-química de las aguas y favorecer la movilidad de sustancias químicas peligrosas como metales y disolventes (Taylor & Allen, 2006).

Entre los elementos que componen principalmente los residuos, el carbono y el oxígeno constituyen casi la mitad de la masa (*Tabla 1.3*).

Tabla 1.3 Análisis de elementos y tipos de sustancia presentes en los residuos (% masa)

Elemento ^a	%	Tipo de sustancia ^a	%	Compuesto químico ^b	%		
Carbono	25.5	Agua	25.2	Celulosa, azúcar, almidón	58		
Nitrógeno	0.5						
Hidrógeno	3.4	Orgánicos	50.4			Hemicelulosa	11.9
Oxígeno	20.3					Lignina	11.2
Azufre	0.2	Inorgánicos	24.4			Lípidos	5.7
Cloro	0.5					Proteínas	3.4

^a Kaiser (1975).

^b Pfeffer & Khan (1976), Barlaz & ham (1993).

¹ Materiales muy resistentes e inalterables que permanecen en vertederos largos periodos. Las poliolefinas (mezcla de polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad y polipropileno en la relación 0.31:0.28:0.15) son los más consumidos (75%).

1.2.2 Problemática y nueva gestión de los vertederos de RU

Debido al progreso en la normativa relativa a residuos y vertederos (Directiva Europea 1999/31/EC, Decisión Europea 2003/33/EC, Directiva Europea 2008/1/EC, Directiva Europea 2008/98/EC, en el caso de la UE), en la actualidad es necesario desarrollar medidas encaminadas a dar a los residuos el destino más adecuado y acorde a sus características desde el punto de vista de la protección de la salud humana, los recursos naturales y el medio ambiente. En los vertederos, los residuos se depositan de forma permanente, sin que sus materiales se incorporen de nuevo al ciclo de producción y consumo. Por este motivo, estas instalaciones están obligadas a asegurar su impermeabilidad mientras los residuos persistan, considerando todos los escenarios posibles (incluido el fallo de los sellados artificiales) y así evitar que los lixiviados contaminen las aguas subterráneas y se extiendan a otros lugares (Fig. 1.6).

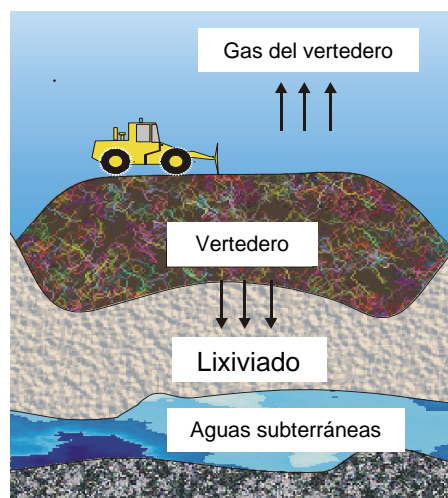


Fig. 1.6 Flujo de emisiones contaminantes de un vertedero (Steiner & Wiegel, 2008).

El concepto multibarrera es una de las medidas preventivas obligatorias incluido en muchas de las normativas. Consiste en sucesivos sistemas que suman criterios de protección y operan independientemente entre sí, de forma que si alguno deja de funcionar, no se afecta al resto de las barreras (Fig. 1.7). Este conjunto de sistemas (o barreras), no sólo incluyen los revestimientos de ingeniería colocados en la parte inferior y superior, si no también medidas preventivas como el pretratamiento de residuos, e.g., deshidratación y trituración para disminuir su volumen y el plan de emergencia en caso de averías (Fig. 1.7). Además, algunas barreras se establecen en distintos momentos: antes de su instalación (barreras 2 y 3), durante su funcionamiento (barreras 1 y 4) y clausura (barrera 5), o indefinidamente después del fin de la actividad (barrera 6). Aunque cada una de las barreras debe ser considerada, no siempre son posibles todas ellas. Las barreras 2 y 3 son fundamentales cuando, en el caso más desfavorable, fallan las medidas de control artificiales y los contaminantes (lixiviados) se liberan al medio. Bajo este contexto, el suelo natural subyacente al vertedero es el único que puede hacer frente a la contaminación y, por tanto, la última barrera posible.

Por esta razón, es fundamental elegir una **localización adecuada** que actúe como barrera natural **geológica**, **hidroquímica** y **geográfica**, asegurando la retención de los residuos y contaminantes (Harmsen, 1983). De ahí la importancia de caracterizar terrenos en función de

si son técnicamente aptos para emplazar nuevos vertederos (barrera 2) y de estudiar el comportamiento que siguieron los contaminantes en distintos casos (barrera 3). Además, en el caso de la barrera geológica añadida (incluida en la barrera 4), es necesario realizar experimentos de interacción con lixiviados y materiales geológicos para conocer los efectos producidos. Los tres aspectos que se acaban de comentar constituyen los objetos de investigación en la presente tesis (*Apartado 1.1*).

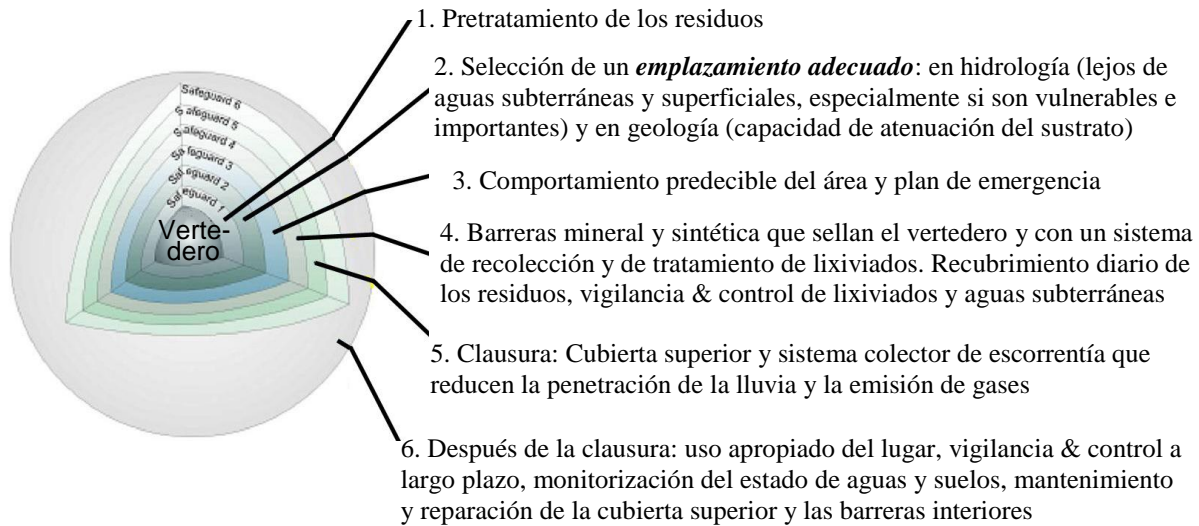


Fig. 1.7 Barreras que contempla el concepto multibarrera (modificado de Steiner & Wiegel, 2008).

El concepto multibarrera se engloba, junto a otras medidas, en una serie de normas (a nivel europeo, fundamentalmente en la Directiva 1999/31/EC) que los vertederos deben de cumplir antes de su construcción, durante su actividad y después de la clausura durante un período mínimo en función de la peligrosidad de los residuos (50-100 años en el caso de RU según la normativa de la UE). Estos requisitos (detallados más adelante en el *Apartado 1.3*) se fijaron para asegurar la protección del medio ambiente y la salud humana en todos los escenarios posibles e incluyen, no sólo la instalación de un sistema de recogida, control y tratamiento de lixiviados; sino también la combinación de una barrera artificial con una barrera natural geológica para revestir el interior del vaso de vertido. Son criterios obligatorios para todos los vertederos, menos para los que, cuando entra en vigor la normativa pertinente, estuvieran clausurados o abandonados (año 2001, en el caso de la UE).

El número de vertederos bajo esta situación es difícil de conocer debido al escaso control que se tenía sobre la actividad. Es esperable que la mayoría de los vertederos existentes se incluyan en este grupo, puesto que es una práctica longeva y que tradicionalmente, era competencia de los ayuntamientos. Este hecho hizo que cada localidad desarrollase su propia legislación según conviniese y eligiera su propio lugar para verter los RU. El SUFALNET4EU-PROJECT (2005) estimó en 150 000 los vertederos abandonados o clausurados en Europa. Aun así, en estos casos, los estados también tienen que evitar la contaminación por otras políticas ambientales aplicables (en el caso de la UE, la Directiva Europea 2008/98/EC que establece que las autoridades competentes deben tomar las medidas oportunas y factibles para evitar que los vertederos causen daños al medio).

Actualmente, hay dos grandes estrategias de diseño de vertederos que tienden a utilizarse conjuntamente: la estrategia de contención (*containment strategy*) y la estrategia de atenuación (*attenuation strategy*) (Allen & Taylor, 2006). La primera se centra en confinar y recoger para su tratamiento las emisiones contaminantes que se producen en un vertedero. Por ello, aplican técnicas (red de drenaje, extracción de gases, balsas y tratamiento de lixiviados, sellado y cubierta artificiales, monitorización post-clausura) dirigidas a minimizar y evitar la percolación de agua a través de los residuos y la migración de los lixiviados fuera del vaso de vertido.

La segunda estrategia utiliza únicamente la barrera geológica natural, aprovechando no sólo la dilución y dispersión (Gray *et al.*, 1974), sino sobre todo, los procesos de biodegradación, filtración, rédox, precipitación, sorción e intercambio iónico para retener los contaminantes de los lixiviados. Warith & Yong (1991), Batchelder *et al.* (1998) y Yong *et al.* (1999), entre otros, comprobaron que materiales ricos en arcilla y de baja permeabilidad ($K < 10^{-5}$ m/s, con una K óptima entre 10^{-6} y 10^{-8} m/s) pueden retener los contaminantes, disminuyendo así el peligro de contaminación. A diferencia de la estrategia anterior, en el caso de la estrategia de atenuación no se aíslan los residuos del agua, por lo que la degradación de los residuos no se ve inhibida y el tiempo que tardan en estabilizarse (y por tanto, el tiempo en el que existe riesgo de contaminación por lixiviados) es sensiblemente menor (Allen, 2001). Además, en el primer caso (estrategia de contención), la instalación de barreras sintéticas encarece el diseño de vertederos hasta un coste que países menos desarrollados no pueden afrontar (Allen & Taylor, 2006).

A pesar de estas dos ventajas, la estrategia de atenuación posee inconvenientes frente a la de contención: (1) no se puede aplicar en todos los terrenos, e.g., en karsts calizos y (2) la capacidad de atenuación del sustrato debe ser correctamente estimada. Esta tarea es compleja y debe considerar multitud de factores, con sus posibles interacciones, para evitar efectos adversos, como por ejemplo, procesos de complejación que disminuirían la atenuación al aumentar la solubilidad del componente y, por tanto, su movilidad.

La previamente citada legislación europea se basa fundamentalmente en la estrategia de contención, pero también incluye una barrera geológica (estrategia de atenuación), como medida adicional de protección debido a la vulnerabilidad de las barreras artificiales (Rollin *et al.*, 1991; Christensen *et al.*, 1994; Aversch, 1995; Buss *et al.*, 1995; Surmann *et al.*, 1995) y a la existencia de contaminantes que pueden llegar a difundir a través de ellas (Potter & Yong, 1993; Rowe, 1994).

1.2.3 Contaminantes de vertederos de RU: lixiviados

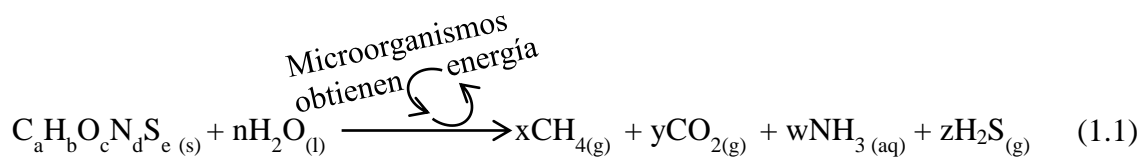
Muchos estudios realizados en la última década muestran que los lixiviados contienen contaminantes que pueden afectar negativamente a aguas superficiales y subterráneas, con su consecuente repercusión sobre la salud humana y biológica (El-Fadel *et al.*, 1997; Dickman & Rygiel, 1998; Kjeldsen *et al.*, 1998; Hernandez *et al.*, 1999; Chofqi *et al.*, 2004; Del Borghi *et al.*, 2007; Ganigue *et al.*, 2007; WHO, 2007). Su peligrosidad se debe a varios aspectos, entre ellos, la liberación de cantidades superiores a las normales de amonio, compuestos orgánicos clorados y no clorados y metales pesados (MP), causando toxicidad a los seres vivos,

eutrofización y acidificación (Baccini *et al.*, 1987; Kjeldsen *et al.*, 1998; Knobeloch *et al.*, 2000; Christensen *et al.*, 2001; Ganigue *et al.*, 2007). Garland & Mosher (1975) observaron concentraciones también elevadas de nitrógeno, manganeso, hierro y cloruro en los lixiviados (6, 700, 500 y 13 veces superiores que en las aguas residuales domésticas). En cuanto al componente orgánico, también se han registrado valores de demanda biológica de oxígeno (DBO) en los lixiviados más altos que en las aguas y lodos residuales; entre 19 y 30 veces mayores (Barber (1983) y Price (1987), respectivamente).

La cantidad que se produce de lixiviado es proporcional al agua que percola a través de los residuos, que es mayor cuanto menor es la capacidad de absorción de los residuos y cuanto mayor es la precipitación, factores que contribuyen a aumentar la tasa de infiltración. El poder de absorción de los residuos, depende de su composición (e.g., el papel es capaz de absorber el 250% de su masa en agua (Dilaj & Lenard, 1975)), del pretratamiento que hayan recibido (la trituración y pulverización disminuyen el tamaño de partícula y aumentan tres veces la capacidad de absorción (Senior, 1990)) y depende también de su compactación (la cantidad media anual de lixiviados generados por residuos con una alta compactación; i.e., densidad $\geq 0.7 \text{ t/m}^3$, equivale al 15-20% de la precipitación anual, mientras que la generada por residuos con una baja compactación; i.e., densidad $< 0.7 \text{ t/m}^3$, equivale al 20-50% (Stegmann & Ehrig, 1980)).

No se debe asumir, que como la precipitación aumenta la producción de lixiviados, hay que evitarla totalmente, e.g., mediante la impermeabilización superficial; ya que, por otra parte, aporta agua, compuesto imprescindible para transformar los residuos en sustancias inertes (Allen, 2001). Así, la precipitación desempeña un doble papel: por un lado perjudicial, al aumentar la cantidad de lixiviado producida y movilizar contaminantes pero, por otro lado beneficioso, ya que es necesaria para no prolongar la actividad contaminante de los residuos durante mucho tiempo y, además, hace que el lixiviado sea menos concentrado. El reto es establecer un equilibrio entre impedir que llegue demasiada cantidad de agua (que generaría un gran volumen de lixiviados), pero al mismo tiempo, permitir que pase una proporción suficiente para que tenga lugar la degradación de la materia orgánica (Allen, 2001).

Este proceso de degradación lo inician microorganismos que transforman la materia orgánica ($C_a H_b O_c N_d S_e$) en sustancias más simples, a través de sucesivas reacciones bioquímicas (e.g., oxidación y reducción, disolución, hidrólisis) por las que obtienen energía. La reacción (1.1) muestra, de forma general, los resultados **finales** de este proceso.



Diferentes estudios en Europa indican que la producción de lixiviados varía de 50 mm/año a más de 400 mm/año (Hjelmar *et al.*, 1995; Tatsi & Zouboulis, 2002). Son estimaciones que pueden subestimar los valores reales, puesto que suelen tener en cuenta sólo la infiltración proveniente del agua de lluvia y no el agua que procede de escorrentías

superficial y subterránea, ni la que se produce asociada a la transformación de la materia orgánica por microorganismos, por ser ambas más difíciles de determinar.

A priori, estas cantidades de lixiviado producido resultan poco significativas si se comparan con las recargas naturales de agua que entran en el sistema. Sin embargo, son muy importantes puesto que los lixiviados suelen empezar a percolar antes de que los residuos alcancen la humedad correspondiente a la capacidad de campo (Blakey, 1982), movilizándose rápidamente los contaminantes que llevan consigo. Esto es debido a dos causas, (1) a la formación de canales preferentes en masas de residuos muy heterogéneas y (2) a las precipitaciones de alta intensidad y corta duración (típicas en el clima mediterráneo), que hacen que se exceda antes la tasa máxima a la que los residuos pueden absorber las entradas de agua. Marriot (1981) estimó que los lixiviados comienzan a moverse a partir de cuándo los residuos están sólo al 55% de su capacidad de absorción.

Holmes (1980) desarrolló una ecuación (1.2) para describir el balance hídrico de un vertedero:

$$P = R + E + \Delta W \quad (1.2)$$

donde la precipitación media que cae sobre la instalación (P) es igual a la suma de tres valores calculados respecto a la superficie ocupada del vertedero: la escorrentía superficial (R), la evapotranspiración real (E) y la variación media del agua almacenada en la instalación (ΔW). R se puede maximizar con estrategias óptimas de emplazamiento de residuos y restauración final. E es favorecido por la presencia de una cubierta vegetal y por el aumento de temperatura que sufren los mismos residuos, llegando a generar una evaporación del 30% de P . El flujo del lixiviado se iguala a la tasa de infiltración cuando se termina de rellenar con residuos el vertedero (Ehrig, 1983). Senior (1990) calculó que al menos el 50% de la precipitación anual que cae sobre un vertedero se infiltra, mientras que Chofqi *et al.* (2004) señaló un valor más bajo, del 15%.

Tres años después de la ecuación del balance hídrico para vertederos, Tanaka *et al.* (1983) desarrolló la ecuación (1.3) que define el coeficiente de lixiviación en % (C) de un vertedero:

$$C = \frac{Q}{10 \cdot I \cdot A} \quad (1.3)$$

donde Q es la tasa de generación de lixiviado (m^3/d), I es la intensidad de precipitación (m/d) y A es el área en planta del vertedero (m^2). El coeficiente C toma valores muy variables, entre 13.7 y 100% (Tanaka *et al.*, 1983).

De forma similar, pero incluyendo más parámetros, Liberti *et al.* (1997) perfeccionó un modelo para predecir la producción de lixiviado en un vertedero (1.4).

$$Q_L = p \cdot S_1 - e \cdot S_2 + I_w \cdot Q_w \quad (1.4)$$

donde Q_L ($\text{m}^3/\text{año}$) es la producción de lixiviado anual, p ($\text{m}/\text{año}$) es la precipitación media anual calculada con los datos diarios, S_1 (m^2) es el área efectiva media de infiltración, e ($\text{m}/\text{año}$) es la evapotranspiración media anual estimada por las temperaturas medias

mensuales, S_2 (m^2) es el área media que ocupan los residuos depositados, I_w (m^3/t) es la humedad liberada por los residuos durante su compactación y Q_w ($t/año$) es la cantidad de residuos depositados. A pesar de que ninguna de las dos ecuaciones anteriores incorpora parámetros que reflejen casos con una barrera de baja conductividad hidráulica, K (que disminuiría el flujo del lixiviado), ni con fisuras o fracturas en la base (que, al contrario, aumentarían el flujo), constituyen una primera aproximación de la cantidad de lixiviado producido.

En cualquier caso, el agua que se infiltra a través de los residuos genera lixiviados en cantidades significativas. Estos lixiviados acaban alcanzando el suelo y, finalmente, los acuíferos, cuando las instalaciones carecen de barreras o fallan las que se instalaron. La interacción entre el lixiviado y la barrera natural geológica es función de la composición del lixiviado, característica muy compleja y variable que depende de diversos factores como, (1) el momento en el que se encuentre la degradación o estabilización de los residuos (y, por tanto, la antigüedad o edad del vertedero), (2) la estación del año, (3) la tecnología del vertedero, (4) la localización geológica y (5) la composición de los residuos. Los residuos aportan componentes a los lixiviados a través de tres vías: (1) la degradación biológica e hidrólisis de los residuos, (2) la solubilización de sales solubles contenidas en los residuos y (3) las partículas en suspensión (Taylor & Allen, 2006). Las dos primeras vías (asociadas con la evolución en la estabilización de los residuos) son las que más influyen en la composición de los lixiviados.

Varias publicaciones mostraron que existe una relación entre la edad del vertedero y las características fisicoquímicas del lixiviado (Owen & Manning, 1997; Nanny & Ratasuk, 2002; Tatsi & Zouboulis, 2002; Kulikowska & Klimiuk, 2008; Renou *et al.*, 2008; Salem *et al.*, 2008; Shouliang *et al.*, 2008). El pH aumenta con la edad del vertedero, mientras que las demandas química y biológica de oxígeno (DQO, DBO) y los ácidos orgánicos de baja masa molecular (AOBMs) sufren una rápida disminución durante los primeros cinco años (*Tabla 1.4*). La conductividad eléctrica (CE) y los sólidos disueltos (SD) también disminuyen con la edad del vertedero, pero para alcanzar los valores típicos de antes de la contaminación, necesitan más tiempo que en el caso de la DQO, la DBO o los AOBMs (*Tabla 1.4*), debido a que se ven más influidos por las fluctuaciones de estaciones **secas** y **húmedas**.

Ambos parámetros (CE y SD) están directamente relacionados con la concentración de solutos inorgánicos. Cloruro, calcio, magnesio, sulfato o fósforo disueltos varían sus concentraciones en el lixiviado debido más a las condiciones climáticas (Vadillo *et al.*, 1999; Tatsi & Zouboulis, 2002; Kulikowska & Klimiuk, 2008; Mangimbulude *et al.*, 2009) que a la antigüedad del vertedero (fase de estabilización en la que están los residuos). Durante períodos secos, se producen menores volúmenes de lixiviado, pero con mayores concentraciones de sus componentes contaminantes (hasta el doble que en períodos normales) lo que causa una mineralización del lixiviado más importante. Además, al disminuir la entrada de agua, se ralentiza la transformación de los compuestos orgánicos y, por tanto, se inhibe el proceso de estabilización de los residuos (*Ecuación (1.1)*). Todo esto genera un incremento en la CE y SD, desviándolos, durante algún tiempo, de la tendencia general decreciente provocada por la edad del vertedero.

Por otro lado, después de un evento tormentoso (alta intensidad de precipitación caída en un corto período de tiempo), los lixiviados sufren una rápida dilución, pero este efecto no es tan significativo como el anterior porque los valores diluidos vuelven rápidamente a los valores previos más concentrados. La misma dependencia climática observada en estos parámetros de los lixiviados fue presentada por Vadillo *et al.* (1999), Tatsi & Zouboulis (2002) y Lee *et al.* (2006) en vertederos de Marbella (España), Thessaloniki (Grecia), Cheonan y Wonju (Corea), respectivamente.

Entre los iones inorgánicos, el cloruro es altamente conservativo y no interacciona con el medio, permaneciendo en niveles más o menos constantes. Esto hace que las concentraciones en lixiviados jóvenes y en maduros sean similares (entre 3 200 – 4 100 mg/L en Tatsi & Zouboulis (2002) y entre 3 000 – 4 000 mg/L en la *Tabla 1.4*) y las variaciones se deban a **disminuciones** por precipitación, disolución, difusión o dispersión, o a **incrementos** por concentración o evaporación. El comportamiento del NH_4^+ es diferente al resto ya que su concentración disminuye significativamente en los primeros 3 – 8 años y, a partir de entonces, permanece constante durante largos períodos de tiempo (Belevi & Baccini, 1992; Nanny & Ratasuk, 2002; Tatsi & Zouboulis, 2002; Buss *et al.*, 2004; Allen & Taylor, 2006; Renou *et al.*, 2008; Shouliang *et al.*, 2008).

Como resultado de la revisión realizada, se muestra la *Tabla 1.4* con los valores medios de parámetros medidos en lixiviados, elaborada a partir de 25 estudios diferentes.

Tabla 1.4 Parámetros medios característicos de lixiviados en función de la edad del vertedero^a

Antigüedad vertedero	pH	CE (mS/cm)	SS (mg/L)	SD (mg/L)	NH_4^+ (mg/L)	Cl^- (mg/L)
Joven	7.0 ± 0.9	15.6 ± 7.7	1888 ± 1402	16204 ± 10882	2692 ± 3068	2966 ± 2213
n.s.	45	23	11	23	25	28
Medio	7.4 ± 0.6	17.9 ± 10.0	772 ± 287	32260 ± 26770	1267 ± 1476	3449 ± 3194
n.s.	35	22	3	21	33	25
Maduro	7.7 ± 0.9	13.2 ± 9.7	704 ± 685	6804 ± 8572	644 ± 810	3970 ± 3236
n.s.	35	17	9	9	27	17
Antigüedad vertedero	T (°C)	Rédox (mV)	DBO (mg O ₂ /L)	DQO (mg O ₂ /L)	DBO/DQO	
Joven	19.0 ± 5.9	60.1 ± 80.4	13001 ± 10672	25150 ± 20944	0.49 ± 0.30	
n.s.	20	22	23	24	23	
Medio	22.8 ± 7.6	85 ± 48.3	2621 ± 5143	7514 ± 8747	0.67 ± 1.79	
n.s.	21	20	16	39	16	
Maduro	16.1 ± 6.5	208 ± 152.0	2181 ± 4364	6409 ± 11125	0.24 ± 0.21	
n.s.	8	8	33	37	32	

CE: conductividad eléctrica (1 mS/cm \leftrightarrow 10² mS/m), SS: sólidos en suspensión, SD: sólidos disueltos, T: temperatura, DBO/DQO: demanda biológica/química de oxígeno, n.s.: tamaño muestral.

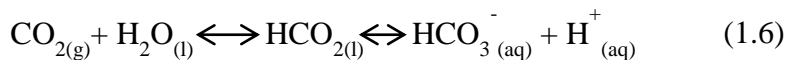
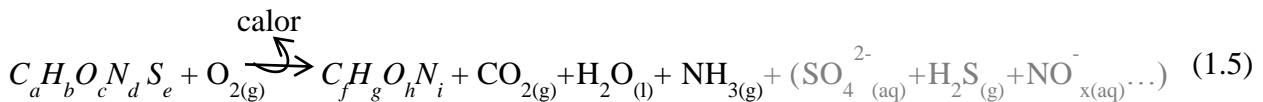
Clasificación de vertederos por edad de Renou *et al.* (2008): Joven: <5 años, Medio: 5-10 años, Maduro: >10 años.

^a Tratamiento estadístico de datos recopilados de Tejero *et al.* (1991), Owen & Manning (1997), Vadillo *et al.* (1999), Cecen & Cakiroglu (2001), El-Fadel *et al.* (2002), Nanny & Ratasuk (2002), Tatsi & Zouboulis (2002), Marttinen *et al.* (2003), Chofqi *et al.* (2004), Statom *et al.* (2004), Zairi *et al.* (2004), Mohammadzadeh *et al.* (2005), Banar *et al.* (2006), Mor *et al.* (2006), Lobo & Tejero (2007), Sanchez-Chardi & Nadal (2007), Spagni *et al.* (2007), Kulikowska & Klimiuk (2008), Renou *et al.* (2008), Salem *et al.* (2008), Shouliang *et al.* (2008), Swati *et al.* (2008), Depountis *et al.* (2009), Morillas *et al.* (2009).

Por lo tanto, se pueden distinguir distintos tipos de lixiviados en función de la antigüedad del vertedero o, lo que es lo mismo, la fase de degradación y estabilización en la que se encuentren los residuos (Kjeldsen *et al.*, 2002):

- Lixiviados de la etapa aerobia (vertederos recién instalados).
- Lixiviados de la etapa anaerobia acetogénica o ácida (vertederos jóvenes e intermedios).
- Lixiviados de la etapa anaerobia metanogénica o básica (vertederos maduros).

Un vertedero al principio de su actividad pasa por una fase inicial denominada **etapa aerobia**, durante la cual, la materia orgánica (proteínas, carbohidratos, grasas) se degrada por microorganismos aerobios que consumen el O₂ disponible en los residuos. Así, los microorganismos consiguen energía oxidando materiales reducidos (e.g., materia orgánica). La degradación consiste en una cadena de reacciones de óxido-reducción e hidrólisis exotérmicas cuyos productos finales son, mayoritariamente, CO₂, agua y aumento de la temperatura (hasta 60-70 °C) y, en caso de compuestos orgánicos con nitrógeno (e.g., proteínas) o azufre, también se forma NO₃, NH₄⁺, SO₄²⁻ o S₂H. En las reacciones intermedias se forman subproductos como aminoácidos, ácidos grasos, glicerol, NO₃ y H₂S (1.5). El CO₂ liberado como gas se disuelve en agua formando ácido carbónico (H₂CO₃) que rápidamente se disocia en el anión bicarbonato (HCO₃⁻) a pH neutros (6-10), como es el caso de los lixiviados (1.6).



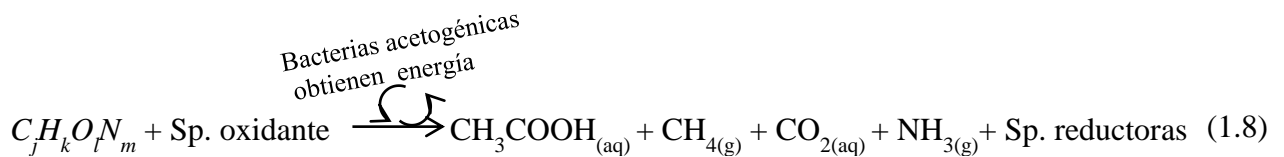
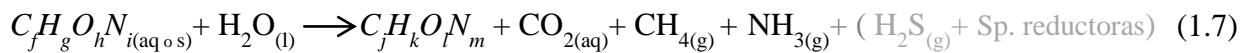
$C_a H_b O_c N_d S_e$ = materia orgánica compleja, carbohidratos con varios grupos funcionales, largas cadenas carbonadas y distinta saturación, lípidos, proteínas... complejos.

$C_f H_g O_h N_i$ = materia orgánica menos compleja, ácidos amino, ácidos grasos, alcoholes polihidroxílicos...

Es una etapa corta que transcurre durante los primeros días o semanas (más tiempo en posiciones superficiales del vertedero) ya que al cubrirse diariamente los residuos con material inerte e inhibirse la circulación de aire por su compactación, el O₂ no se repone. Por ello, en esta etapa no se producen grandes cantidades de lixiviados, la mayoría tienen pH ≈ 7 y provienen de la propia humedad de los residuos que se compactan y de las precipitaciones. A pesar de la escasa duración de esta fase, la cantidad de CO₂ que se forma es importante y su fuente principal de carbono son los azúcares solubles.

A continuación, cuando todo el O₂ de los residuos ha sido reducido durante la etapa aerobia y el ambiente pasa a ser anaerobio, se produce la **etapa anaerobia acetogénica o ácida**. En esta etapa, reacciones de hidrólisis, fermentación y/o proteolíticas, con la intervención de bacterias, transforman los subproductos de la fase anterior (polímeros, carbohidratos...) en monosacáridos, ácidos orgánicos de baja masa molecular (AOBMs, fundamentalmente ácidos grasos volátiles, AGV; i.e., ácidos carboxílicos de baja masa

molecular) y alcoholes (Filip & Kuster, 1979; Jones & Grainger, 1983) (1.7). Los ácidos carboxílicos (e.g., butirato $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$, propionato $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$, acetato CH_3COO^-) se acumulan en esta etapa debido a una actividad microbiana desigual. Las bacterias acetogénicas consumen oxidantes sólidos o disueltos distintos al oxígeno en reacciones de fermentación donde se alimentan de los ácidos carboxílicos que se van acumulando, de glúcidos o de alcoholes, dando lugar a sustancias cada vez más simples, la última de ellas es el ácido acético (1.8).



$C_f H_g O_h N_i$ = materia orgánica menos compleja que inicialmente, ácidos amino, ácidos grasos, alcoholes...

$C_j H_k O_l N_m$ = materia orgánica más sencilla que $C_f H_g O_h N_i$, ácidos carboxílicos, monosacáridos, AOBMs (e.g., AGV), alcoholes, glúcidos... sencillos

Debido a la generación de AOBMs (donde se incluyen AGV) y CO_2 como subproductos durante la hidrólisis y fermentación de la fase acetogénica, el pH pasa de neutro (fase inicial aerobia) a ácido. Un pH ácido hace que el lixiviado sea más agresivo, aumentando su capacidad para solubilizar muchos compuestos, e.g., MP, calcio, magnesio... que al solubilizarse pueden formar complejos con ácidos volátiles libres (Harmsen, 1983). Además, los lixiviados de esta fase poseen también altas concentraciones de iones inorgánicos (Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+), especialmente de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, por percolar entre residuos compuestos de materiales fácilmente solubles.

En esta segunda etapa, la degradación de la materia orgánica sigue teniendo lugar por microorganismos que la oxidan, pero las reacciones que se producen son de fermentación (oxidación anaerobia). Al agotarse el oxígeno, los microorganismos utilizan otros oxidantes (disueltos y precipitados) siguiendo un orden marcado por el que más poder oxidante tenga: primero consumen el NO_3^- , le sigue el MnO_2 , a continuación el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y luego el SO_4^{2-} (Taylor & Allen, 2006). Finalmente, se reduciría el CO_2 a CH_4 , pero esto sería en la etapa siguiente. De este modo, con el paso del tiempo, el Eh va disminuyendo, haciéndose el medio más anaeróbico y más reductor. Así, mientras la materia orgánica se oxida, las especies oxidadas se reducen, disminuyendo en el orden previamente señalado y las especies reductoras que forman se van acumulando, en el orden NO_2^- , NH_4^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} y S^{2-} (y CH_4 en la siguiente fase) (Fig. 1.8).

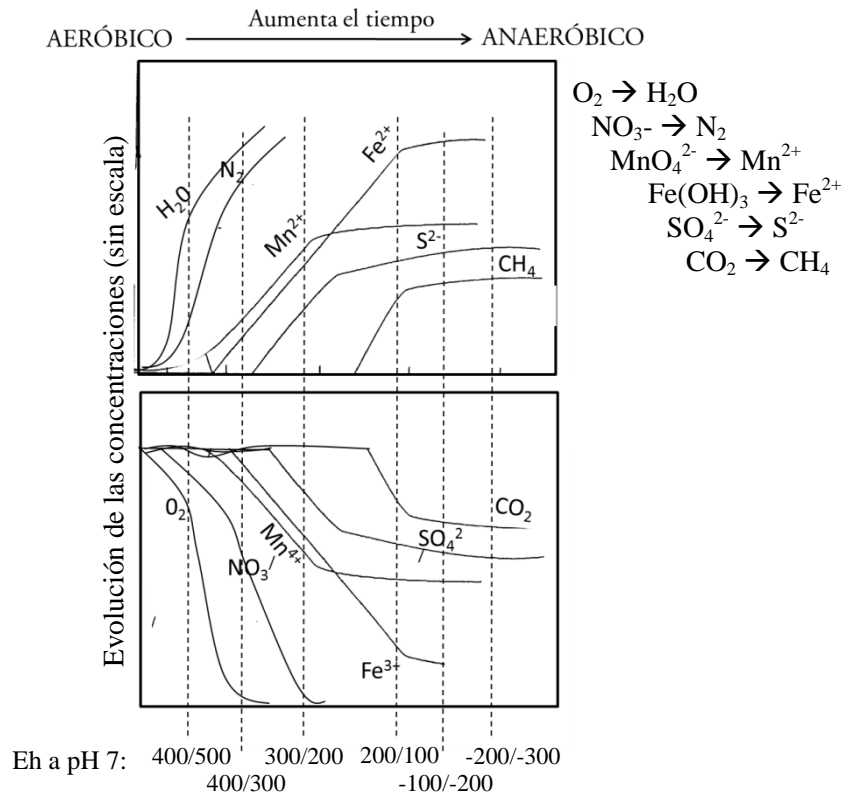
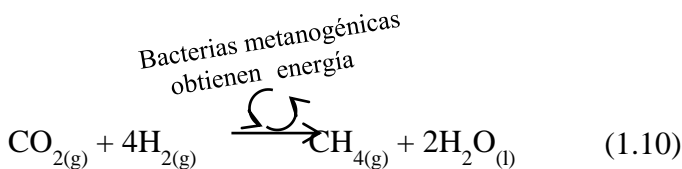
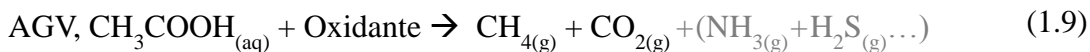


Fig. 1.8 Secuencia y evolución de compuestos reducidos (arriba) y oxidados (abajo) al pasar de condiciones aerobias a anaerobias. Potenciales rédox (Eh; mV) en los que ocurren las reacciones cuando el pH del medio es 7.

Los siguientes vertederos más antiguos, se encuentran en la **etapa anaerobia metanogénica o básica**. Durante esta etapa, bacterias metanogénicas terminan por convertir todos los ácidos carboxílicos (fundamentalmente AGV) y subproductos producidos en la etapa acetogénica en CH₄, CO₂, H₂, agua y, se puede producir algo de NH₃/NH₄⁺ y H₂S (1.9, 1.10). Los gases principales son el CH₄ y el CO₂, correspondiendo al 60% y 40% del gas generado, respectivamente. La transición de la etapa anterior acetogénica (última especie en reducirse: el SO₄²⁻) a la etapa metanogénica ocurre a un potencial rédox menor, cuando comienza la reducción del CO₂, que pasa a CH₄. Esta transición, se identifica por un aumento gradual en la generación del gas CH₄ al mismo tiempo que disminuye la generación de H₂, CO₂ y AGV.



El metano (que a diferencia del CO₂ no se solubiliza y es muy volátil) se genera en grandes cantidades, sobre todo al principio de la etapa (50-70%) por lo que algunos vertederos lo aprovechan para generar energía (plantas de cogeneración). Es un gas de

condiciones altamente reductoras (más que en las fases anteriores) que se forma en ausencia de oxígeno.

Taylor & Allen (2006) describen que la descomposición de la materia orgánica durante la etapa acetogénica reduce el potencial rédox a <330 mV. Este cambio permite que tenga lugar la siguiente etapa (metanogénica), durante la que se produce la fase final de degradación. Así, todo el nitrógeno se reduce a amonio, el manganeso e hierro se movilizan y se libera H_2S y CH_4 . En la etapa metanogénica, el CH_4 indica un gran ambiente reductor con Eh del orden de -400 mV (Taylor & Allen, 2006). Banar *et al.* (2006) reflejan también éste decrecimiento del potencial rédox con el tiempo.

La disminución del Eh con el tiempo que se acaba de describir no se refleja en la *Tabla 1.4* debido al escaso número de datos encontrados para vertederos maduros (ocho), lo que hace que la media calculada sea poco representativa. Además, también puede influir que en períodos de lluvia, si percola gran cantidad de agua y los residuos y terrenos subyacentes son poco permeables, el potencial rédox aumenta, debido al oxígeno disuelto y a oxidantes aportados con el agua de lluvia (e.g., NO_3^-) (Lee *et al.*, 2006).

En la etapa metanogénica, al disminuir y, finalmente, eliminarse los ácidos, el pH del lixiviado se hace más básico. Estas condiciones más alcalinas pueden hacer que precipiten elementos disueltos en los lixiviados durante la fase ácida anterior (e.g., calcio, hierro, manganeso, MP u otros contaminantes) en forma de sulfuros, hidróxidos y carbonatos, disminuyendo sus concentraciones en solución (Harmsen, 1983). Además del pH, debido al bajo potencial rédox, la precipitación de sulfuros puede verse también favorecida (Taylor & Allen, 2006).

Algunos autores, dividen la etapa metanogénica en dos: una primera etapa en la que comienza el proceso anaerobio metanogénico y una segunda etapa final de estabilización. A pesar de que en esta etapa se completa casi toda la solubilización de los componentes mayoritarios de los residuos, su estabilización continuará durante varias décadas.

Cuando termina la etapa de metanogénesis (duración estimada en un siglo), hay una última fase: la etapa húmica. Esta etapa está poco estudiada y se cree que puede durar hasta miles de años (Bozkurt *et al.*, 2001). Hay muy pocas referencias en la literatura sobre la etapa húmica, así como sobre descripciones de los procesos que tienen lugar en ella (Bozkurt *et al.*, 1999). Por este motivo, no se tiene en cuenta como una de las fases de la evolución de los residuos en vertederos.

Las tres fases principales (aerobia, acetogénica y metanogénica) suelen ocurrir simultáneamente en distintas zonas de un mismo vertedero.

A pesar de que la composición de un lixiviado depende de muchos factores (*Fig. 1.9*), la fase en la que se encuentra la degradación de los residuos es la que principalmente determina dicha composición. Se acaba de exponer cómo esa degradación y estabilización de los residuos sigue una sucesión de procesos físicos, químicos y biológicos ordenada en el tiempo,

descrita anteriormente por Ehrig (1983), Andreottola & Cannas (1992) y Qasim & Chiang, (1994).

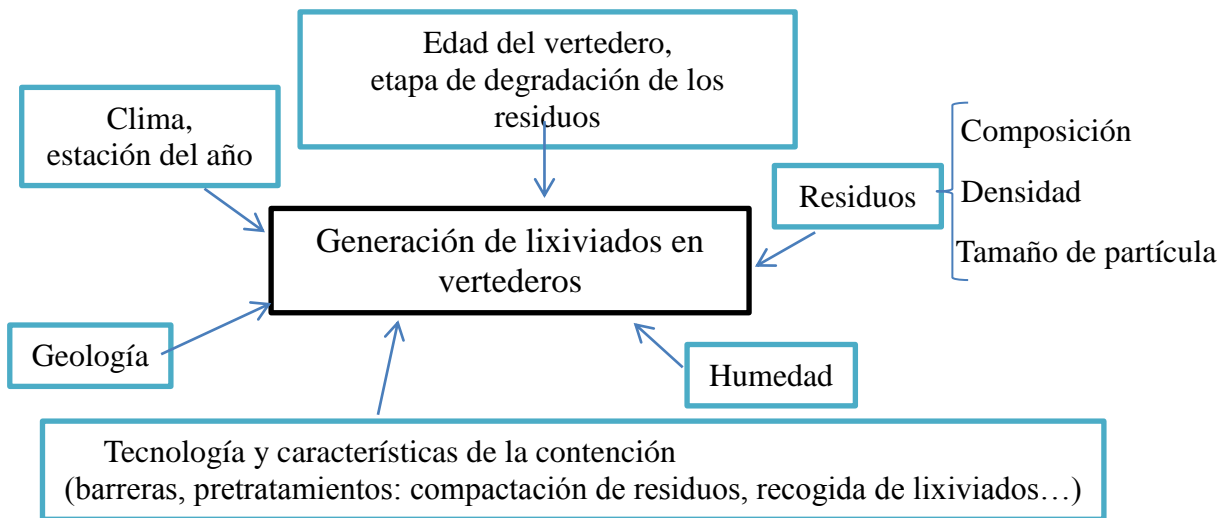


Fig. 1.9 Factores que influyen en la generación y características de lixiviados de vertederos.

Las dos últimas fases (acetogénica y metanogénica) son esenciales para la estabilización de los residuos y generación de lixiviados, dado que son las más duraderas (varios años). En ellas se basó la preparación de los lixiviados para el experimento de demostración (o difusión) de las cuatro columnas incluido en el *Subapartado 2.1.3*.

Un lixiviado de la etapa acetogénica (joven) se caracteriza por un $\text{pH} \leq 7$, elevada capacidad para solubilizar muchos compuestos, altos valores de materia orgánica (principalmente AOBMs como ácido acético, ácido propiónico, ácido n-butírico), altas concentraciones de solutos inorgánicos (especialmente amonio, sodio y cloro) y, por contra, bajas cantidades de sulfatos y compuestos recalcitrantes de alta masa molecular (ácidos húmicos y fúlvicos, MP). Harmsen (1983) encontró que en esta etapa el 95, 0.8 y 0.7% del COT corresponde a AOBMs, aminas volátiles y etanol, respectivamente, y sólo un 1.3% son compuestos de alta masa molecular.

Por otro lado, un lixiviado de la etapa metanogénica (maduro) se caracteriza por una carga orgánica sensiblemente menor (DBO y DQO del lixiviado mucho más baja) que, a diferencia de la fase previa, está constituida principalmente por compuestos orgánicos con masas moleculares $>1\ 000$ (e.g., materiales húmicos) y no polares. No se detectan AOBMs, aminas volátiles ni etanol, que eran los que predominaban en la fase anterior. El pH aumenta (puede llegar a 9) y, en general, las concentraciones de iones inorgánicos en el lixiviado son menores que en la fase anterior, disminuyendo con el paso del tiempo, excepto para los componentes conservativos y para el NH_4^+ , catión que persiste durante largos períodos (Chu *et al.*, 1994; Rowe *et al.*, 1995; Hutchings *et al.*, 1998; Tatsi & Zouboulis, 2002; Pivato & Raga, 2006).

Un indicador de la fase de estabilización de un vertedero es la relación DBO/DQO en el lixiviado (*Tabla 1.5*): altos valores de DBO/DQO corresponden a vertederos en la etapa inicial aerobia y de acidificación, mientras que bajos valores de DBO/DQO son típicos de la

fase final anaerobia metanogénica. Estos valores menores de DBO/DQO en el lixiviado reflejan una disminución en la cantidad de materiales biodegradables, bajas concentraciones de AGV y relativamente altas cantidades de compuestos húmicos, fúlvicos y sus similares; en los lixiviados. Esto coincide con la revisión hecha en la *Tabla 1.4*.

Tabla 1.5 Relación DBO/DQO del lixiviado con la edad del vertedero

Referencia	DBO/DQO lixiviado de vertedero joven	DBO/DQO lixiviado de vertedero medio	DBO/DQO lixiviado de vertedero maduro
Banar <i>et al.</i> (2006)	0.5	$0.2 < X < 0.5$	0.2
Taylor & Allen (2006)	>0.7		<<0.7
Renou <i>et al.</i> (2008)	>0.3	$0.1 < X < 0.3$	<0.1
Chofqi <i>et al.</i> (2004)	0.85	$0.05 < X < 0.85$	0.05
Kjeldsen <i>et al.</i> (2002)			<0.1
Ehrig (1988)	>0.4		
Robinson (1995)	>0.7		
SWANA (1997)	>0.5	$0.1 < X < 0.5$	<0.1

Debido a la gran diversidad de componentes encontrados en los lixiviados, existen distintas clasificaciones que los agrupan y que suelen usarse para agilizar y facilitar el proceso de estudio. A continuación se expone la clasificación de contaminantes presentes en los lixiviados propuesta por Kjeldsen *et al.* (2002):

- **Materia orgánica disuelta:** medida como carbono orgánico total soluble (COTS) o como DQO. Son principalmente AGV generados en vertederos jóvenes de la etapa acetogénica y compuestos tipo húmicos y fúlvicos en vertederos de la etapa final metanogénica. Constituyen los compuestos reducidos y, por tanto, potenciales dadores de electrones en reacciones de óxido-reducción. A medida que pasa el tiempo y los residuos se degradan, los compuestos orgánicos típicos de los lixiviados van disminuyendo (1) en cantidad, (2) en proporción de compuestos fácilmente degradables vs. los que difícilmente se degradan y (3) en complejidad (de polímeros a monómeros).
- **Componentes mayoritarios inorgánicos:** calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}), sodio (Na^+), potasio (K^+), amonio (NH_4^+), hierro (Fe^{2+}), manganeso (Mn^{2+}), cloruro (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}), bicarbonato (HCO_3^-). Están en altas concentraciones y son importantes en reacciones redox (principalmente Fe^{2+} , Mn^{2+} , SO_4^{2-}). El cloruro es un ión conservativo (Owen & Manning, 1997), por lo que a veces se usa como trazador del frente de contaminación por lixiviados. El HCO_3^- está en altas concentraciones en los lixiviados metanogénicos, constituyendo, en muchos casos, el componente principal. Debido a esto, algunos estudios de vertederos antiguos usan el HCO_3^- como indicador de la contaminación por lixiviados (Jorstad *et al.*, 2004). El Na^+ , K^+ , Cl^- y NH_4^+ no muestran variaciones significativas entre la etapa acetogénica y la metanogénica (Christensen *et al.*, 2001). En otros casos, existen variaciones de la concentración de los iones en función de la etapa de degradación de los residuos. Los SO_4^{2-} disminuyen durante la etapa metanogénica debido a que al descender el Eh bacterias sulfatorreductoras los reducen a sulfuros, produciendo H_2S (Kjeldsen *et al.*, 2002). El Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} y Mn^{2+} también disminuyen al pasar de la etapa acetogénica a la metanogénica, debido a que al aumentar el pH, estos cationes tienden a precipitar en forma de hidróxidos. Finalmente, el NH_4^+ a menudo persiste en altas concentraciones en lixiviados maduros, por lo que constituye una mayor amenaza que la materia

orgánica, los ácidos reducidos orgánicos o el sulfato que tienen valores máximos al principio (residuos recientemente depositados) y luego decrecen más rápidamente.

- **Metales pesados (MP):** cadmio (Cd^{2+}), cromo (Cr^{3+}), cobre (Cu^{2+}), plomo (Pb^{2+}), níquel (Ni^{2+}) y cinc (Zn^{2+}). Debido al pH generalmente básico de los lixiviados, suelen estar en bajas concentraciones (Chofqi *et al.*, 2004; Frascari *et al.*, 2004) por debajo de los límites para “aguas de consumo humano” establecidos por la EPA (Environmental Protection Agency). Es en la etapa acetogénica, bajo pH ligeramente ácidos, cuando los MP se solubilizan y pueden formar complejos con los ácidos orgánicos reducidos que se producen en esta fase. Al mismo tiempo, la disminución del potencial redox en el tiempo, provoca un efecto doble, uno que potencia la movilidad de los MP y otro que favorece su inmovilización. En condiciones de bajo potencial redox, se aumenta la presencia de la especie reducida NH_4^+ , catión que puede formar complejos con MP, manteniéndolos en el lixiviado y, por tanto, en estado móvil. Por otro lado, se favorece igualmente la presencia de los MP en sus estados reducidos, e.g., Cr^{3+} , Fe^{2+} o Mn^{2+} , especies que precipitan fácilmente como sulfuros, hidróxidos y carbonatos. Al mismo tiempo, a medida que se acerca la fase metanogénica, además de la disminución del Eh, el pH aumenta.
- **Compuestos orgánicos xenobióticos:** hidrocarburos aromáticos, fenoles, alifáticos clorados, pesticidas... presentes en concentraciones relativamente bajas (<1 mg/L), dependiendo de la naturaleza de los residuos depositados.

El peligro de contaminación por lixiviados ocurre no sólo durante el período de funcionamiento del vertedero, si no que se prolonga después de su clausura. Esto se debe a que se siguen generando lixiviados puesto que los residuos se liberan lentamente de las bolsas de basura y algunos tardan mucho tiempo en degradarse, e.g., compuestos de celulosa. Además, el proceso activador de la degradación (la precipitación) continúa (Committee to Assess the Performance of Engineered Barriers, 2007). Los residuos pueden tardar décadas o, en condiciones adversas, siglos desde que se cierra el vertedero, en convertirse en sustancias inocuas (Kjeldsen *et al.*, 2002; Joseph *et al.*, 2003; Ritzkowski *et al.*, 2006; Taylor & Allen, 2006; Bjerg *et al.*, 2009). Aunque algunos autores hablan incluso de milenios (Bozkurt *et al.*, 2000; Hyks *et al.*, 2009), lo más frecuente son afirmaciones del orden de cientos de años como período durante el cual un vertedero de RU más o menos grande potencialmente puede liberar contaminantes a niveles inaceptablemente altos (Rowe *et al.*, 2004).

Por otro lado, incluso cuando los residuos ya se han descompuesto totalmente y constituyen sustancias inertes, los contaminantes previamente liberados persisten y, por tanto, pueden migrar (Chen *et al.*, 2005). Por todo esto, es importante que las barreras utilizadas continúen funcionando el tiempo que sea necesario.

1.2.4 Materiales de barrera mineral: arcillas

Los impactos ambientales de vertederos de RU surgen de la migración de lixiviados fuera de la instalación de vertido, liberándose al suelo (El-Fadel *et al.*, 1997). En este contexto es fundamental una de las distintas funciones que desempeña el suelo: la de filtro de contaminantes (Tabla 1.6).

Tabla 1.6 Funciones de un suelo no degradado

FUNCIONES DEL SUELO
➤ Medio en el que crecen las plantas
➤ Regulador del flujo de agua
➤ Reciclado de nutrientes
➤ Filtro de contaminantes
➤ Soporte de estructuras

La propiedad más importante de un suelo, por ser la que más influye en su comportamiento, es la textura o *tamaño de las partículas*. Esta propiedad física influye en otras características del suelo, permitiendo inferirlas a través del conocimiento de la textura. El hecho de que sea difícil que la textura sufra modificaciones, hace que se estudie en un rango amplio de situaciones.

El término arcilla se usa en dos contextos: uno textural y otro mineralógico. El **término textural arcilla** define uno de los intervalos en los que se clasifica el tamaño de partículas de un suelo, concretamente la fracción sólida *fin*a formada por partículas de diámetro $<2 \mu\text{m}$ (Fig. 1.10). En el segundo caso, se habla de **minerales de la arcilla**, es decir, un tipo de minerales que pertenecen a la subclase filosilicatos y que además, deben tener un tamaño de partícula $<2 \mu\text{m}$. Estos minerales, son los constituyentes fundamentales de sedimentos, lutitas (rocas sedimentarias detríticas) y gran parte de los suelos en su fracción arcillosa, debido a que, la mayoría, son productos finales de la meteorización y alteración hidrotermal de otros minerales (silicatos formados a mayores presiones y temperaturas, e.g., feldespatos, micas, piroxenos, vidrios volcánicos) que en el medio exógeno se hidrolizan.

SICS	2 mm	20 μm	2 μm	...
	Arena	Limo	Arcilla	
	Arena	Limo	Arcilla	
USDA	2 mm	50 μm	2 μm	...

Fig. 1.10 Clasificación del diámetro de partículas finas ($<2 \text{ mm}$) según el sistema internacional SICS y según el sistema de Estados Unidos USDA.

Se suele clasificar el suelo en 12 clases texturales según su composición porcentual de arcilla, limo y arena (Fig. 1.10). Para ello, después de determinar el porcentaje en masa de cada fracción (e.g., 9% limos, 67% arcillas y 23% arenas) se representa una recta por cada valor en un triángulo de texturas (Fig. 1.11) y la zona donde caiga la intersección de las tres rectas, es la clase textural de ese suelo (en el ejemplo sería clase *Arcillosa*).

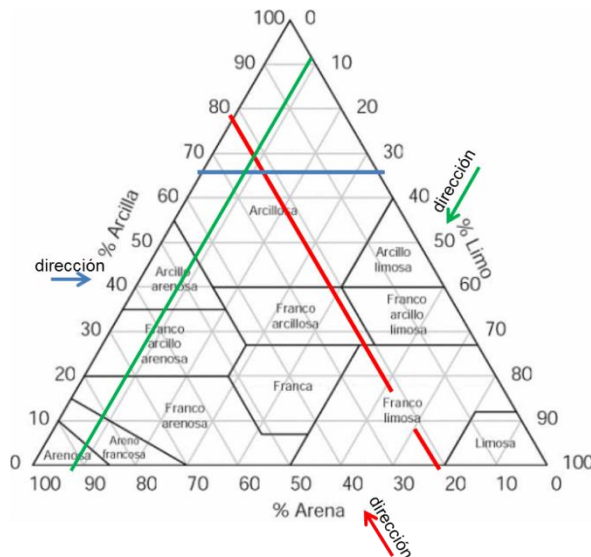


Fig. 1.11 Localización de una muestra ejemplo en el diagrama textural basado en el porcentaje de arenas, limos y arcillas (USDA).

Los suelos que pertenecen a la misma clase textural presentan similar comportamiento y manejo. No todas las fracciones texturales (arena, limo, arcilla, Fig. 1.10) influyen con igual fuerza sobre las características del suelo. La fracción que más condiciona el comportamiento físico-químico del suelo es la arcilla. Así, un suelo con un porcentaje en arcilla relativamente bajo (a partir del 20-30%) se clasifica dentro de una de las clases texturales que incluye el término arcilla o arcillosa (arcillosa, arcillo-arenosa, franco-arcillosa, arcillo-limosa...) porque las partículas de tamaño arcilla explican en gran parte la actividad de ese suelo. Mientras que la arena, necesita estar presente en mayores proporciones (44-50%) para que condicione en igual medida el comportamiento de un suelo (Fig. 1.11). Todos los materiales de suelo estudiados en la tesis tienen un porcentaje en arcillas $>30\%$, por lo que son tipo arcillosos (tanto los sustratos bajo vertederos reales, como el material arcilloso del experimento de demostración con los lixiviados).

La gran influencia de la fracción arcilla en el comportamiento de un suelo, se debe a las características de esta fracción. Un suelo arcilloso se caracteriza por un predominio de micro y mesoporos (<50 nm, McCusker *et al.*, 2001) que es lo que hace que tenga una alta superficie específica (área resultante de sumar la superficie externa más, en caso de que exista, la superficie interna de las partículas, por unidad de masa). Esto hace que el agua se retenga más fuertemente (fuerzas capilares), aumentando la cantidad de agua adsorbida y, por tanto, la reserva de agua utilizable por las plantas. Al haber más agua en el espacio poroso, disminuye la zona ocupada por el aire, por eso son suelos de baja aireación. Esto, junto con su baja conductividad hidráulica, K (i.e., capacidad de transmitir agua), hacen que sean suelos ricos en nutrientes y agua para las plantas y con una elevada compacidad. La alta superficie específica, como consecuencia de la micro-mesoporosidad, determina su capacidad de intercambio iónico (definición en la pág. 35).

Por otro lado, estos materiales son muy adherentes, plásticos y, dependiendo de los minerales arcillosos que predominen, algunos tienen capacidad de hincharse o contraerse cuando se hidratan o deshidratan. La plasticidad de las arcillas se debe a que el agua forma

una envuelta sobre las partículas laminares produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas. Varía según el catión adherido en la superficie de la arcilla, pero en general, cuanto más pequeñas sean las partículas y más imperfecta su estructura, más plástico es el material. La *Tabla 1.7* muestra las relaciones de la textura con éstas y otras propiedades del suelo. Aunque se representa la textura como una variable compartimentada, en realidad es una variable continua y, por tanto, también las variaciones en las propiedades son graduales. Más adelante, se tratarán las propiedades más importantes para cada uno de los distintos tipos de arcilla (pág. 29).

Tabla 1.7 Influencia de la textura en distintas propiedades del suelo

	Arena	Limo	Arcilla
Espacio poroso total	Bajo	Medio	Alto
Tamaño medio de poros	Alto	Medio	Bajo
Aireación	Alto	Medio	Bajo
Densidad aparente	Bajo	Medio	Alto
Infiltración agua	Alto	Medio	Bajo
Conductividad hidráulica-permeabilidad (<i>K</i>)	Alto	Medio	Bajo
Drenaje	Alto	Medio	Bajo
Retención de agua que no se pierde por gravedad	Bajo	Medio	Alto
Color	Claros		Rojizos
Temperatura	Calientes		Fríos
Superficie específica	Bajo	Medio	Alto
Capacidad de intercambio catiónico, CIC	Bajo	Medio	Alto
Reserva de nutrientes	Bajo	Medio	Alto
Pérdidas de constituyentes por lavado (tránsito de agua)	Alto	Medio	Bajo
Contenido en materia orgánica	Bajo	Medio	Alto
Compactación del suelo	Bajo	Medio	Alto
Dificultad de laboreo	Bajo	Medio	Alto
Filtro de retención de contaminantes	Bajo	Medio	Alto
Sellado y encostramiento	Bajo	Alto	Bajo ^c
Erosión hídrica	Alta (arena muy fina) ^a	Alta	Baja ^c
	Baja (otras arenas)		
Erosión eólica	Alta (arena fina&muy fina) ^b	Media	Baja
	Media (otras arenas)		

^a 150-100 µm.

^b 50-250 µm.

^c si forma agregados.

Muchos estudios consideran la arcilla como el material natural con mayor capacidad para retener contaminantes (Churchman *et al.*, 2006). En el caso del vertido de residuos, Rowe *et al.* (1995), Hermanns Stengele & Plötze (2000), Techer *et al.* (2001), Joseph *et al.* (2003), Frascari *et al.* (2004), Bellir *et al.* (2005) y Chen *et al.* (2005) comprobaron la eficacia de utilizar arcillas como barrera de los contaminantes producidos en vertederos. Zhang *et al.* (1990) y Ikem *et al.* (2002) observaron que la textura de un suelo influía en la distribución de metales, los cuáles se concentraban en mayores cantidades cuanto más pequeño fuera el tamaño de partícula. Análogamente, Marzougui & Ben Mammou (2006) analizaron muestras

de suelo bajo un vertedero sin barrera y detectaron que las mayores concentraciones de MP y materia orgánica se hallaban en las capas más ricas en arcilla, que además, eran las de mayor valor de superficie específica.

Esto es debido a la baja permeabilidad, alta superficie específica, elevada actividad química y gran soporte de la actividad biológica de las arcillas (*Tabla 1.7*). Una baja conductividad hidráulica (K) origina que los líquidos se muevan a velocidades lentas y que el drenaje sea escaso. La alta superficie específica de las arcillas (*Tabla 1.8*) hace que exhiban una gran superficie, aumentando la interacción con mayor cantidad de moléculas e iones (contaminantes) disueltos en los fluidos, mediante mecanismos de sorción (absorción y adsorción), precipitación química o, más específico de las arcillas, intercambio iónico (Sawhney, 1996; Owen & Manning, 1997; Bradl, 2004; Heister *et al.*, 2006; Goldberg *et al.*, 2007; Galvao *et al.*, 2008). Estos mecanismos se detallarán más adelante. Por ello, en la presente tesis se han estudiado vertederos colocados sobre suelos arcillosos o antiguas canteras de arcilla, susceptibles de cumplir con las características de una barrera natural geológica.

Tabla 1.8 Valores medios de superficie específica en distintas texturas de suelo y materiales

Suelos		cm ² /g	m ² /g
Arena	muy gruesa ^a	11-23	(11-23)·10 ⁻⁴
	gruesa ^a	23-45	(23-45)·10 ⁻⁴
	media ^a	45-91	(45-91)·10 ⁻⁴
	fin ^a	91-227	(91-227)·10 ⁻⁴
Limo ^a		454-1 130	0.0454-1.13
Arcilla	Esmectita (2:1)		40-800 ^{a, b} , 10-800 ^c *
	Ilita (2:1)		10-100 ^b , 50-100 ^c *
	Caolinita (1:1)		5-40 ^b , 10-20 ^c , 15-50 ^d
	Clorita (2:1:1)		10-55 ^b
	Vermiculita (2:1)		1-800 ^{b, c}
Otros materiales	Hidr/óxidos de Fe/Al (pH 8.0)		25-40 ^c
	Material húmico		≈ 800 ^c

^a University of Wisconsin-Madison (2010). ^b Encyclopædia Britannica (2011). ^c Czurda (2006).

^d García & Suárez (2009). Caolinita de alta cristalinidad hasta 15 m²/g y de baja cristalinidad hasta 50 m²/g.

* Depende de la participación de la superficie interna, los valores más bajos corresponden a superficies específicas externas.









Hay distintos tipos de arcillas y no todas tienen las mismas propiedades: Chen *et al.* (2005) estableció que la retención de contaminantes está muy relacionada (en más de un 80%) con la composición de la capa arcillosa. Asimismo, Koutsopoulou *et al.* (2010) observó que distintas arcillas usadas en vertederos adsorben distintos tipos de compuestos. Dentro de este marco, la tesis aborda el estudio de la distribución en profundidad de parámetros después de un largo período de tiempo en vertederos reales localizados sobre diferentes sustratos arcillosos (primera actividad) y en vertederos simulados en distintas etapas de maduración

sobre una misma localización arcillosa (segunda actividad). Esto permite evaluar los tipos de materiales y relacionarlos con la capacidad de retener contaminantes.

Un **material arcilloso** comprende un amplio rango de litologías en las que predomina, o al menos es significativo, el contenido en **minerales de la arcilla**. Los materiales arcillosos pueden estar constituidos por una única fase mineral (e.g., la roca bentonita por un mineral tipo esmectita); pero no es lo común, ya que la inmensa mayoría de las arcillas presentan otras fases minerales (que pueden ser otros filosilicatos u otros minerales accesorios) acompañando a la fase mineral arcillosa. Los minerales accesorios (e.g., cuarzo, feldespatos o calcita) se hallan en cantidades variables y pueden afectar al comportamiento y propiedades de los materiales arcillosos.

Ahora bien, ¿qué son los minerales de la arcilla? Se trata de filosilicatos que aparecen en la fracción menor de 2 μm de sedimentos y suelos. Los filosilicatos son un tipo de minerales formados por diversos cationes y el grupo aniónico $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Este anión complejo se forma por la unión de un Si^{4+} a cuatro O^{2-} . La principal diferencia de los filosilicatos con el resto de los silicatos es su estructura. Para estudiarla, se utilizan modelos de poliedros que representan los números de coordinación de los cationes con los aniones. El catión, que se halla en el centro del poliedro, posee un **número de coordinación** que es el número de aniones que le rodea y que se sitúan en los vértices del poliedro. Este número se designa con notación romana entre corchetes ($[\text{Si}^{4+}]^{\text{IV}}$, $[\text{Al}^{3+}]^{\text{VI}}$... catión en coordinación [IV], [VI]..., significa que está rodeado de 4, 6... aniones) o análogamente a la forma geométrica (coordinación tetraédrica, octaédrica... significa que se forma un tetraedro, octaedro... y por tanto, el catión está rodeado de 4, 6... aniones). El número de coordinación y, por consiguiente, el poliedro, dependen de la relación entre el tamaño del catión y los aniones (normalmente oxígeno y OH) con los que esté coordinado (Klein & Hurlbut, 1993). La *Tabla 1.9* ilustra los distintos tipos de coordinación que se pueden dar en función de la relación entre los radios catiónico y aniónico.

Tabla 1.9 Relación de radios entre distintos cationes con el oxígeno. Poliedros y números de coordinación de los cationes más comunes con el oxígeno

$\frac{r_{\text{catión}}}{r_{\text{anión}}}$	Figura geométrica	 catión  anión	Nº de aniones	Cationes	Coordinación
<0.15	Línea		2		[II] – lineal
0.15-0.25	Triángulo		3	C^{4+}	[III] – triangular
0.25-0.41	Tetraedro		4	Si^{4+} , Al^{3+} , $(\text{Fe}^{2/3+})$	[IV] – tetraédrica
0.41-0.73	Octaedro		6	Al^{3+} , Ti^{4+} , $\text{Fe}^{2/3+}$, Mg^{2+} , $(\text{Ca}^{2+}$, $\text{Na}^+)$	[VI] – octaédrica
0.73-1	Cubo		8	Ca^{2+} , Na^+ , $(\text{K}^+$, Ca^{2+} , $\text{Na}^+)$	[VIII] – cúbica
≈ 1	Cubo octaedro		12	K^+ , Ca^{2+} , Na^+	[XII] – cubo octaedro

r: radio iónico

El silicio del grupo $(\text{SiO}_4)^{4-}$ está en coordinación tetraédrica $[\text{Si}^{4+}]^{\text{IV}}$ ya que está rodeado por cuatro aniones O^{2-} que se disponen espacialmente en forma de un tetraedro (Fig. 1.12 arriba). Otro tipo de coordinación es la coordinación [VI] u octaédrica en la que el catión está rodeado por seis aniones y el poliedro que representan es un octaedro (Tabla 1.9). Los cationes de tamaño parecido caben en huecos (interior de los poliedros) de dimensiones similares, sin causar deformaciones en la estructura. Son cationes que tienen el mismo número de coordinación y al poder ocupar la misma posición atómica pueden sustituirse uno por otro. Esto ocurre en la mayoría de las arcillas, donde parte del silicio tetraédrico $[\text{Si}^{4+}]^{\text{IV}}$ es sustituido por aluminio $[\text{Al}^{3+}]^{\text{IV}}$ (filosilicatos aluminicos) y, en menor medida por $[\text{Fe}^{3+}]^{\text{IV}}$. También pueden ocurrir sustituciones en la capa octaédrica de Mg^{2+} o Al^{3+} por Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} y Al^{3+} , y más raramente por Li, Cr, Mn, Ni, Cu o Zn (Tabla 1.9). Así, se pueden sustituir cationes por otros de menor valencia (las sustituciones tetraédricas de silicio (4^+) por aluminio (3^+) son las más frecuentes) causando que las arcillas exhiban cargas negativas en su superficie, lo que se le denomina *carga permanente*. Como todo mineral debe ser neutro, el déficit de carga se compensa con la entrada de cationes en la estructura hasta alcanzar la neutralidad eléctrica.

Las propiedades de las arcillas son consecuencia de sus características estructurales, por lo que es imprescindible conocer la estructura de los filosilicatos para poder comprender sus propiedades. A diferencia del resto de minerales del grupo silicatos, los filosilicatos se caracterizan por tener una estructura laminar resultado de la unión de láminas formadas por capas de tetraedros (T) y capas de octaedros (O) (Klein & Hurlbut, 1993). Sólo unos pocos minerales de la arcilla (sepiolitas, paligorskitas) desarrollan estructuras fibrosas, en vez de laminares.

Las capas de tetraedros o tetraédricas (T) se forman por la unión de tetraedros $(\text{SiO}_4)^{4-}$ al compartir los tres oxígenos basales (cada tetraedro se une a otros tres a través de los oxígenos basales). Esta unión toma la forma de una red de anillos hexagonales en el mismo plano y con los oxígenos apicales de todos los tetraedros apuntando al mismo sentido (Fig. 1.12 abajo). El plano basal de una capa tetraédrica se denomina siloxano (Sposito, 1984) y constituye una superficie de gran reactividad superficial, como se comentará más adelante.

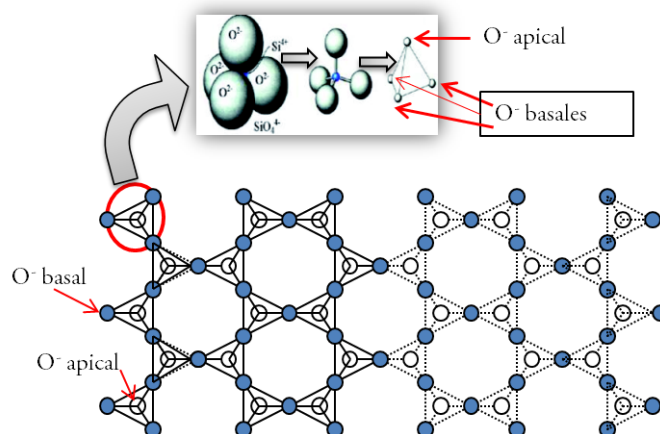


Fig. 1.12 Tres representaciones del tetraedro $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Unión de tetraedros formando la capa T, plano (001) (Klein & Hurlbut, 1993).

Las capas de octaedros u octaédricas (O) se forman por la unión de octaedros constituidos por Al^{3+} (de tipo gibbsita) o Mg^{2+} (tipo brucita) en coordinación [VI] con grupos OH^- . La unión entre las capas T y O se produce a través de un grupo OH^- (en la base de la capa O) que se coloca en el centro de los anillos hexagonales que se forman en la capa T, a la misma altura que los oxígenos apicales (Fig. 1.13). Cuando el catión de la capa O es divalente, se forman tres octaedros por anillo hexagonal (ocupándose todas las posiciones octaédricas) y la capa se llama *trioctaédrica*. Cuando el catión es trivalente, se forman dos octaedros por anillo hexagonal, denominándose capa *diocctaédrica* (es decir, para compensar la carga negativa del anillo sólo es posible la entrada de dos cationes en coordinación octaédrica, quedando una posición octaédrica de cada tres desocupada) (Fig. 1.13.a). El resto de OH^- que no quedan en el centro del hexágono, son sustituidos por los oxígenos apicales de los tetraedros, uniéndose así la capa O con la capa T (Fig. 1.13.b). Cada una de las cavidades hexagonales del plano siloxano tiene un diámetro ≈ 0.26 nm y, en minerales diocctaédricos, el OH^- central apunta hacia el sitio vacío del catión en la capa octaédrica, mientras que en minerales trioctaédricos, está orientado perpendicularmente a la superficie siloxano (Bailey, 1988).

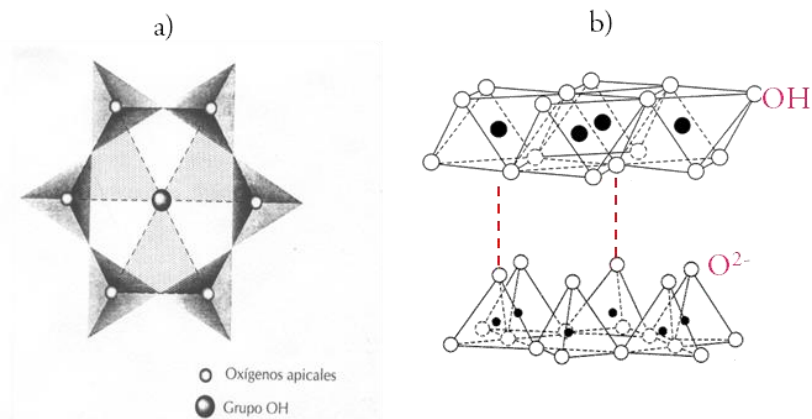


Fig. 1.13 a) Anillo de tetraedros con un OH^- en el centro del que salen radialmente tres triángulos cada uno representa la cara de un posible octaedro de la capa O (dos o tres octaedros si la capa es di o trioctaédrica, respectivamente). Plano (001). **b)** Unión de la capa T y O (Klein & Hurlbut, 1993).

Los filossilicatos crecen por la unión de láminas. Las láminas (término que, en sentido estricto, difiere del de capas) están constituidas, al menos, por una *capa* T unida a una *capa* O y pueden tener iones y/o moléculas en el espacio interlaminar o quedar vacío. La unidad estructural de un filossilicato (i.e., lo que se repite a lo largo de su estructura) está formada por una lámina más el contenido interlaminar. Estos minerales se caracterizan por el espaciado basal (d), es decir, la distancia (normalmente en Å o nm; $1 \text{ Å} \leftrightarrow 0.1 \text{ nm}$) que hay entre dos láminas consecutivas, incluyendo el contenido del espacio interlaminar, medida en la dirección de apilamiento [001] y en condiciones anhidras. Los filossilicatos se clasifican en función de las *capas* que constituyen la *lámina* (según la secuencia de capas T y O y según las capas sean di o trioctaédricas). En el caso de minerales de la arcilla, hay tres grandes tipos (Geological Society of London, 2006):

El primero, son minerales tipo 1:1, también conocidos como T-O o bilaminares. Cada lámina está formada por una capa T unida a una capa O. Ambas capas se unen al sustituirse dos oxígenos apicales de la capa T por dos grupos OH^- de la capa O, en cada posición

octaédrica ocupada (Fig. 1.13.a y b). La unión entre láminas se produce por fuerzas van der Waals.

Hay dos grupos de minerales de la arcilla dentro de este tipo, según si son di o trioctaédricas:

- El grupo de la caolinita (Fig. 1.14): son los minerales de la arcilla tipo 1:1 más abundantes. Tienen estructura dioctaédrica y un espaciado basal de 0.7 nm. Su fórmula es $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.
- El grupo de la serpentina. Es el equivalente a la caolinita, pero trioctaédrico, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

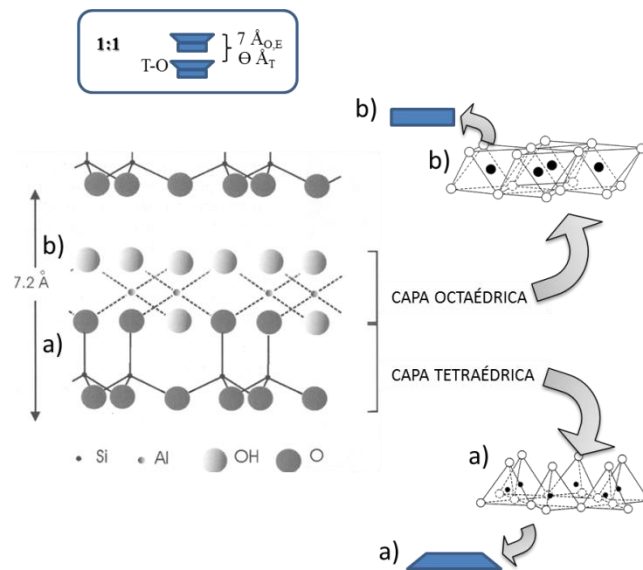


Fig. 1.14 Estructura tipo caolinita. Espaciado basal en condiciones originales (o), con etilenglicol (E) o deshidratado (T). Tres representaciones de a) la capa tetraédrica y b) la capa octaédrica (modificado de Geological Society of London, 2006).

Las figuras Fig. 1.14, Fig. 1.15, Fig. 1.16, Fig. 1.17 y Fig. 1.18 se modificaron del Geological Society of London (2006).

El segundo tipo son filosilicatos tipo 2:1, también conocidos como T-O-T o trilaminares. Están constituidos por láminas formadas por una capa tetraédrica entre dos octaédricas. Los minerales de la arcilla representativos de este tipo son: el grupo de la illita, el grupo de la esmectita y el grupo de la vermiculita. En estos casos, tienen lugar las sustituciones que se explicaron en la pág. 28 de $[\text{Si}^{4+}]^{\text{IV}}$ por $[\text{Al}^{3+}]^{\text{IV}}$ y, por consiguiente, al tener *carga permanente* negativa (Tabla 1.10), entran cationes en la estructura, concretamente en el espacio interlamina (Geological Society of London, 2006). Estos cationes, además de neutralizar la fase mineral, contribuyen a aumentar tanto el espaciado basal como la cohesión entre las láminas (ya que la unión entre láminas es por enlace iónico, más consistente que en el caso anterior por fuerzas van der Waals).

La mayoría de las illitas son dioctaédricas, con un espaciado basal de 1.0 nm y todas tienen cationes interlaminares, normalmente K^+ (Fig. 1.15).

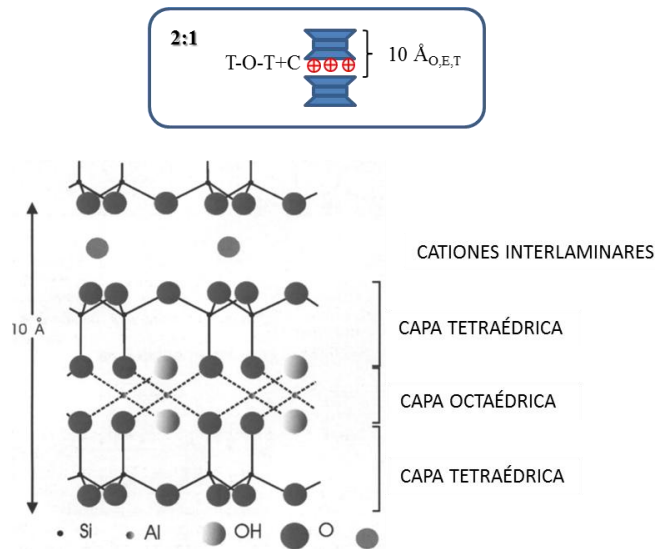


Fig. 1.15 Estructura tipo ilita. Espaciado basal en condiciones originales (O), con etilenglicol (E) o deshidratado (T).

Las esmectitas y vermiculitas son ***arcillas expansivas***, es decir, pueden absorber agua, gases u otras sustancias polares en el espacio interlaminar (donde ya no hay únicamente cationes). Como consecuencia, las láminas se separan dando lugar al hinchamiento o expansión y aumentando el espaciado basal (e.g., esmectitas con cationes hidratados 1.4-1.5 nm, con etilenglicol, 1.7 nm). Cuando se pierde el agua, el gas o la sustancia polar de que se trate, del contenido interlaminar (quedando sólo los cationes), las arcillas se contraen y disminuye el espaciado basal. La hidratación/deshidratación (en el caso de cationes hidratados) o hinchamiento/retracción (en el resto de casos) son independientes del tipo de sustancia interlaminar, aunque el grado de este proceso sí está influido por las sustancias presentes en la interlámina y por la carga de la lámina (*carga permanente*).

El proceso expansivo depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. Así, en el caso de la hidratación-deshidratación, cuando los cationes interlaminares son de baja energía de hidratación y baja relación carga/radio (e.g., Na^+), el espaciado basal disminuye porque retienen menos moléculas de agua en el espacio interlámina. En la situación extrema (cuando los cationes interlaminares no proveen ninguna molécula de agua, e.g., K^+ , Cs^+ , NH_4^+) el enlace entre los cationes (deshidratados) y la superficie interna cargada de las capas es más fuerte, los cationes dejan de ser intercambiables y se produce un acercamiento de las láminas, hasta transformarse en una estructura tipo ilita (con un espaciado basal de 1.0 nm y cationes deshidratados en la región interlaminar). Este fenómeno se denomina colapso y, si se vuelven a dar condiciones hidratadas, puede ser reversible (vermiculitas) o no (esmectitas).

Si por el contrario, los cationes interlaminares son de alta energía de hidratación y mayor relación carga/radio (e.g., Ca^{2+} , Mg^{2+}), el espaciado basal aumenta porque se rodean de más moléculas de agua. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas crece, las fuerzas predominantes son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras. Las esmectitas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar

a la completa disociación de cristales individuales de esmectita y, como resultado, a un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales.

Las esmectitas más comunes (*Fig. 1.16*) son dioctaédricas (montmorillonitas, beidelita, nontronita), pero también existen variedades trioctaédricas (saponita, hectorita). Los cationes interlaminares son, habitualmente, Ca^{2+} y Mg^{2+} .

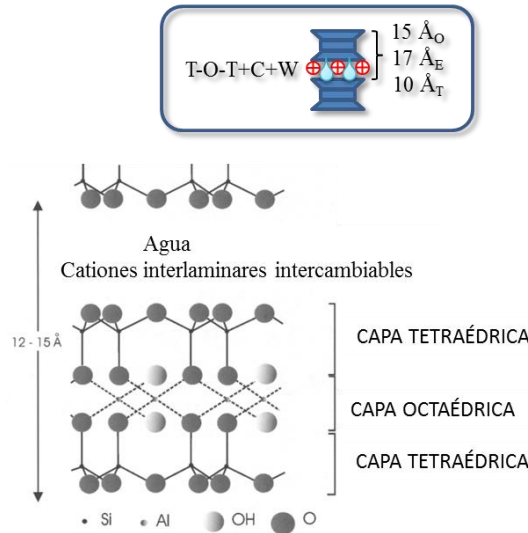


Fig. 1.16 Estructura tipo esmectita dioctaédrica. Espaciado basal en condiciones originales (O), con etilenglicol (E) o deshidratado (T).

Las vermiculitas tienen una estructura similar a las esmectitas, pero poseen mayor *carga permanente* (laminar) negativa (*Tabla 1.10*) al sustituirse una mayor proporción de $[\text{Si}^{4+}]^{\text{IV}}$ por $[\text{Al}^{3+}]^{\text{IV}}$. Esto hace que la unión entre las láminas (y la absorción de las capas de agua) sea más fuerte, lo que provoca una propiedad de expansión menos intensa que en el caso de las esmectitas (las cuales son capaces de incorporar en el espacio interlaminar moléculas polares que sustituyen a las moléculas de agua). El principal catión interlaminar de las vermiculitas es el magnesio hidratado y, en general, son trioctaédricas (*Fig. 1.17*).

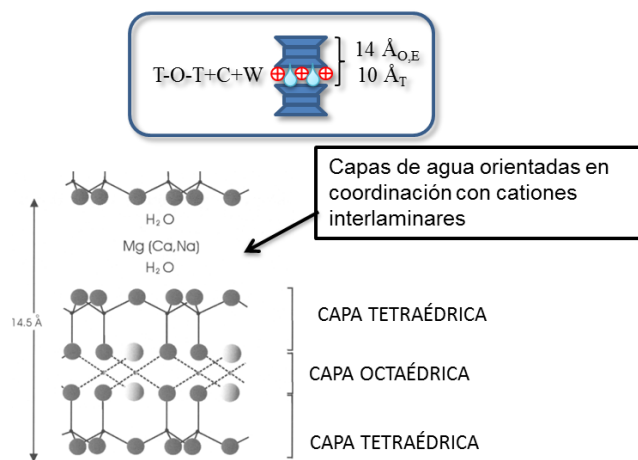


Fig. 1.17 Estructura tipo vermiculita. Espaciado basal en condiciones originales (O), con etilenglicol (E) o deshidratado (T).

Por último, el tercer tipo de filosilicatos son los 2:1:1, también conocidos como T-O-T+O o cloritas. La lámina que se repite consta de una capa O entre dos láminas T-O-T (*Fig. 1.18*). Son minerales índice de condiciones de formación de metamorfismo de grado bajo (baja temperatura; i.e., desde la temperatura de final de diagénesis hasta los 205 °C) y suelen aparecer en asociación mineral junto con la moscovita, albita y cuarzo.

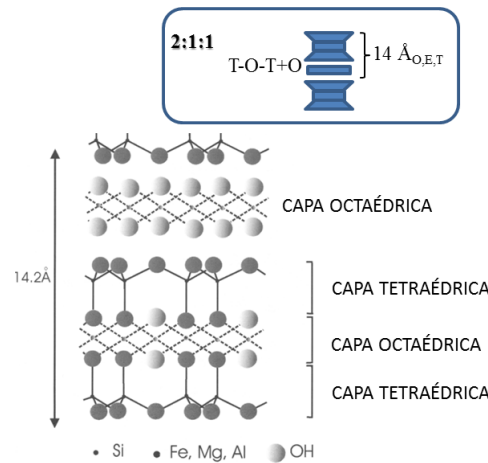


Fig. 1.18 Estructura tipo clorita. Espaciado basal en condiciones originales (O), con etilenglicol (E) o deshidratado (T).

Minerales de la arcilla 2:1 como **ilitas**, **esmeclitas** y **vermiculitas**, tienen una *carga permanente* negativa en sus capas (*Tabla 1.10*) debido a sustituciones de $[\text{Si}^{4+}]^{\text{IV}}$ por $[\text{Al}^{3+}]^{\text{IV}}$ en la capa T y/o de $[\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}]^{\text{VI}}$ por $[\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}]^{\text{VI}}$ en la capa O (Geological Society of London, 2006). Este balance negativo de cargas es neutralizado por cationes que se introducen en las posiciones interlaminares (ilitas, esmeclitas, vermiculitas). En el caso de las **cloritas** (2:1:1), la carga permanente negativa se contrarresta por otras sustituciones de cationes en la capa octaédrica intermedia ($[\text{Mg}^{2+}]^{\text{VI}}$ por $[\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}]^{\text{VI}}$). Sin embargo, la **caolinita** (1:1) tiene idealmente carga neta neutra en sus capas, aunque en la realidad, es difícil encontrar caolinitas puras que no tengan ninguna sustitución iónica, sino que normalmente poseen una pequeña carga negativa, que se neutraliza por unos pocos cationes interlaminares.

Si las arcillas están en contacto con agua, sus partículas se desagregan o dispersan. Algunos de los cationes adsorbidos para neutralizar el déficit de carga de las sustituciones catiónicas, pasan así a estar en contacto con la disolución. Éstos se hidratan y atraen a iones de carga negativa, formando lo que se conoce como la doble capa difusa, en la que los cationes hidratados se concentran más cuanto más cerca de la superficie arcillosa (*Fig. 1.19*).

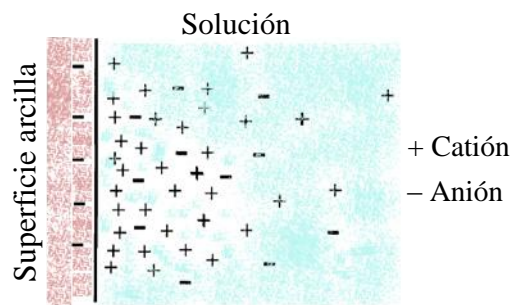


Fig. 1.19 Doble capa difusa y distribución de los iones en disolución (van Olphen, 1977).

La reactividad de la superficie siloxano depende de la naturaleza de la distribución de la carga superficial de las arcillas. En ausencia de sustituciones isomórficas entre cationes que creen una carga neta negativa, la superficie siloxano funciona sólo como un leve donador de carga. En cambio, cuando las sustituciones existen, e.g., $[\text{Al}^{3+}]^{\text{VI}}$ por $[\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}]^{\text{VI}}$, el déficit de carga hace que cationes y moléculas de agua se adsorban fuertemente sobre la superficie. Si se trata de sustituciones en la capa T ($[\text{Si}^{4+}]^{\text{IV}}$ por $[\text{Al}^{3+}]^{\text{IV}}$) el exceso de carga negativa se localiza más cerca de la periferia de la superficie siloxano por lo que la adsorción de cationes y moléculas de agua es más fuerte.

La naturaleza de la carga exhibida por las arcillas, depende del tipo de filosilicato. Por un lado, como se ha comentado anteriormente, los filosilicatos 1:1 suelen ser neutros. Sin embargo, la mayoría de los filosilicatos 2:1 presentan una carga negativa permanente en la región interlaminar (ilita > vermiculita > esmectita) que se contrarresta con cationes en la interlámina. Estos cationes pueden estar en distintos grados de hidratación y ser más o menos fáciles de intercambiar. Así, la ilita no intercambia cationes ya que la fijación de potasio es irreversible y, lo mismo ocurre con la vermiculita, si el catión predominante es potasio.

Por otro lado, además de los iones en las posiciones interlaminares, las arcillas también pueden adsorber iones en los bordes o límites laterales de las capas T y O. Estos bordes rotos están cargados positiva o negativamente dependiendo del pH: a pH básicos (e.g., lixiviados de vertedero), los grupos hidroxilo de los bordes finales, pierden un hidrogenión, quedando cargados negativamente y los cationes en disolución (carga positiva) son adsorbidos. Cuando el pH del medio es ácido, los iones predominantes (H^+ y Al^{3+}) se unen a esos enlaces rotos de las arcillas (bordes laterales) haciendo que su carga sea positiva y, por tanto, son los aniones de la solución los que, en este caso, se adsorben sobre las partículas arcillosas (*Fig. 1.20*). Éste es el principal mecanismo de intercambio de iones en los minerales tipo caolinita (1:1). En el resto de minerales de la arcilla, la carga permanente o laminar (carga negativa de la arcilla debida a sustituciones de cationes de igual coordinación dentro de la estructura) supone el 80% de la carga neta de la partícula y es independiente del pH y de la actividad iónica. La carga variable (debida a enlaces insaturados en los bordes y a la disociación de grupos hidroxilos de los extremos superficiales) representan el 20% de la carga total y varían en función del pH y de la actividad iónica.

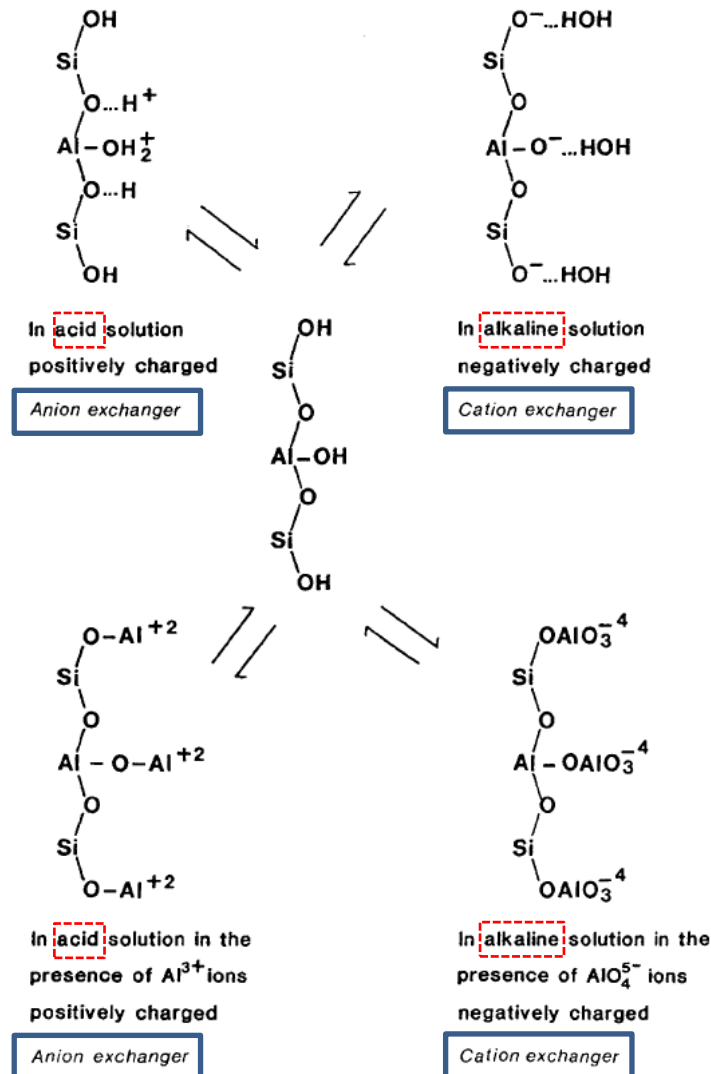


Fig. 1.20 Capacidad de intercambio iónico en los bordes de arcillas: carga variable en función del pH (Yariv & Cross, 1979)

En caso de existir carga negativa permanente y/o bordes con carga negativa (pH básico), los cationes hidratados adsorbidos en posiciones de la superficie interna (espacio interlamilar) y externa (bordes), pueden ser sustituidos por otros disueltos en la solución sucediendo, lo que se denomina, un intercambio catiónico (Fig. 1.21). Este fenómeno se cuantifica a través de la capacidad de intercambio catiónico (CIC), que es la suma de todos los cationes de cambio, en $cmol(+)/kg$, que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas de la superficie interna y externa del mineral. La CIC debida a la carga permanente aumenta principalmente con la superficie específica, mientras que la debida a los bordes está más influenciada por el incremento del pH.

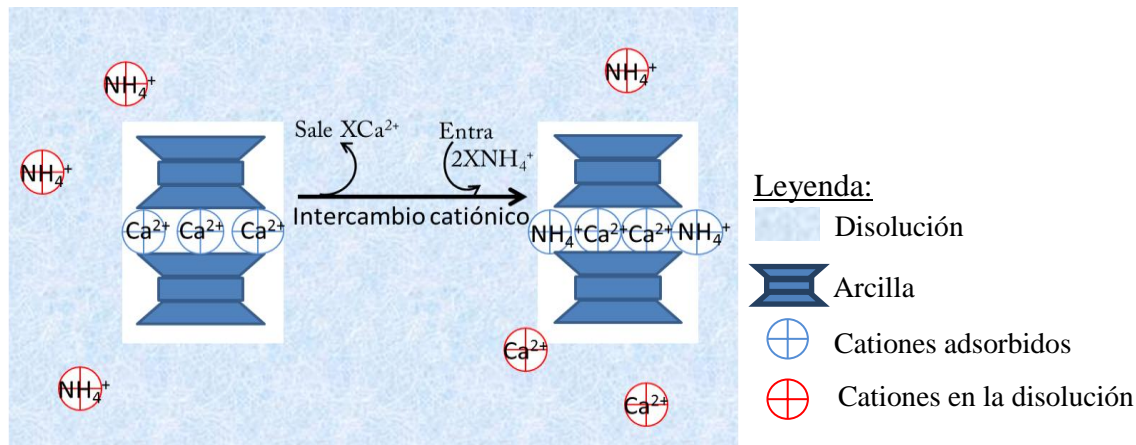


Fig. 1.21 Fenómeno de intercambio catiónico en las arcillas.

Los cationes de las posiciones de cambio no son fáciles de movilizar y sólo se reemplazan por otros cationes provenientes de la disolución, en función de las concentraciones de los cationes disueltos y de la afinidad de adsorción. Si las concentraciones de los cationes disueltos en la disolución son distintas, la CIC se rige por la ley de acción de masas, es decir, el catión más concentrado en la disolución (e.g., en los lixiviados) es el que sustituirá los cationes adsorbidos en la superficie externa y espacio interlamilar de las arcillas, siguiendo una regla de proporcionalidad. Cuando las concentraciones son similares, depende de la fuerza con la que se adsorbe cada catión. Así, los cationes que son más fuertemente retenidos son más difíciles de reemplazar que los que se retienen con menor fuerza. El orden de mayor a menor afinidad de adsorción es $\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} \gg \text{K}^+ = \text{NH}_4^+ > \text{H}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ (Domenico & Schwartz, 1998; Washington State University, 2004; Pivato & Raga, 2006). Cuando la concentración de MP es importante, éstos también entran a competir por ocupar posiciones de cambio, quedando el orden de selectividad: $\text{Pb}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ (Wu & Li, 1998). Como norma general, los cationes de mayor carga suelen reemplazar preferentemente a los de menor carga y, si son de la misma carga, los de menor tamaño a los de mayor tamaño (considerando el tamaño en condiciones hidratadas, ya que es como se encuentran en la doble capa difusa). Es importante conocer los cationes interlaminares (intercambiables), porque explican en gran medida muchas de las propiedades de las arcillas (e.g., expansión, contracción o plasticidad).

Las arcillas también pueden tener capacidad de intercambio aniónico (mayor cuando más ácido sea el pH del medio, pues al aumentar la concentración de hidrogeniones, más se unen al grupo OH^- de los bordes), pero por lo general, es de menor magnitud que la CIC. Por ello, en condiciones normales los aniones (NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-) se repelen por la carga permanente negativa de las arcillas y permanecen móviles en la solución del suelo.

Generalmente, la CIC aumenta con el contenido en arcilla y, también, con la materia orgánica. Distintos tipos de arcilla, determinan diferentes CIC: el grupo de las esmectitas (mineral de la arcilla expandible con carga laminar permanente), al tener una gran superficie interna (Tabla 1.8), posee un mayor número de posiciones de cambio y, por tanto, de cationes en el espacio interlamilar. Esto hace que sean los minerales con mayor CIC (Tabla 1.10). Además, los óxidos y la materia orgánica también tienen capacidad de intercambio iónico

(catiónico o aniónico, dependiendo del pH) y pueden alterar la CIC de las arcillas asociadas (Tabla 1.10).

Tabla 1.10 Carga permanente de minerales de la arcilla y capacidades de intercambio catiónico, CIC [cmol(+)/kg] a pH = 7, de distintos materiales y texturas del suelo.

	Según el material			Según la textura del suelo	
	Mineral	CIC	Carga ^a	Tipo de suelo	CIC ^c
Arcillas	Esmectita (2:1)	80-150 ^b , 80-100 ^c , 70-120 ^d	0.2-0.6 ^b	Arenoso color claro	3-5
	Ilita (2:1)	10-40 ^b , 15-40 ^c , 10-40 ^d	0.7-1 ^b	Arenoso color oscuro	10-20
	Caolinita (1:1)	1-10 ^b , 3-15 ^{c, d}	≈ 0 ^b	Franco	10-15
	Clorita (2:1:1)	<10 ^b , 10-50 ^e	variable	Franco limoso	15-25
	Vermiculita (2:1)	130-210 ^d , 100-200 ^e	0.6-0.8 ^b	Arcilloso y franco-arcilloso	20-50
Hidr/óxidos de Fe/Al*	3-25 ^d	variable			
Material húmico	150-250 ^d	variable	Suelos orgánicos	50-100	

^a Carga por celda unidad de estructura O₁₀(OH)₂.

^b Geological Society of London (2006).

^c Washington State University (2004).

^d Czurda (2006).

^e García & Suárez (2009)

* pH 8.

Por último, otra propiedad de las arcillas, que también está relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad) es su capacidad de sorción. Las arcillas pueden sorber agua u otras moléculas en el espacio interlamilar (esmeclitas). Se distinguen dos procesos de sorción que suelen darse conjuntamente: adsorción (interacción fundamentalmente física que adhiere la molécula a la superficie de la arcilla, e.g., retención por capilaridad) y absorción (existe una interacción química que une la molécula al interior de la arcilla, e.g., un enlace químico). Gracias a esto, las arcillas se emplean en purificación de aguas que contengan aceites industriales y contaminantes orgánicos (García & Suárez, 2009).

Durante este *Subapartado* que llega a su fin, se han explicado el conjunto de propiedades (pequeño tamaño de partícula, micro-mesoporosidad, elevada compacidad, capacidad de hidratación e hinchamiento, gran interacción superficial con solutos...) que hacen que las arcillas sean los materiales naturales conocidos con mayor capacidad para retardar y retener el transporte de agua y solutos, y limitar espacialmente la reactividad de los contaminantes.

1.3 Marco legal

La normativa legal es amplia afectando a ámbitos de la gestión del vertido de residuos de distinta magnitud con el fin de asegurar la conservación del medio ambiente. En muchos casos, debido a la complejidad de los estudios, son normas que dividen y clasifican la actividad bajo un enfoque sistemático, de forma que se pierde la visión de conjunto y generalizadora. A pesar de poder resultar un tema tedioso y algo complicado, la legislación es necesaria para establecer los puntos de partida por los que se rige la actuación de las políticas (normativa de carácter vinculante) y constituye una relevante fuente de información (tanto la normativa vinculante como la que no lo es).

La legislación de España posee cuatro orígenes: la propia regulación española, la legislación de la Unión Europea (UE), la normativa de los organismos internacionales en los que forma parte y, por último, los tratados internacionales que ratifique.

La normativa española sobre RU surge en 1975 con la *Ley Española 42/1975, de 19 de noviembre, sobre residuos y desechos sólidos y urbanos* (BOE 280, de 21-11-1975) y su modificación con el *Real Decreto Legislativo Español 1163/1986, de 13 de junio por el que se modifica la Ley 42/1975* (BOE 149, de 23-06-1986). Más tarde, se sustituyeron por nuevas normas para incorporar el derecho de la Comunidad Europea: la *Ley Española 10/1998 de 21 de abril, de residuos* (BOE 96, de 22-04-1998), que transpone la *Directiva Europea 1991/156/CEE general de residuos* (O.J.L. 114) derogada por la Directiva de residuos de 2008 (a la que se hace referencia más adelante) y el *Real Decreto Legislativo Español 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero* (BOE 25, de 29-01-2002), que incorpora la *Directiva Europea 1999/31/EC, de 26 abril 1999 relativa la vertido de residuos* (O.J.L. 005).

En el primer caso (Ley Española 10/1998) se habilita al Gobierno para regular las instalaciones de eliminación de residuos. Esta ley, junto con la *Ley Española 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación* (BOE 157, de 02-07-2002) (transposición de la *Directiva Europea 2008/1/EC, de 15 enero 2008, relativa a la prevención y al control integrado de la contaminación* (O.J.L. 24), que deroga la anterior *Directiva Europea 1996/61/CE*), implanta el régimen de autorizaciones para la creación, ampliación y modificación de vertederos.

En el segundo caso (Real Decreto Español 1481/2001), se establecen los criterios técnicos mínimos para el diseño, construcción, explotación, clausura y mantenimiento de vertederos. También, contempla la adaptación de los vertederos actuales a las exigencias del Real Decreto de 2001 y los impactos ambientales a considerar en la nueva situación. Además, se especifican los requisitos mínimos de las solicitudes de autorización, su contenido y las comprobaciones previas a realizar por las autoridades competentes.

Por otro lado, el gobierno está elaborando una nueva ley conjunta de residuos y suelos contaminados que incorpore el *Real Decreto Legislativo 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados* (BOE 15, de 18-01-2005) y la normativa de residuos vigente (*Directiva Europea 2008/98/EC, de 19 noviembre 2008, sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas* (O.J.L. 312)) en una única ley. Esto pone de manifiesto la íntegra relación entre los residuos y la contaminación de suelos. De momento, existe un borrador de anteproyecto de esta futura ley, de fecha el 10 de junio de 2010 (http://www.mma.es/secciones/participacion_publica/calidad_contaminacion/pdf/borrador_anteproyecto_residuos_10junio.pdf).

La normativa española es adoptada por todo el país como básica, pudiendo establecer las Comunidades Autónomas y Entidades Locales nuevas normas, siempre que no incumplan ni establezcan criterios de protección ambiental menos estrictos que los establecidos a nivel nacional. Así, por ejemplo, en la Comunidad de Madrid hay el *Decreto 9/1995, de 9 de*

febrero, por el que se aprueban las líneas básicas del sistema de gestión e infraestructuras de tratamiento de los residuos sólidos urbanos (BOCM 59, de 10-03-95) o el Decreto 70/1997, de 12 de junio, Plan Autonómico de Gestión de los Residuos Sólidos Urbanos. 1997-2005 (BOCM 154, de 01-07-97). El resto de normas españolas se exponen en el Apéndice I.

La integración de España en la UE (1986) ha supuesto un gran esfuerzo de adaptación a los requerimientos medioambientales europeos debido a la inclusión de un amplio número de disposiciones nuevas y a la adaptación de las que ya existían previamente en España. Una de las áreas principales de la política europea es el medio ambiente, que se apoya en nueve pilares, tres de ellos son los residuos, la contaminación del agua y la protección del suelo. La legislación sobre residuos ha evolucionado rápidamente, renovándose de forma constante: la primera Directiva Europea que se creó al respecto fue la *Directiva 1975/442/EEC, del 15 de julio de 1975 relativa a los residuos* (O.J.L. 194), que se derogó por la *Directiva 2006/12/EC, del 5 abril de 2006 relativa a los residuos* (O.J.L. 114) y ésta a su vez quedó anulada por la actual Directiva vigente de residuos *Directiva 2008/98/EC, del 19 Noviembre de 2008 sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas* (O.J.L. 312). En el Apéndice II, se exponen las normas europeas relacionadas con los RU.

Entre ellas, cabe destacar tres directivas: la *Directiva 2008/1/EC, del 15 de enero de 2008 relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación* (O.J.L. 24) transpuesta a la legislación española por la Ley Española 16/2002; la *Directiva 2008/98/EC, del 19 Noviembre de 2008 sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas* (O.J.L. 312) de la que de momento sólo hay el borrador que se comentó anteriormente y la *Directiva 1999/31/EC, del 26 Abril de 1999 relativa a los residuos*. (O.J.L. 005) incorporada en el Real Decreto Español 1481/2001.

La Directiva Europea 2008/1/EC exige que determinadas actividades (recopiladas en su Anexo I) deben prevenir emisiones al aire, agua y suelo, con el fin de conseguir un alto nivel de protección del medio ambiente bajo un enfoque globalizado. Dentro de estas actividades se incluyen dos casos de vertederos de RU: (1) vertederos de residuos no peligrosos con una capacidad >50 t/día dentro del grupo D8 y D9 descrito en el Anexo I de la Directiva Europea 2008/98/EC y (2) vertederos que reciban >10 t/día o con una capacidad total >25 000 t, excluyéndose los vertederos de residuos inertes.






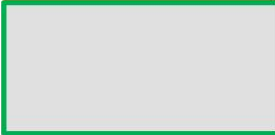
La segunda directiva (Directiva Europea 2008/98/EC) establece que los Estados Miembros deben ejecutar una gestión de residuos sin dañar a la salud humana ni al medio ambiente, en particular *sin riesgos para el agua, aire, suelo, plantas y animales, sin ruido, olores u otras molestias, y sin impactos negativos sobre el campo o espacios de especial interés*.

Finalmente, la Directiva Europea 1999/31/EC fija en sus anexos los requisitos técnicos y operativos que debe cumplir el depósito de residuos en vertederos. Su Anexo I recoge los requisitos generales para todas las clases de vertederos: las distancias se establecerán en función de la protección tanto a zonas residenciales, como a ríos o a acuíferos, y asegurando un riesgo bajo de inundaciones o deslizamientos, bajo condiciones *geológicas apropiadas*. También recoge la prevención de entradas de agua en los residuos, sistemas de recolección y

de tratamiento de lixiviados, control de gases, estabilidad alta de los residuos y de las estructuras, vallado de la zona... Su Anexo II describe los criterios y procedimientos para la admisión de residuos en vertederos y su Anexo III los procedimientos de control y vigilancia en las fases de explotación y de mantenimiento posterior a la clausura (medidas de prevención y control, toma de datos meteorológicos, topográficos, de aguas subterráneas y de gases; protocolo de toma de muestras, frecuencia de las medidas y criterio para considerar un nivel como *nivel de intervención* o nivel que produce efectos considerablemente negativos sobre el medio ambiente).

La tesis toma como referencia y evalúa los criterios geológicos que debe cumplir la localización de un vertedero establecidos en el Anexo I, punto 3 de la Directiva Europea 1999/31/EC. Según esta Directiva, la base y los laterales de un vertedero deben recubrirse por una *barrera geológica* y una *barrera artificial*. La *barrera geológica* puede ser el propio material de la zona sobre la que se asienta la instalación, siempre que tenga una permeabilidad máxima y un espesor-profundidad mínimo que, para los RU son $\leq 10^{-9}$ m/s y ≥ 1 m, respectivamente. Si por el contrario, el sustrato natural sobre el que se sitúe un vertedero no cumple esos dos criterios, se debe añadir una barrera equivalente de un espesor-profundidad $d \geq 0.5$ m y una permeabilidad $K \leq 5 \cdot 10^{-10}$ m/s (Fig. 1.22). La legislación afirma que estos parámetros garantizan, a corto y largo plazo, la protección del suelo y de las aguas, es decir, evitan la infiltración de lixiviados a través del suelo y, por tanto, la contaminación de aguas subterráneas. Uno de los objetivos de la tesis es evaluar estos criterios establecidos para la barrera geológica natural y la barrera geológica añadida, a través del análisis de las muestras de los casos reales y de las del ensayo experimental de cuatro años, respectivamente.

Fig. 1.22 Sistema de sellado de base y laterales de un vertedero de RU, establecido por la UE

ESQUEMA	SISTEMA	CATEGORÍA VERTEDERO: RESIDUOS NO PELIGROSOS
	Requisitos de admisión de los residuos	Estrictos
	Requisitos de construcción	Medios
	Capa de drenaje	$d > 0.5$ m
	Capa protectora (opcional)	Opcional
	Barrera de sellado artificial	Obligatorio
	Barrera geológica añadida cuando la del sitio no es suficiente	$d \geq 0.5$ m $k \leq 5 \cdot 10^{-10}$ m/s
	Barrera geológica	$d \geq 1$ m $k \leq 10^{-9}$ m/s

Experimento de demostración/difusión

Estudio de casos reales

Por tanto, se debe combinar una *barrera geológica* (normalmente es una *Barrera Compactada de Arcilla*, que suele ser bentonita) y una *barrera artificial* (Fig. 1.22). Como barreras artificiales se suelen usar geomembranas (polietileno de alta densidad, PEAD), geocompuestos (formados por una doble capa: por un lado, una geored de PEAD y, por otro lado, un geotextil sin costuras que está unido a la geored por una o por las dos caras y que previene que se obstruya la red) y *Barreras Geosintéticas de Arcilla* que actúan como sustituto de una capa arcillosa de bentonita compactada y que se suele colocar sobre el geocompuesto.

Los Estados Miembros tuvieron de plazo hasta el 2001 para transponer la Directiva Europea 1999/31/EC a su reglamento y aplicarla tanto a los vertederos de nueva instalación como a los vertederos ya construidos. En el caso de los vertederos que estuvieran en funcionamiento en el momento de la transposición de la Directiva, éstos podrían seguir su actividad si cumplían los requisitos establecidos en la Directiva (excepto los del Anexo I, punto 1) antes del 2009 (art. 14 de la Directiva Europea 1999/31/EC). En cuanto a los vertederos, o partes de vertederos, que hubieran sido clausurados o abandonados antes de la transposición de la Directiva (en el 2001), no están sujetos al procedimiento de clausura establecido en la misma, pero deben cumplir con la Directiva Europea 2008/98/EC que obliga a los Estados Miembros a reducir y evitar los impactos de estas actividades al medio ambiente.

Además de la legislación nacional y europea, los siguientes niveles que influyen en la normativa española, son los organismos internacionales y los tratados internacionales. Entre los organismos internacionales que regulan aspectos medioambientales cabe destacar Naciones Unidas (ONU), que crea un órgano dedicado exclusivamente al medio ambiente (Programa UNEP, 1972) y la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE) que, aparte de tratar temas de economía y de educación (PISA), también aborda el del medioambiente. La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA), aunque no es un organismo internacional, constituye una referencia mundial en legislación ambiental, concentraciones límite de referencia, toxicidad, análisis de riesgo y técnicas de remediación.

Y por último, están los tratados internacionales que comienzan a proliferar a partir de los años 70, como respuesta a la creciente preocupación y concienciación por los posibles efectos adversos del deterioro ambiental que el hombre genera. El número de países que se suscriben a ellos, va en aumento y suele ser del orden de la centena. El Convenio de Ginebra referente a residuos (1957) es el más específico sobre esta problemática. La Carta Europea del Suelo de Strasbourg (1972) refleja que el suelo es *uno de los bienes más preciados y debe ser protegido contra la contaminación*. El Protocolo de Montreal relativo a las sustancias que agotan la capa de ozono (1987) da un paso más en la protección del suelo y de las aguas, eliminando la aplicación de bromuro de metilo como desinfectante del suelo. El Convenio de Río de Janeiro sobre diversidad biológica (1992) obliga que se usen de forma sostenible los recursos naturales. El Protocolo de Kioto sobre el Cambio Climático (1997) muestra la importancia de los suelos como sumideros de carbono para frenar el efecto invernadero. Y la lista aumenta si se consideran los residuos peligrosos y los vertidos de hidrocarburos.

1.4 Estudios previos relacionados con la tesis

Los estudios anteriores realizados sobre la **migración de contaminantes disueltos en lixiviados a través de barreras añadidas o de sustratos naturales, bajo vertederos** son de tres tipos: (1) los que simulan la realidad a través de modelos numéricos con un fin predictivo, (2) los que analizan muestras bajo vertederos reales y (3) los que hacen ensayos de laboratorio que imitan los casos reales. No deben considerarse excluyentes, pues son prácticas que se complementan y sus conclusiones son interdependientes unas de otras.

El grupo mayoritario se centra en modelos que simulan el transporte reactivo de los contaminantes (que serían los componentes de los lixiviados) a través de un material más o menos arcilloso (que serían la barrera geológica) (Wieland & Stumm, 1992; Owen & Manning, 1997; Islam *et al.*, 2001; Brun *et al.*, 2002; Malusis & Shackelford, 2002; Chen *et al.*, 2005; Kontos *et al.*, 2005; Steefel *et al.*, 2005; Pivato & Raga, 2006; Lobo & Tejero, 2007; Sumathi *et al.*, 2008; Depountis *et al.*, 2009 y Hyks *et al.*, 2009, entre otros *Tabla 1.11*). Un software resuelve ecuaciones matemáticas complejas que representan reacciones y fenómenos físicos, químicos, biológicos o/y geológicos. Estas reacciones o procesos están acoplados e incluyen el transporte advectivo, difusivo y dispersivo, la sorción, las reacciones de precipitación-disolución, de protonación, de intercambio iónico, rédox, el equilibrio de gases, los efectos de la doble capa difusa, la evolución del pH... Se debe determinar las condiciones iniciales a introducir en el software, para que éste pueda ejecutar los modelos matemáticos y obtener los resultados del problema planteado (e.g., el comportamiento que seguirán los lixiviados de RU frente a las barreras arcillosas). Como estos resultados son estimaciones, predicciones; deben ser calibrados y verificados, es decir, debe comprobarse que lo que predicen se corresponde con la realidad (Frascari *et al.*, 2004), por lo que a veces, estos trabajos incluyen estudios de muestras reales (e.g., Lake & Rowe, 2005).

La primera actividad de la tesis, que incluye el análisis de casos reales, generó una considerable fuente de datos de vertederos de RU antiguos, sin barreras de polimerización, sobre sustratos más o menos arcillosos en distintas zonas de la geografía española. Estos datos son necesarios para la realización de modelos numéricos, tanto en la fase inicial (extrapolación de datos para dar con la formulación de reacciones adecuada, observaciones de campo en diferentes momentos para modelizar la evolución temporal de los procesos que se predicen), como en la fase final (comparar las mediciones en el campo con lo que predice el modelo).

Se trata de una actividad innovadora debido a los pocos estudios publicados sobre datos de frentes de contaminación en los suelos bajo vertederos reales (*Tabla 1.11*). Esto es debido a que resulta complicado hacer un sondeo que atraviese toda la capa de residuos y llegue al sustrato. Supone no sólo un coste económico y humano, sino también un esfuerzo burocrático para conseguir los permisos necesarios y un esfuerzo técnico para no provocar una contaminación accidental. Por ello, los estudios que analizan los lixiviados o las aguas naturales próximas a vertederos son más abundantes (Christensen *et al.*, 1994; Christensen *et al.*, 2001; Islam *et al.*, 2001; Brun & Engesgaard, 2002; Brun *et al.*, 2002; Ikem *et al.*, 2002; Baun *et al.*, 2003; Jorstad *et al.*, 2004; van Breukelen *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2006) que los

que analizan los sustratos rocosos (Munro *et al.*, 1997; Frascari *et al.*, 2004; Xie *et al.*, 2009; Koutsopoulou *et al.*, 2010). En éste último grupo, son más frecuentes los estudios de muestras de suelo por fuera de la zona de vertido que dentro de ella, porque se evita el tener que atravesar la capa de residuos. Además de los pocos estudios que analizan muestras reales, los que existen, normalmente estudian sólo un vertedero, con un nº de muestras recogidas y de parámetros analizados mucho menores que los que aquí se presentan y, generalmente, sin analizar las variaciones con la profundidad (Goodall & Quigley, 1977; King *et al.*, 1993; Munro *et al.*, 1997; Frascari *et al.*, 2004; Lake & Rowe, 2005; Marzougui & Ben Mammou, 2006; Xie *et al.*, 2009; Koutsopoulou *et al.*, 2010).

Estudios de campo sobre la migración de contaminantes de lixiviados a través del suelo subyacente a vertederos incontrolados, son necesarios por la alta cifra de vertederos no controlados (Sharholy *et al.*, 2008) y para poder desarrollar diseños de vertederos basados en la *estrategia de atenuación (Subapartado 1.2.2)*, tema que cada vez está más en auge.

La segunda actividad de la tesis, muestra ensayos a través de columnas compactadas que intentan asemejarse a las condiciones del vertedero. Otros estudios basados en ensayos de laboratorio de lixiviados que pasan a través de arcilla (compactada en pastillas o en columnas, dependiendo de si se estudian menores o mayores profundidades) son los presentados por Quigley *et al.* (1988), Foged & Baumann (1999), Bright *et al.* (2000), Thornton *et al.* (2001), Du *et al.* (2004), Du *et al.* (2005) o Pivato & Raga (2006). Algunos de estos estudios comprueban la adecuación de unos materiales como revestimientos de vasos de vertido, ya sean arcillas geosintéticas (Roberts & Shimaoka, 2008) o materiales naturales (Morillas *et al.*, 2009) y los efectos que tienen sobre ellos distintos tratamientos (compactación, humectación...).

La *Tabla 1.11* contiene diversos trabajos clasificados en atención a sus métodos de estudio y tipos de resultados obtenidos, con especial atención al estudio de profundidades de atenuación, objeto prioritario de esta tesis en cuanto a su capacidad de valorar los parámetros de seguridad establecidos en la normativa.

Columna 1: Trabajos

Columna 2: Aproximación. **Real**: toma de muestras recogidas de vertederos, **Labo** *t*: ensayos en laboratorio, *t*: tiempo de contacto lixiviado con las muestras (**m**, meses; **h**, horas; **d**, días)

Columna 3: Análisis de la variación de contaminantes o parámetros indicadores.

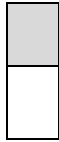
Columna 4: Aplicación de modelos.

Columna 5: Estudio de profundidades de atenuación.

Columna 6: Tipo de material.

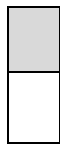
Columna 7: Tipo de lixiviado (**y**: años).

Tabla 1.11 Resumen de estudios (1 de 3)

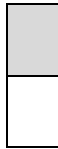


Trabajos	Aproximación		Variación contaminantes	Modelización	Profundidad atenuación	Material		Lixiviado Ace Met
	Real	Labo t				Arcilla	No arcilla	
Battaglia & Cervelli (2007)				Phreeq-C C		C ^a , I ^b , I/S ^c		
Hyks <i>et al.</i> (2009)		24 m		Phreeq-C C				MWI
Depountis <i>et al.</i> (2009)				HELP L				
Pivato & Raga (2006)		24 h 15-20 d	NH ₄ ⁺	K _d F		S (Bentonita)		
Chofqi <i>et al.</i> (2004)	H ₂ O		M, COD, ions	Surfer T		Sand-clay		
Cuevas <i>et al.</i> (2009)		10 m	M, ions		0.06-0.1 m	I, K		
Koutsopoulou <i>et al.</i> (2010)			Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti, P			S, C/V		
Morillas <i>et al.</i> (2009)							G	14 y
Roberts & Shimaoka (2008)						BCG		
van Breukelen <i>et al.</i> (2004)				Phreeq-C, PEST		AANC		
Chen <i>et al.</i> (2005)				1 dimensión, R _d T		1:3, 2:4 cement:clay		
Zairi <i>et al.</i> (2004)			M, ions, COD					
Marzougui & Ben Mammou (2006)			HM, OC, N		2-3 m	30-45% (S, I, K)	≤45-50% G	37 y
Hernandez <i>et al.</i> (1999)						38%	49% A + 13% L	
Wu & Li (1998)			Cd, Pb, Cu, Zn	MINTQA2 T	0.1 m	10% Na-B + 90% A _{F,m}		
Owen & Manning (1997)	L			Varios R				
Lobo & Tejero (2007)	L			MODUELO 2 T				
Malusis & Shackelford (2002)				Coupled S S		CMB		

Tabla 1.11 Resumen de estudios (2 de 3)



Trabajos	Aproximación		Variación contaminantes	Modelización	Profundidad atenuación	Material		Lixiviado
	Real	Labo t				Arcilla	No arcilla	
Foged & Baumann (1999)		12 m				80% (1:0.18 Na-S:I)	20%	
Joseph <i>et al.</i> (2003)						55% (1:0.8 H:S)	45%	
Fracari <i>et al.</i> (2004)			M					
King <i>et al.</i> (1993)			EC, Cl, Na, K, Mg, Ca		0.3-0.4 m	CCL 25% (I, V/S, C)		
Xie <i>et al.</i> (2009)			Cl, COD, HM		Cl _{10 m} , COD _{1-3.5 m}	Limo-clay (C _{6%} , M _{20%})		
Munro <i>et al.</i> (1997)			WSOC, Cl, Na	1-D saturated media	Cl _{>6 m} Na&WSOC _{>2 m}	Fracturado, Clay _{65%} (K, C _{Fe-I} , L _{30%} , A _{5%})		6 y
Lake & Rowe (2005)			Cl, Na, K, Ca, Mg	1-D saturated media	Cl _{1.7 m} , Na _{1.2 m} , K _{0.7 m}	CCL (37% clay: I, C, V) 12 cmol+/kg		14 y
Zhang & Qiu (2010)			COD, Cl		3-5 m	Sandy gravelly clay		15 y
Chen & Wang (1997)			COD	SEFTRAN			84.65%	
Du <i>et al.</i> (2005)			K ⁺	Pollution v 6.3	0.07 m	85%		
Batchelder <i>et al.</i> (1998)				Batch		1), 2) 46%	3) 10%	
Bellir <i>et al.</i> (2005)			Cu	Langmuir, Freundlich		K>I>Z		
Rowe <i>et al.</i> (1995)								
Warith & Yong (1991)			HM, ions, WSOC	Convective-dispersive mass	¹⁾ 0.05 ²⁾ 0.04 ³⁾ 0.04 m	¹⁾ I, ²⁾ K, ³⁾ CCL _{natural}		
Yong <i>et al.</i> (1999)			Pb, Zn, Cu	Isotermas de adsorción	²⁾ 0.07 m	¹⁾ I≈K ²⁾ I>K		
Mimides & Perraki (2000)			11 metales tóxicos	Isotermas de adsorción		24-65% clay		
Bright <i>et al.</i> (2000)		15 m	12 compuestos orgánicos	CXTFIT		¹⁾ Clay _{5-10-15%} , ²⁾ Clay _{5-10-15%} +Ca _{15%}		
Thornton <i>et al.</i> (2001)		15 m	HM, cat, Cl, NH ₄ ⁺ , alk, Ex	MINTEQA2		¹⁾ Clay _{5-10-15%} , ²⁾ Clay _{5-10-15%} +Ca _{15%} , ³⁾ Ca _{88%}		



No Sí

Tabla 1.11 Resumen de estudios (3 de 3)

Trabajos	Aproximación		Variación contaminantes	Modelización	Profundidad atenuación	Material		Lixiviado	
	Real	Labo t				Arcilla	No arcilla	Ace	Met
Fammin (2006)			HM, OC, NH ₄ ⁺	K _d			33 materials (11-65% clay)		
Johnson et al. (1989)			Cl ⁻ , OC	Coefficiente difusión	Cl ⁻ _{>0,83m} OC _{0,15 m}		Clay _{40%} (I, C)	5 y	
Yanful et al. (1988)			Na ⁺ , Cl ⁻ , M		Na ⁺ & Cl ⁻ _{≤1,3 m} HM _{0,1 m} , Fe _{0,2 m}				15 y
Quigley et al. (1988)			CH, Ex				¹⁾ I, ²⁾ S		KCl
Quigley et al. (1987)			CH, Cl ⁻ , Na ⁺ , WSOC, M		Cl ⁻ , Na ⁺ , WSOC 1 m, M _{0,15 m}		I _{2,5%} , C _{2,4%} , S _{2%} , Ca _{34%}		15 y
Kugler et al. (2002)			Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cu, Zn, Pb	Test de difusión	0.02 m		30-50% clay (K _{70-90%} , S/I _{20%})		10 y
Brun et al. (2002)			Cl, WSOC, ZR	PEA+BQC	10 m		ZS		

→ **Met**: lixiviado metanogénico, **y**: años.

→ **Ace**: lixiviado acetogénico, **y**: años.

^a El modelo predice que la fase mineral está en equilibrio con el lixiviado

^b El modelo predice que la fase mineral se disuelve en contacto con el lixiviado.

^c El modelo predice que la fase mineral precipita en contacto con el lixiviado.

→ **I/S**: Interestratificado illita/esmectita, **I/C**: interestratificado illita/clorita, **C/S**: interestratificado clorita/esmectita, **C/V**: interestratificado clorita/vermiculita, **I**: illita, **S**: esmectita, **K**: caolinita, **C**: clorita, **C_{Fe}**: clorita férrica, **Z**: zeolita, **G**: yeso, **Ca**: carbonatos, **H**: halloysita, **AANC**: arena arcillosa no consolidada **A**: arena, **L**: limo, **Na-B**: bentonita sódica, **A_{f-m}**: arena de fina a gruesa, **CCL**: barrera compactada de arcilla, **CMB**: barrera membrana de arcilla, **BGC**: bentonite coated gravel, **Cl**: clinocloro, **M**: moscovita, **ZS**: zona saturada

→ **C**: Simulación de cinética mineral, **L**: cantidad y calidad del lixiviado, **F**: Isotermas de Freundlich, **T**: transporte (zona no saturada y/o zona saturada), **R**: revisión, **S**: transporte de solutos, **R_d**: coeficiente de resistencia, **K_d**: coeficiente de distribución o de reparto, **PEA**: partial equilibrium approach, **BGC**: procesos biogeoquímicos.

→ **COD**: demanda química de oxígeno, **ions**: iones, **HM**: metales pesados, **OC**: carbono orgánico, **EC**: conductividad eléctrica, **M**: metales, **WSOC**: carbono orgánico soluble, **alk**: alcalinidad, **cat**: cationes, **Ex**: cationes de las posiciones de cambio, **CH**: conductividad hidráulica, **ZR**: zonación rédox

→ **h**: horas, **d**: días, **m**: meses

→ **H₂O**: muestras de aguas subterráneas, **L**: lixiviados

CAPÍTULO II

2 MATERIALES Y MÉTODOS

*When in doubt, measure it;
when not in doubt, measure it anyway (Testa & Winegardner).*

En este capítulo se describen, por un lado, los vertederos seleccionados y la toma de muestras durante el estudio de sustratos bajo vertederos reales y, por otro lado, las características de la arcilla, de los lixiviados y el muestreo en el experimento de demostración de una barrera geológica añadida de cuatro años de duración. En ambos casos, se recogen muestras a distintas profundidades para seguir el impacto de los lixiviados. Seguidamente se exponen los métodos analíticos y, por último, el tratamiento de datos que se ha utilizado.

2.1 Materiales

Se han trabajado con tres clases de materiales: (1) suelos naturales bajo vertederos antiguos, (2) una arcilla natural de una cantera de Bailén y (3) varios lixiviados. Los primeros pertenecen al estudio de casos reales y los dos últimos se incluyen en el experimento de difusión de lixiviados durante cuatro años.

2.1.1 **Barrera natural bajo vertederos reales. Criterios de selección, climatología, descripción de la actividad y del medio físico**

Las muestras recogidas de los vertederos se codificaron según el código general **ZXVXSXM**. **ZX** corresponde a la zona geográfica (Tabla 2.1 y Fig. 2.1), **VX** indica que se trata de un vertedero (**V**) y el número correlativo (**X**), **SX** señala que es un sondeo (**S**) y el número correlativo (**X**) y, finalmente, **MX** hace referencia a una muestra (**M**) y, de nuevo, el número correspondiente (**X**), el cual, ordenado de menor a mayor (M01, M02, M03...), corresponde a muestras de menos a más profundidad. Así por ejemplo, Z4V1 indica que es un vertedero de la zona del litoral mediterráneo. Si en el vertedero se hacen dos sondeos, éstos se refieren como Z4V1S1 y Z4V1S2. Las muestras que se han recogido de cada sondeo se codifican como Z4V1S1M01, Z4V1S1M02... para el primer sondeo y Z4V1S2M01, Z4V1S2M02... para el segundo. Por último, la muestra M02 corresponde a una mayor profundidad que la M01. Los datos de localización precisa de los vertederos no se han incluido debido a un acuerdo de confidencialidad.

También se tomaron muestras de los lixiviados de los vertederos, que se codificaron con el nombre del vertedero y la letra *ele* (ZXVXL).

Tabla 2.1 Codificación de vertederos según la zona geográfica

ZX	Zona correspondiente	Provincias
Z1	Litoral atlántico	Pontevedra, A Coruña, Lugo, Asturias, Santander, Vizcaya y Guipúzcoa
Z2	Noroeste	Ourense, León, Palencia, Burgos, Álava, Zamora, Valladolid, Salamanca, Ávila, Segovia
Z3	Noreste	Navarra, Huesca, Lérida, Logroño, Zaragoza, Soria y Guadalajara
Z4	Litoral mediterráneo	Gerona, Barcelona, Tarragona, Castellón de la Plana, Baleares, Valencia, Alicante, Murcia, Almería, Granada, Málaga, Ceuta y Melilla
Z5	Suroeste	Cáceres, Badajoz, Huelva, Sevilla, Córdoba, Cádiz, Las Palmas, Tenerife
Z6	Sureste	Madrid, Teruel, Toledo, Cuenca, Ciudad Real, Albacete y Jaén



Fig. 2.1 Distribución de las provincias de España por zonas ZX.

En total, han sido muestreados siete vertederos: Z4V1 y Z4V2 (en el NE de España), Z6V1 y Z6V2 (del centro de España), Z2V1 (pertenece al NO de España), Z1V1 (situado en la zona norte-central de España) y el Z5V1 (situado en el SO de España). Los vertederos Z4V2 y Z2V1 no se incluyen en este trabajo, el primero por no poseer un número de muestras suficiente y, el segundo, por ser materiales arenosos y no cumplir, como se verá en seguida, con uno de los criterios de selección.

A continuación se exponen los criterios utilizados en la selección de vertederos y las características climatológicas de la zona en la que se enmarcan.

Para alcanzar los objetivos del *Apartado 1.1*, entre ellos el de estudiar la capacidad de terrenos arcillosos naturales para atenuar la contaminación de vertederos a largo plazo, se han seleccionado vertederos que cumplieran las siguientes condiciones:

1. Que la mayor parte de los residuos depositados correspondieran a RU.
2. Que estén situados sobre materiales ricos en arcillas.
3. Que no tuvieran instalada una barrera artificial polimérica impermeable (obligatoria a partir de la entrada en vigor del Real Decreto Español 1481/2001) y, por tanto, que el sustrato arcilloso estuviera en contacto directo con los lixiviados generados por el vertedero.
4. Que tuvieran más de 10 años de antigüedad.
5. Que garantizaran una amplia representación de vertederos tanto por la distribución geográfica española, como por las arcillas sustrato y así, lograr una mayor variabilidad y representatividad.

Debido a la posible influencia de la precipitación y evaporación en la composición de los lixiviados, se ha recopilado información sobre estas características climáticas medias de cada vertedero (*Tabla 2.2*).

Tabla 2.2 Climatología de la zona a la que pertenecen los vertederos

Parámetros	Z4V1	Z6V1	Z6V2	Z1V1	Z5V1
Clima	Mediterráneo	Mediterráneo continental	Mediterráneo continental	Atlántico	Mediterráneo
T _{anual}	14.3	13.5	14.1	13.8	17
T _{Máxima} (mes)	23.5 (jul)	23.6 (jul)	24.4 (jul)	19.4 (jul)	26 (jul-ago)
T _{mínima} (mes)	6.4 (ene)	5.3 (ene)	5.6 (ene)	8.9 (ene)	10 (dic-ene)
P _{anual}	646	433	400	1 326	650
P _{Máxima} (mes)	90 (oct)	52 (may)	60 (nov)	157 (nov)	110 (dic)
P _{mínima} (mes)	30 (jul)	13 (ago)	10 (ago)	49 (jul)	2 (jul)

T_{anual}: temperatura media anual, T_{Máxima}: temperatura máxima mensual, T_{mínima}: temperatura mínima mensual, P_{anual}: precipitación media anual, P_{Máxima}: precipitación máxima mensual, P_{mínima}: precipitación mínima mensual. Unidades: T en °C, P en mm.

Seguidamente, se describe la zona de estudio de cada vertedero, incluyendo características de la actividad y del medio físico, siguiendo el orden cronológico en el que se muestrearon (*Tabla 2.7*).

A) Z4V1

El vertedero Z4V1 se sitúa en la provincia de Barcelona. Ocupa una superficie aproximadamente rectangular de 3 ha y recibió una mezcla de RU, escombros e industriales entre 1984 y 1992. La altura de los residuos depositados varía entre 10 y 20 m. Está inactivo desde 1992 y se calcula que ha recibido 78 208 t/año.

El contorno (*Fig. 2.2.a*) es una zona periurbana con una densa cobertura vegetal. Se aprovecharon huecos que quedaron de antiguas actividades de extracción de tierras, para el depósito y relleno de residuos. La topografía actual presenta relieves suaves, asociados a materiales cuaternarios dominantes, con afloramientos locales de materiales terciarios y cotas en torno a 110-130 m (*Fig. 2.2.a*). Aunque abundan los huecos de extracciones previas de arcillas, la base del vertedero no difiere mucho de la topografía anterior (natural) o, en todo caso, puede que se hubiera realizado una excavación de escasa profundidad, sobreelevada respecto a la topografía natural circundante. La red de drenaje se dispone, en general, en dirección NO-SE.

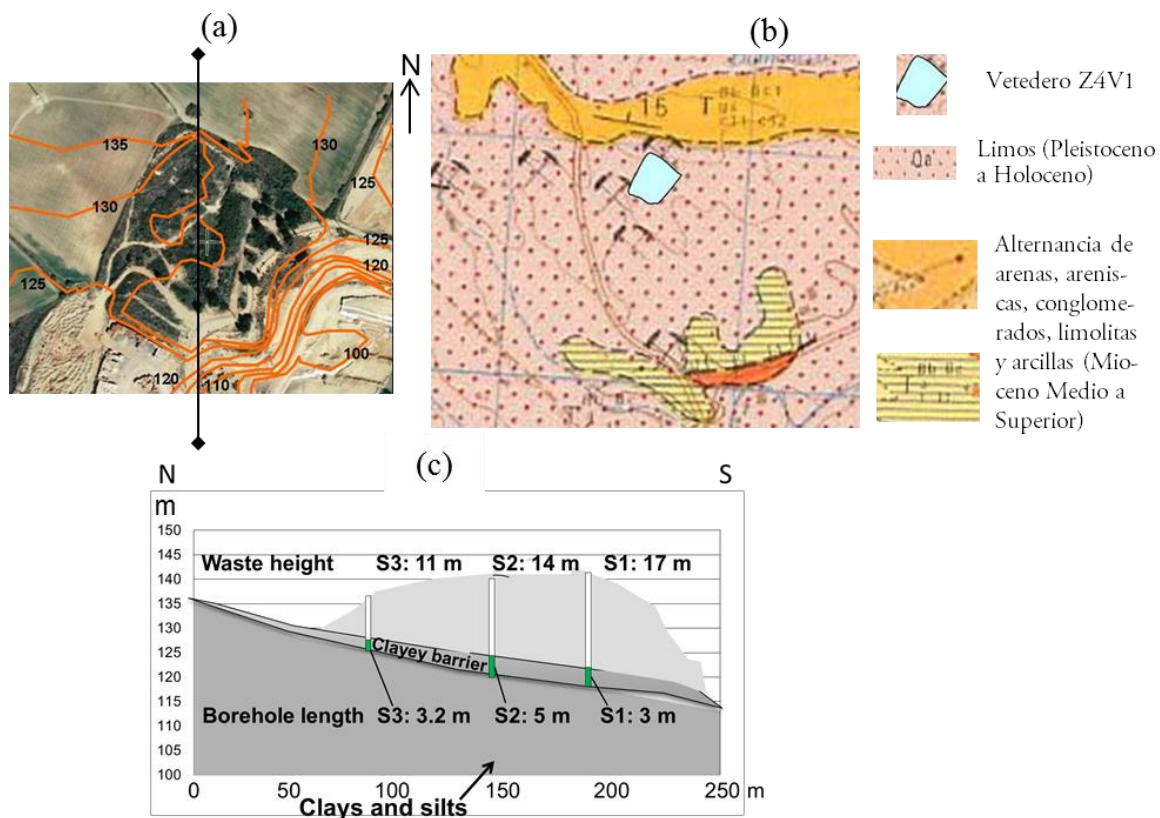


Fig. 2.2 Vertedero Z4V1 a) Mapa topográfico (N ↑) sobre ortofoto (SIGPAC, MARM) y línea del corte b) Mapa Geológico (N ↑) (IGME) c) Corte y representación de los sondeos en perfil.

En cuanto a la litología (*Fig. 2.2.b*) está formada por depósitos limosos de edad cuaternaria, con afloramientos locales de materiales terciarios. Presentan arenas, areniscas, conglomerados, limolitas y arcillas, con frecuentes cambios laterales de facies y las arenas dispuestas en niveles lantejonares. El sustrato de alrededor consiste en una alternancia de arcillas, areniscas y conglomerados. La zona estudiada tiene, en concreto, niveles de mayor contenido relativo en limos y arcillas, que constituyen la base del emplazamiento del vertedero. Existen afloramientos locales, preferentemente al sur del vertedero, de arenas y arcillas azules muy plásticas.

La comparación de mapas topográficos, uno más antiguo que el vertedero y otro posterior, ha permitido inferir una posible topografía del vaso de vertido. Esto facilita la representación de la base del vertedero, que se encuentra escondida bajo la montaña de

residuos depositados. Así, en la *Fig. 2.2.c* se muestra el vertedero en perfil con datos de los tres sondeos realizados (S1, S2 y S3), de la longitud del testigo recuperado (*Borehole lenght*) o de la altura de residuos perforada (*Waste height*).

B) Z6V1

El vertedero Z6V1 se localiza en la provincia de Madrid, en una antigua cantera de extracción de arcilla. Tiene una extensión de 20 ha y recibe una media de 135 012 t RU/año, alcanzando los residuos una potencia (espesor) de entre 35 y 45 m. Se puso en funcionamiento en 1984 y, aunque actualmente da servicio a 206 779 habitantes, la zona donde se realizaron los sondeos en 2008 estaba clausurada y pendiente de realizarse el sellado superior. La explotación del vertedero que sigue funcionando en otras áreas, es de media densidad con una cubrición de tongada de 3 m. La parte nueva, posee una impermeabilización de lámina PEAD (2 mm) y un sistema de tratamiento de lixiviados de ósmosis inversa, capaz de tratar de 5 a 25 m³/día.

La zona es de uso predominantemente forestal con extensos huecos de extracción de materiales arcillosos. El relieve es ondulado, con pendientes más acusadas hacia el sur y cotas que oscilan entre 595 y 640 m (*Fig. 2.3.a*). Los materiales (arcillas marrones y arenas finas micáceas gris-verdosas, del Mioceno Medio) a menudo dan lugar a terrenos fuertemente disectados, con profusión de barrancos y cárcavas. La red de drenaje sigue la dirección preferente SE-NO y está constituida por numerosos cauces esporádicos, formando una densa red que se ve favorecida por la escasa permeabilidad media del sustrato.

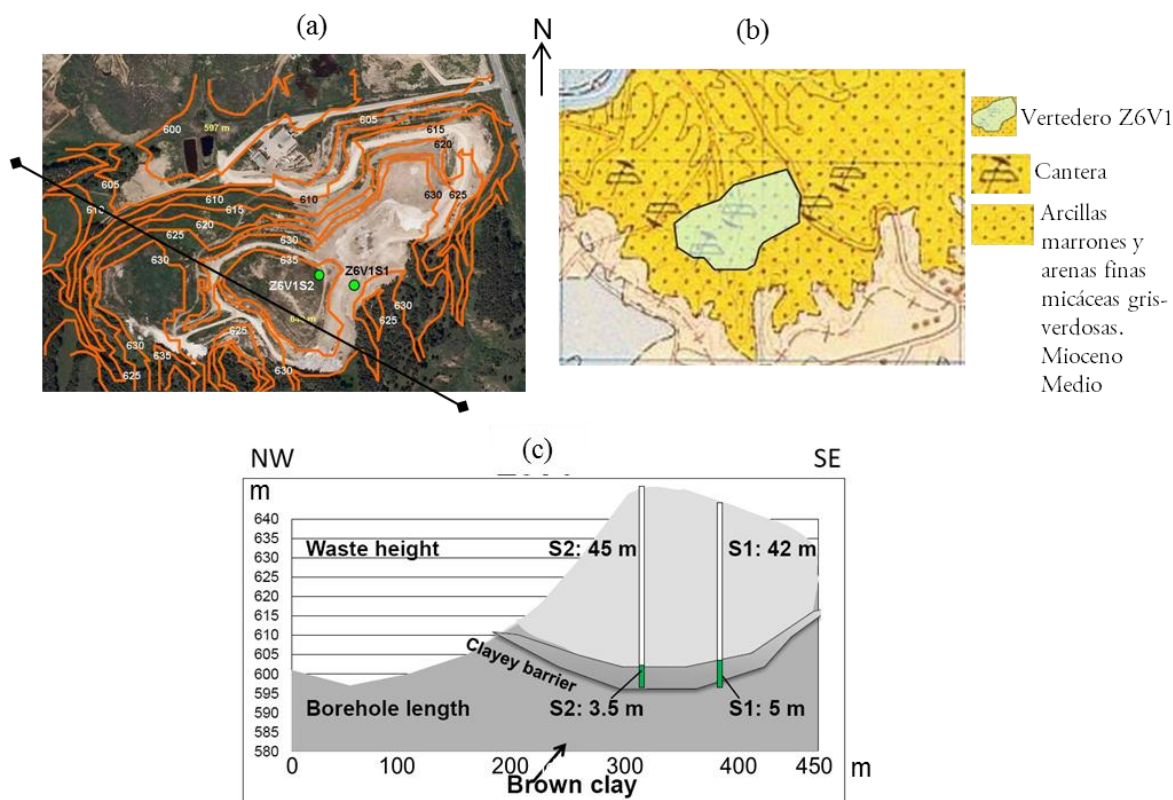


Fig. 2.3 Vertedero Z6V1 a) Mapa topográfico (N ↑) sobre ortofoto (SIGPAC, MARM), línea del corte c y localización de sondeos en planta b) Mapa Geológico (N ↑) (IGME) c) Corte y representación de los sondeos en perfil.

Desde el punto de vista litológico (*Fig. 2.3.b*), el sustrato está formado por gruesas capas (hasta 1 m de potencia) de arcillas marrones más o menos limolíticas, con niveles laminados de limos y arenas micáceas grises muy finas. Éstas, a su vez, constituyen capas de hasta varios metros de espesor. El conjunto pertenece al Mioceno Medio. Hacia el techo de la unidad llegan a aparecer niveles de calizas de pocos centímetros de potencia.

La superposición de la topografía original (anterior a la actividad antrópica) sobre la topografía actual permite una aproximación somera de la superficie del vaso de vertido. En la topografía previa al relleno, se aprecian numerosos huecos como resultado de la extracción de materiales. También se observan rellenos importantes en algunas zonas, e.g., en la zona SO del vertedero, en donde las diferencias de cotas entre la situación original previa al vertido y la actual pueden ser inferiores a las totales (cota del techo de los residuos menos cota de la base del vertedero). Así, al comparar la variación de cotas (antes y después del vertedero) en la zona correspondiente a los sondeos realizados (alrededor de 30 m) con el espesor de residuos observado en ellos (superior a 40 m), se puede deducir un relleno inicial en la zona central del emplazamiento de unos 10 m. En la *Fig. 2.3.c* se indica la ubicación y dimensiones de los sondeos realizados (*Borehole length*), así como el espesor de los residuos (*Waste height*).

C) Z6V2

El vertedero Z6V2 se sitúa también en la provincia de Madrid, sobre una antigua cantera de arcilla para la industria cerámica. Ocupa un área de 36 ha y la mayoría de los residuos que recibe son RU. Las alturas que alcanzan los residuos depositados en el vertedero varían entre 25-35 m. Está en funcionamiento desde 1995 y actualmente, gracias a la ampliación de una zona que cumple la normativa, sigue recogiendo 145 000 t/año de residuos procedentes de 400 000 habitantes.

El entorno del vertedero es periurbano, con diversas infraestructuras y numerosos huecos producidos por anteriores canteras de materiales arcillosos. La zona posee un relieve ondulado, con extensos depósitos antrópicos que alteran la morfología original. Las cotas oscilan entre 640 y 680 m (*Fig. 2.4.a*).

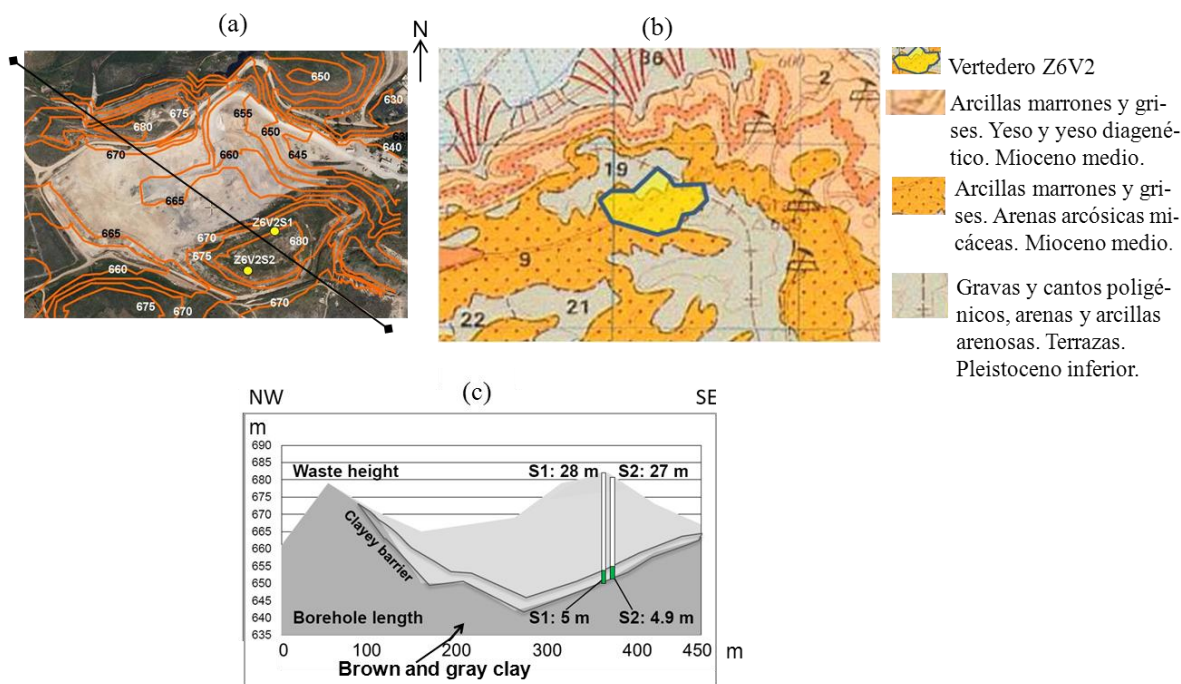


Fig. 2.4 Vertedero Z6V2 *a)* Mapa topográfico (N ↑) sobre ortofoto (SIGPAC, MARM), línea del corte *c* y localización de sondeos en planta *b)* Mapa Geológico (N ↑) (IGME) *c)* Corte y representación de los sondeos en perfil.

Por último, la litología de la zona corresponde a arcillas marrones y grises, y arenas arcólicas micáceas, del Mioceno Medio (*Fig. 2.4.b*)

En la topografía previa al relleno, se aprecian numerosos huecos de extracción de arcillas y, al igual que en el vertedero Z6V1, algunos rellenos significativos, por lo que las diferencias de cotas de la situación actual menos las de la situación original antigua, pueden ser inferiores al espesor de residuos. La *Fig. 2.4.c* muestra los dos sondeos realizados (*Borehole length*) y el perfil del vertedero junto con la capa de residuos (*Waste height*).

D) ZIV1

El vertedero ZIV1 se sitúa en Cantabria y ocupa una superficie aproximada de 10 ha. La mayoría de los residuos que se destinan al vertedero son urbanos, escombros y voluminosos, así como residuos industriales no peligrosos (410 000 t/año). Su actividad se inició en 1999. Desde el 2008, hay un proyecto de clausura del vertedero por no tener un estudio de impacto ambiental al que se obligan todos los vertederos que verifiquen las condiciones del apartado 5.4, del Anexo I, de la Directiva Europea 1996/61/EC (modificada por la Directiva 2008/1/EC y transpuesta en la Ley Española 16/2002). Este proyecto de clausura, se está realizando por partes, aplazándose año tras año con concesiones, para alargar la vida útil del vertedero, que se encuentra casi al límite de su capacidad.

El vertedero se engloba en un terreno forestal, con presencia puntual de huecos de antiguas canteras. Las pendientes son moderadas, acusándose en la dirección S y N, y abriéndose en amplios valles en la dirección O y E (*Fig. 2.5.a*). La cota máxima está a 93 m y descendiendo rápidamente a 38 m junto al río principal, que delimita la zona por el norte. Hay un

descenso general de cotas en dirección SE-NO. La red de drenaje superficial está constituida por cauces intermitentes, con una dirección general SE-NO.

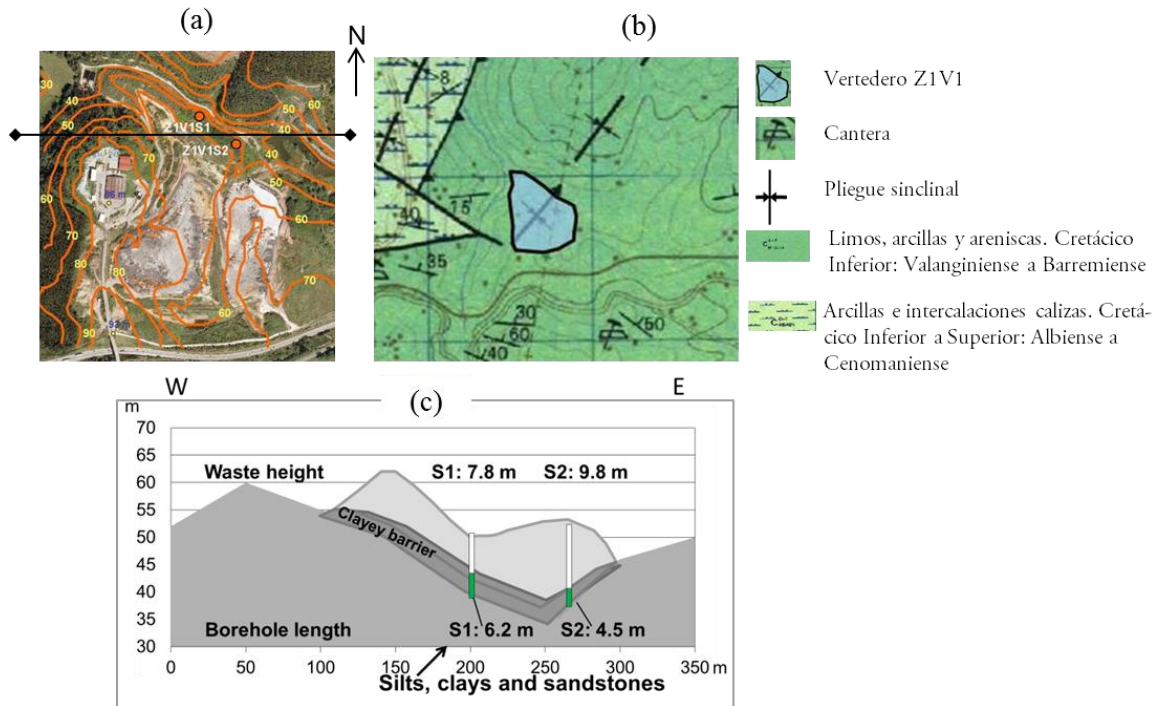


Fig. 2.5 Vertedero Z1V1 **a)** Mapa topográfico (N ↑) sobre ortofoto (SIGPAC, MARM), línea del corte **c** y localización de sondeos en planta **b)** Mapa Geológico (N ↑) (IGME) **c)** Corte y representación de los sondeos en perfil.

Geológicamente, el vertedero se sitúa en un sinclinal desarrollado en materiales detríticos de la formación Weald (Cretácico Inferior: Valanginiense a Barremiense). Concretamente, son limos, arcillas y areniscas cretácicas (Fig. 2.5.b). En los dos sondeos realizados en el vertedero se pudo reconocer de visu la presencia de areniscas y arcillas.

De acuerdo con cartografía antigua disponible, la zona presenta una topografía similar a la topografía previa al vertido de residuos, con rellenos a media ladera, aprovechando, como vaso de vertido, una vaguada (Fig. 2.5.c). Los dos sondeos se han realizado en el extremo norte de la zona de vertido.

E) Z5V1

El vertedero Z5V1 ocupa una extensión de 30 ha y recibe 474 500 t/año de residuos no peligrosos e inertes (RU). Aunque se cree que empezó a recibir residuos antes, el vertedero oficial nace en 1995 para dar servicio a 300 000 habitantes. Actualmente sigue en funcionamiento pero, como en los vertederos de Madrid (Z6V1 y Z6V2) y de Cantabria (Z1V1) que también siguen funcionando, los sondeos se realizaron en una zona clausurada, carente de barreras en la base.

El entorno posee un relieve alomado y cotas entre 110 y 130 m. En general, las pendientes y altitudes crecen en dirección N (Fig. 2.6.a). El drenaje discurre en dirección O-E y está formado por cauces esporádicos.

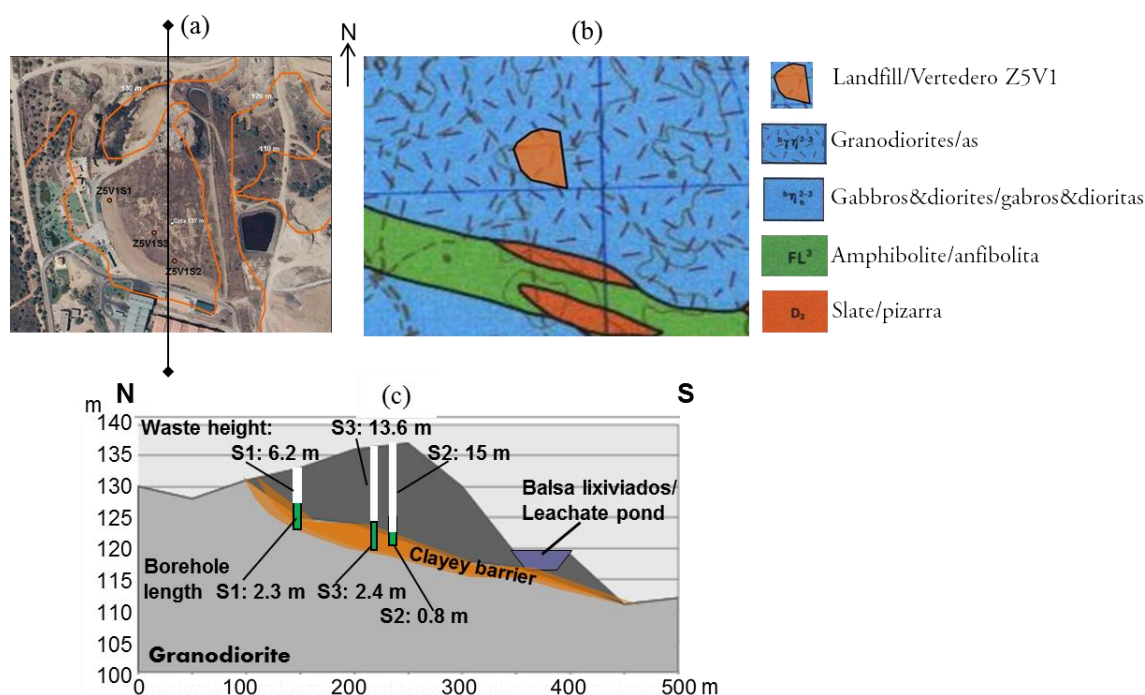


Fig. 2.6 Vertedero Z5V1 *a)* Mapa topográfico (N ↑) sobre ortofoto (SIGPAC, MARM), línea del corte *c* y localización de sondeos en planta *b)* Mapa Geológico (N ↑) (IGME) *c)* Corte y representación de los sondeos en perfil.

La instalación se apoya sobre terrenos del Macizo Hercínico, en concreto, sobre una intrusión granítica en materiales metasedimentarios carboníferos (pizarras y areniscas, mayoritariamente). La base litológica del emplazamiento corresponde a granodioritas, material dominante en un entorno de alrededor amplio (Fig. 2.6.b). Al igual que el vertedero anterior Z1V1, el vertedero Z5V1 se colocó aprovechando una suave vaguada natural.

En este vertedero, como en el Z4V1, se realizaron tres sondeos en vez de dos (Fig. 2.6.c)

2.1.2 Arcilla natural Bailén (experimento de la barrera geológica añadida)

Dada la capacidad de las arcillas para actuar como barrera natural frente a la contaminación por lixiviados en los vertederos de RU (Subapartado 1.2.4) se seleccionó una arcilla procedente de una cantera de Bailén, en la provincia de Jaén, a la que se le asignó la codificación de A2. Esta arcilla fue elegida entre cinco canteras estudiadas durante el proyecto “Selección de parámetros críticos para la evaluación de la estabilidad geoquímica de la barrera geológica”, financiado por GEOCISA durante los años 2004-2006, como parte del trabajo desarrollado dentro del proyecto de I+D “Evaluación del comportamiento de las arcillas frente a lixiviados de vertederos de residuos urbanos” (orden MAM EXPEDIENTE 016/2004/2). Dicha arcilla se escogió para el estudio a largo plazo por su heterogeneidad mineralógica, siendo susceptible de experimentar de un modo más importante cambios en su composición y comportamiento frente a otras arcillas de mayor riqueza en minerales de la arcilla y menor complejidad mineralógica. La cantera explota arcillas negras que se extraen de materiales del Mioceno. La denominación de arcillas negras se debe a la coloración oscura que adquieren al humectarse partiendo de un color gris verdoso cuando están secas.

El entorno geológico se caracteriza por presentar un zócalo paleozoico y una cobertera del Mesozoico y Neógeno (Marín Señán *et al.*, 2002). El zócalo del Paleozoico (*Fig. 2.7*) está constituido por pizarras y metaareniscas del Carbonífero Inferior, plegadas durante la orogenia hercínica y afectadas por un ligero metamorfismo regional, y por granitos grises de mica negra y grano medio, pertenecientes a la banda ígnea de los Pedroches - Linares.

La cobertera está formada por materiales mesozoicos, pertenecientes al Triásico, y por materiales terciarios neógenos. Los materiales triásicos (*Fig. 2.7*) constan de dos tramos: uno Inferior formado por bancos de areniscas silíceas, de color crema a rojizo; y un tramo Superior formado por limos y arcillas de color rojo-vinoso, con niveles de arenas, situado al sur de la fosa tectónica de Bailén (Marín Señán *et al.*, 2002).

Los materiales neógenos (*Fig. 2.7*) yacen sobre el Triásico y se ubican en la fosa tectónica de Bailén. Constan de tres tramos: la Unidad Detrítica Basal, las Margas de cuenca y la Formación Alto de la Muela. La Unidad Detrítica Basal, edad del Mioceno Medio al Superior, consiste en limos y arenas silíceas, correspondientes a facies de llanura o frente deltaico y con 100 m de espesor medio. Las Margas de cuenca, del Mioceno Superior - Tortonense, contienen limos, margas grises y amarillentas y presentan 150 m de espesor. La formación Alto de la Muela, Mioceno Superior - Tortonense al Messiniense, está formada por limos, arenas y gravas, de facies deltaica (Marín Señán *et al.*, 2002). La cantera de arcillas que se han utilizado en el experimento se ubica en las Margas de cuenca y se señala en la *Fig. 2.7* con un aspa roja. Todos los materiales descritos están afectados por fracturas de dirección NE – SO, que dan lugar a la fosa tectónica de Bailén, que contacta al sur con la Depresión del Guadalquivir (Marín Señán *et al.*, 2002).

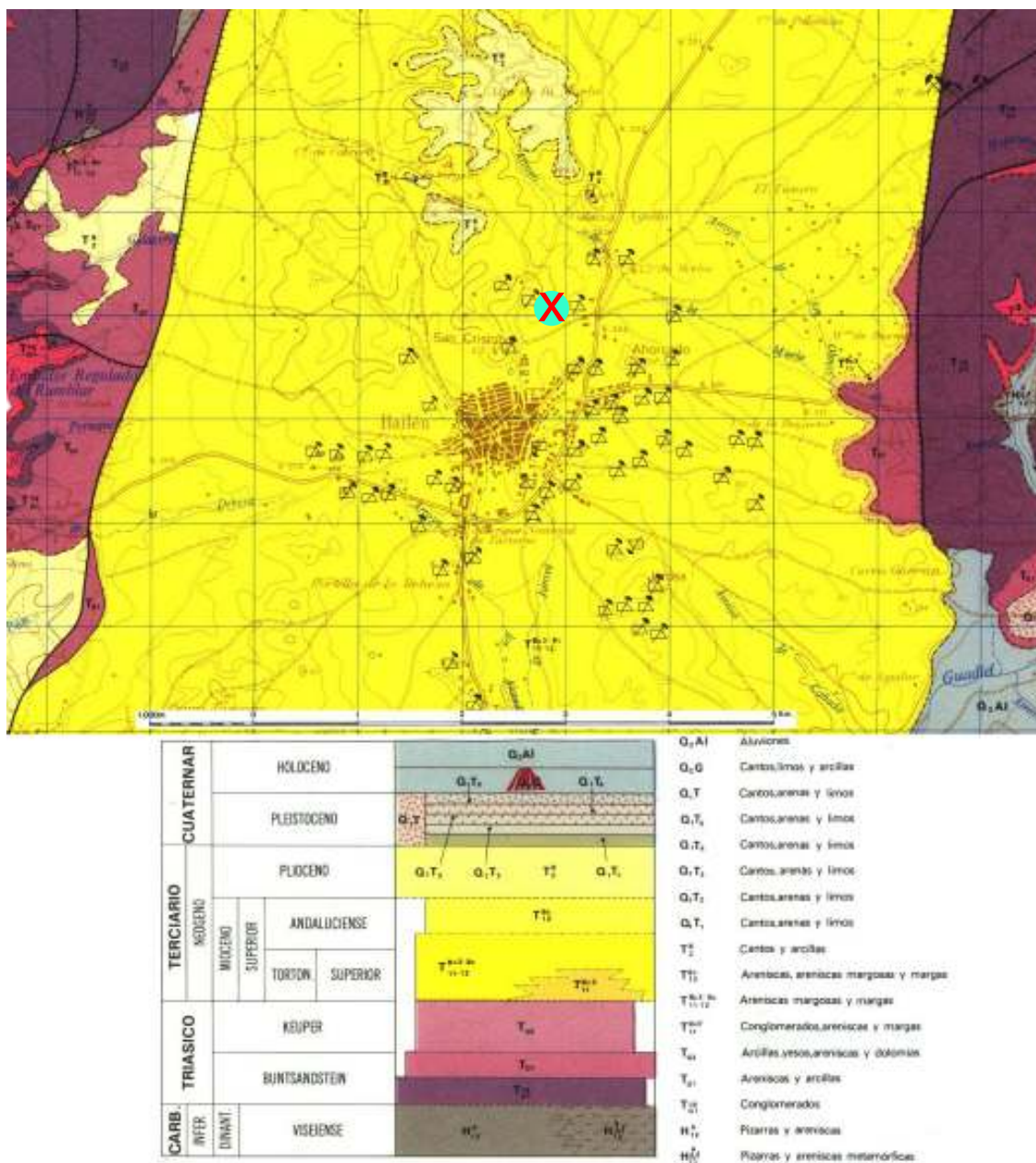



Fig. 1.3 Mapa geológico del área de estudio y ubicación de la cantera de Bailén . Cerámica comercial Bailén S.A., concesión mineral nº 16018. MAGNA 50 hoja 905 – Linares (Cartografía IGME).

En el 2005, se tomó una muestra de la arcilla de Bailén (A2) de 500 kg, almacenados en bolsas de 20 kg (*Foto 1.1*). De los 500 kg, 100 kg se destinaron a ensayos y el resto como reserva. Las muestras a analizar se secaron en horno rotatorio a 60 °C y se molieron hasta pasar por un tamiz de 5 mm ($5 \cdot 10^{-3}$ m). Su caracterización geotécnica y el contenido en óxidos poco ordenados y carbono se resumen en la *Tabla 1.3*.



Foto 2.1 Toma de muestra de la arcilla A2 en la cantera de Bailén.

Tabla 2.3 Características geotécnicas, contenido en óxidos pobremente ordenados y en carbono de la arcilla de Bailén (A2) (UAM, 2005).

Fracción <5 μm^a (%)	Índice Plasticidad (% H ₂ O)	Humedad Óptima (%)	Densidad seca (g/cm ³) ^b	Conductividad hidráulica, K (m/s)	Óxidos poco ordenados (%)		Carbono Inorgánico (%)	Carbono Orgánico (%)
					SiO ₂	Fe ₂ O ₃		
30	16	13.00	≈ 1.85	$1.9 \cdot 10^{-10}$	0.2	0.3	21.0	0.77

^a Fracción obtenida por sedimentación húmeda.

^b 1 g/cm³ ↔ 10³ kg/m³.

El material utilizado presentaba en la cantera rasgos característicos de un material arcilloso fino (lisos, planos de deslizamiento). Sin embargo, el análisis posterior mostró que sólo contiene en torno a un 50% de filosilicatos (Tabla 2.4). No obstante, esta proporción es suficiente para que el material cumpla con las condiciones de baja permeabilidad que se exigen en la normativa (Apartado 1.3).

Tabla 2.4 Mineralogía media (% masa) y superficie específica, S_e (m²/g) de la arcilla de Bailén (A2)

Filosilicatos			No filosilicatos					SSA	
52			48						
Ilita	Esmectita	Clorita	Cuarzo	Calcita	Dolomita	Pirita	Feldespatos		29.7
							Na	K	
33	12	7	30	11	5	1	<1	<1	

UAM (2010).

La arcilla de Bailén contiene diversos minerales accesorios que acompañan a los filosilicatos. Por orden de abundancia son cuarzo, calcita, dolomita, feldespatos y pirita (Tabla 2.4, Fig. 2.8). La coloración verdosa de la muestra implica condiciones reductoras en

su origen, lo que estaría de acuerdo con la existencia de pequeñas cantidades de sulfuros (pirita) y filosilicatos ferromagnesianos (Fig. 2.10).

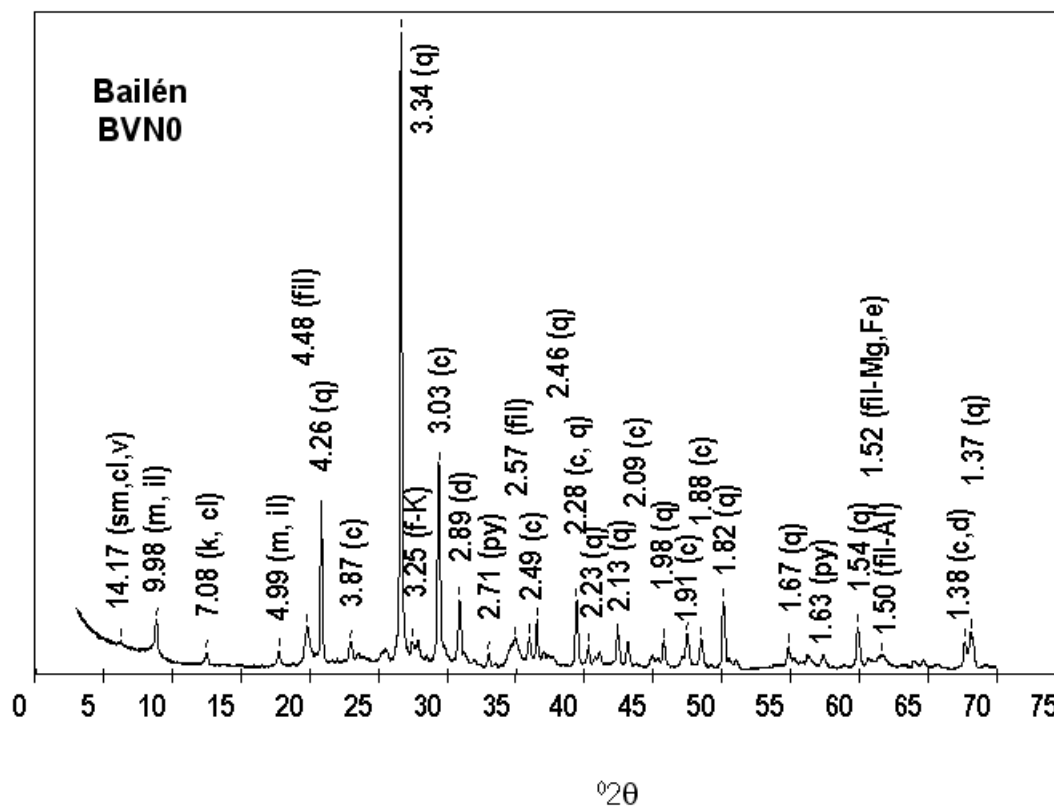


Fig. 2.8 Difractograma de RX de Bailén de agregado de polvo orientado al azar. *m*: mica, *il*: illita, *k*: caolinita, *fil-Al*: filosilicatos aluminicos, *fil-Mg, Fe*: filosilicatos magnésicos y ferrosos, *f-K*: feldespato potásico, *q*: cuarzo, *c*: calcita, *d*: dolomita, *py*: pirita. El valor asignado a los picos es el espaciado basal medido en Å (que equivale a 0.1 nm).

El estudio del difractograma orientado (Fig. 2.9) muestra que el filosilicato principal es la illita (33%), seguido de la esmectita (12%). Las esmectitas poseen carácter expansivo (de 14 Å ~ 1.4 nm, en muestras secadas al aire; a 17 Å ~ 1.7 nm en muestras tratadas con etilenglicol), colapsando bajo el tratamiento térmico (10 Å ~ 1 nm). Se caracterizan por una superficie específica alta (Tabla 1.8), por lo que su abundancia explicaría el comportamiento impermeable del material que, como se comentó, a pesar de tener casi un 50% de no filosilicatos, cumple con las condiciones de permeabilidad. El pico a 7 Å (0.7 nm) puede corresponder a clorita férrica, vermiculita o caolinita. La presencia de un espaciado a 3.54 Å (0.354 nm) en lugar de 3.58 Å (0.358 nm) en el difractograma de polvo desorientado, indica que muy probablemente se trate de clorita. En consecuencia, estas arcillas son mayoritariamente no expansibles, lo que favorece la estabilidad mecánica (característica importante en la persistencia de las barreras de vertederos).

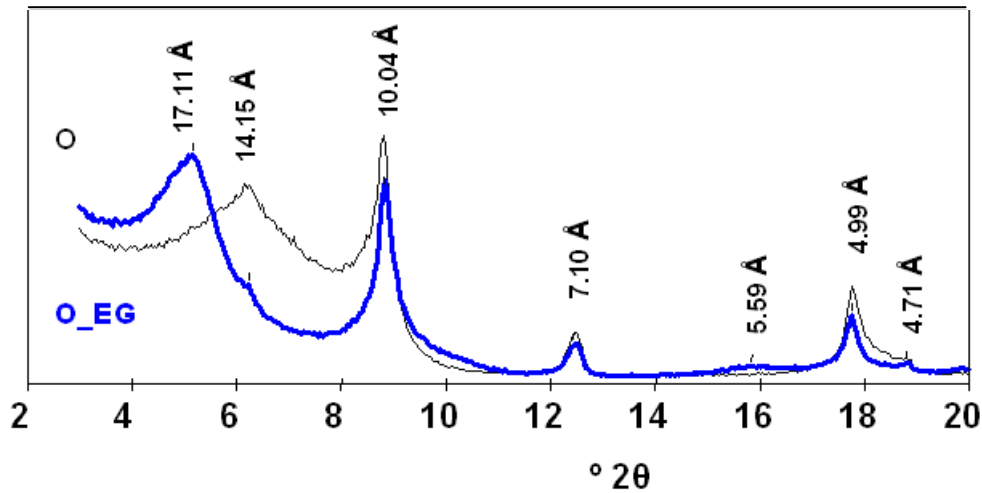


Fig. 2.9 Difractogramas de agregado orientado seco al aire (O) y solvatado en etilenglicol (O_EG). Composición semicuantitativa. Cl: clorita; V: Vermiculita.

Por último, los filosilicatos de la arcilla de Bailén son fundamentalmente aluminicos (dioctaédricos; $d_{060} = 1.502 \text{ \AA}$) con un componente significativo de filosilicatos ferromagnesianos (trioctaédricos; $d_{060} = 1.525 \text{ \AA}$), Fig. 2.10.

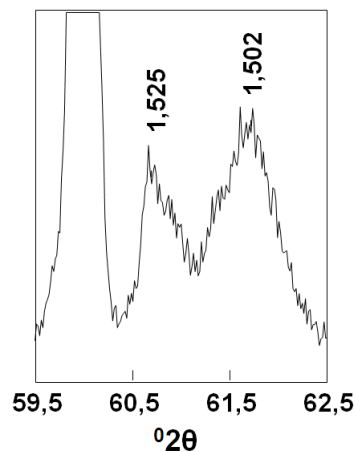


Fig. 2.10 Perfil de DRX en la región del espaciado 060 de filosilicatos, del difractograma de polvo orientado al azar. El pico intenso a $60^\circ 2\theta$ se corresponde con el pico a 1.54 \AA del cuarzo.

Algunas características químicas medidas en extractos acuosos de la arcilla de Bailén (iones solubles, hierro soluble y conductividad eléctrica; CE) y algunas características propiamente de la arcilla (cationes de cambio y capacidad de intercambio catiónico; CIC) se incluyen en la *Tabla 2.5*. El contenido en sales solubles es alto, con una CE de 1.99 mS/cm (199 mS/m). El anión mayoritario es el SO_4^{2-} y los cationes predominantes son Ca^{2+} y Mg^{2+} . Los cationes mayoritarios en el complejo de cambio (Ca^{2+} y, en menor medida, Mg^{2+}) coinciden con los cationes solubles dominantes, lo que indica la disponibilidad de los mismos. En general, los cationes de cambio coinciden en el orden de predominancia con los cationes solubles.

Tabla 2.5 Iones solubles (mmol/kg), cationes de cambio [cmol(+)/kg], CIC [cmol(+)/kg], CE (mS/cm) e hierro soluble (mg/g), de la arcilla de Bailén (A2)

Cationes solubles					Aniones solubles		
NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	Alcalinidad	SO ₄ ²⁻
0	3.4	0.06	45	11.3	0.95	5.3	43.9

Cationes de cambio					CIC	CE	Fe
NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺			
<0.1	0.29	0.25	59.4	4.4	13.2	1.99	29.77

La suma de los cationes de cambio individualmente es superior a la CIC (Tabla 2.5), debido a las altas concentraciones de Ca²⁺ medidas. Este exceso proviene de la disolución de calcita durante el procedimiento analítico de extracción de los cationes de cambio (Subapartado 2.3.3), proceso que aumenta su velocidad cuando los cristales de calcita son pequeños.

La CIC de la muestra (Tabla 2.5) es pequeña comparada con la de bentonitas (50-100cmol(+)/kg (Singh & Prasad, 2007)); materiales constituidos por esmectita que se emplean como barreras de retención en vertederos. Esto se debe al predominio de filosilicatos distintos de la esmectita (ilita) con menor CIC (Tabla 2.4).

En el 2006, la arcilla de Bailén se introdujo en cuatro tubos cilíndricos de metacrilato de 1 m de alto y 0.25 m de diámetro. A continuación, se compactó según la densidad Próctor óptima (densidad seca $\approx 1.85 \text{ g/cm}^3 \leftrightarrow 1.85 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$) bajo condiciones de saturación en agua de casi el 100%. La altura final de la arcilla en los tubos era de 0.50 m y la conductividad hidráulica en estas condiciones fue de $K = 1.9 \cdot 10^{-10} \text{ m/s}$. Por encima, se vertió en cada columna un lixiviado distinto (denominados L1, L2, L3 y L4) hasta que alcanzaran 0.45 m de altura (Fig. 2.11 y Foto 2.2).

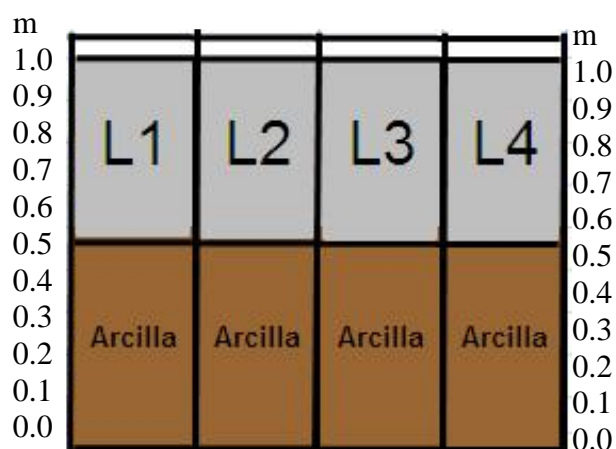


Fig. 2.11 Esquema inicial de las columnas de Bailén con los lixiviados L1, L2, L3 y L4.



Foto 2.2 Columnas de Bailén montadas con los lixiviados L3, L1, L4 y L2, respectivamente.

Estas columnas permanecieron selladas y en reposo durante cuatro años con el objetivo de estudiar en un futuro los procesos de alteración de arcillas y el transporte de contaminantes de vertederos a largo plazo.

Las arcillas de las columnas experimentales se saturaron en agua y se compactaron para asegurar que el transporte de los solutos se asemejara al que se produce en los vertederos reales. Con el primer tratamiento, la ocupación del espacio poroso por agua, imposibilita el transporte por advección. Con el segundo tratamiento, la dispersión es despreciable comparado con la difusión. Así, el único proceso de transporte posible es la difusión. Estas condiciones en el experimento se asemejan a sustratos bajo vertederos reales en los que, como manifestó Rowe *et al.* (2004), el mecanismo dominante en la migración de contaminantes es la difusión. Además, se aproxima a la altura de los lixiviados estimada en la actividad de los vertederos reales (≥ 1 m), teniendo en cuenta que en el experimento (0.45 m) los lixiviados ocupan todo el volumen, ya que no hay residuos.

2.1.3 Lixiviados (experimento de la barrera geológica añadida)

Los ensayos se han realizado con cuatro lixiviados: L1, L2, L3 y L4.

El lixiviado L1 está constituido por agua destilada con el objetivo de usarlo como blanco experimental. Los lixiviados L2 y L3 han sido sintetizados en laboratorio, mientras que el L4 es un lixiviado real recogido de un vertedero.

La composición de lixiviados de vertederos es muy compleja, ya que depende de diversos factores (*Fig. 1.9*). Para elaborar la fórmula de los lixiviados sintéticos L2 y L3, se tuvieron en cuenta datos bibliográficos y se utilizó el software de modelización PhreeqC 2. Como se trató en el *Subapartado 1.2.3*, se pueden distinguir distintos tipos de lixiviados, en función del momento en el que se encuentre la degradación de los residuos y, por tanto, la antigüedad del

vertedero (Kjeldsen *et al.*, 2002). Los lixiviados L3 y L2 representan a un lixiviado de un vertedero joven y maduro, respectivamente.

El lixiviado joven (L3) posee un pH ácido y altas concentraciones de solutos inorgánicos y orgánicos, especialmente ácido acético y materia orgánica (*Tabla 2.6*), debido a que representa un vertedero en la **etapa anaerobia acetogénica** (*Subapartado 1.2.3*). Un pH ácido hace que el lixiviado sea más agresivo y que aumente su capacidad para solubilizar muchos compuestos, por eso tiene altas concentraciones de iones disueltos.

El lixiviado maduro (L2) tiene un pH de 8 y concentraciones de sus componentes más bajas que en el caso del lixiviado L3, lo que le confiere una menor conductividad eléctrica, CE (*Tabla 2.6*). Este lixiviado corresponde a vertederos más antiguos que se encuentran en la **etapa anaerobia metanogénica** (*Subapartado 1.2.3*). Durante dicha etapa, las bacterias metanogénicas convierten los ácidos y subproductos producidos en la etapa acetogénica, principalmente en CO₂ y CH₄. Éste último gas se origina en grandes cantidades y, al disminuir los AOBM, es lo que causa que el pH pase a ser más básico.

Tabla 2.6 Composición inicial de los lixiviados utilizados en el experimento de cuatro años

Parámetros	L2	L3	L4	Parámetros	L2	L3	L4
pH	8.0	5.0	8.6	Cl ⁻	1 110	1 785	8 966
COS	164	3 944	2 272	SO ₄ ²⁻	35	211	75.7
CH ₃ -COOH	410	9 861	-	HCO ₃ ⁻	-	-	17 585
Fenoles	1	10	15.4	CO ₃ ²⁻	-	-	1 555
Tolueno	1	10	<0.0005	Alcalinidad	410	9 861	19 140
NH ₄ ⁺	0	821	4 575	CE (mS/cm)	9.6	30	37.8
K ⁺	225	538	2 300	Cr	0.005	10.77	0.48
Na ⁺	150	1 074	4 500	Pb	0.023	9.39	0.21
Mg ²⁺	166	307	111	Zn	0.10	9.13	0.32
Ca ²⁺	261	717	4.7	Cd	0.10	9.16	<0.02
				Fe	0.026	0.78	27

Unidades mg/L, excepto pH y CE (conductividad eléctrica, en mS/cm ↔ 10² mS/m).

La bibliografía muestra que, en general, todos los lixiviados tienen bajas concentraciones de MP y de compuestos orgánicos xenobióticos que no constituyen un problema a largo plazo (Kjeldsen *et al.*, 2002). Por este motivo, se han incluido en pequeñas cantidades (*Tabla 2.6*, fenoles, tolueno, Cr, Pb, Zn, Cd, Fe).

Los valores de la composición de lixiviados recopilados en la literatura, se introdujeron en el programa informático PhreeqC 2 (Parkhurst & Appelo, 1999) para ajustar el balance de cargas en cada lixiviado y comprobar que ninguna fase sólida precipitara como resultado de que los componentes mayoritarios se encontraran en condiciones de sobresaturación. La *Tabla 2.6* muestra el resultado calculado de la composición inicial de los lixiviados.

El lixiviado real (L4) fue recogido del vertedero de El Garraf, en la provincia de Barcelona (*Fig. 2.12*). Dicho vertedero lleva funcionando desde 1974 y cada año recibe cerca de 850 000 t de RU con cantidades significativas de residuos industriales y lodos de plantas residuales (Sanchez-Chardi & Nadal, 2007). Está situado en una zona kárstica, con clima

Mediterráneo, por lo que las precipitaciones medias anuales no son muy altas, produciéndose la mayoría en períodos cortos de tiempo durante la época estival. De nuevo, en la *Tabla 2.6* se muestra la composición inicial de este lixiviado, junto a los demás que se han utilizado en el experimento de cuatro años con la arcilla de Bailén.

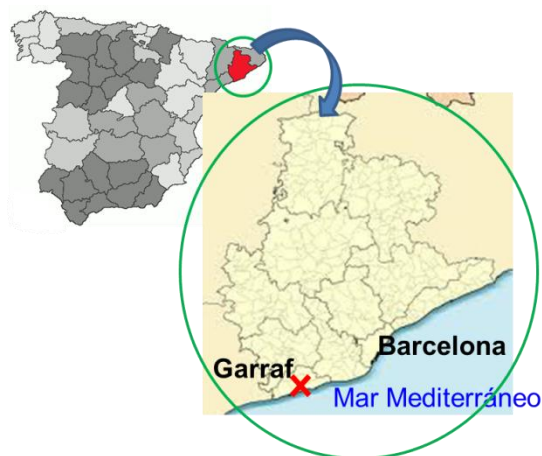


Fig. 2.12 Localización del vertedero de El Garraf.

2.2 Muestreo y preparación de muestras

2.2.1 Muestreo en los vertederos reales

Se recogieron muestras de los lixiviados (ZXVXL) y del suelo bajo los vertederos (ZXVXSXM). Todas las labores de muestreo se realizaron con guantes de látex para evitar interacciones con el instrumental que pudieran modificar las características de las muestras (tanto líquidas como sólidas). A cada muestra, independientemente del tipo que fuese, se le adhería una etiqueta identificadora con descripciones físicas y temporales.

En todos los vertederos, los lixiviados saturaban la masa de residuos al menos un metro sobre la superficie del terreno arcilloso. Estos lixiviados fueron muestreados (*Foto 2.3*) y analizados (*Tabla 3.1*) para conocer su composición y usarla como referencia a la hora de analizar la concentración de contaminantes en el terreno muestreado. Las muestras de lixiviado se obtuvieron a partir de piezómetros, pozos o puntos de recogida existentes (canalizaciones, balsas...) o afloramientos superficiales; dependiendo de dónde resultase más accesible y apropiado, en cada caso. La muestra líquida se obtuvo con un tomamuestras cuidadosamente precintado, que se introdujo en el piezómetro (o en cualquiera de los otros puntos mencionados anteriormente) mediante una cuerda. En algunos casos, también se extrajo por bombeo. Se almacenó un litro de lixiviado por vertedero en recipientes opacos que fueron rellenados por completo y cerrados con tapón hermético, dotado de septum de teflón o con lámina de teflón, en el caso de muestras destinadas al análisis de compuestos orgánicos. Se aseguraba, por rebose de los recipientes, que no quedase aire en el interior. En algunos casos, se tomó un mayor volumen de lixiviado. Los instrumentos, en cada muestreo, eran de un solo uso.

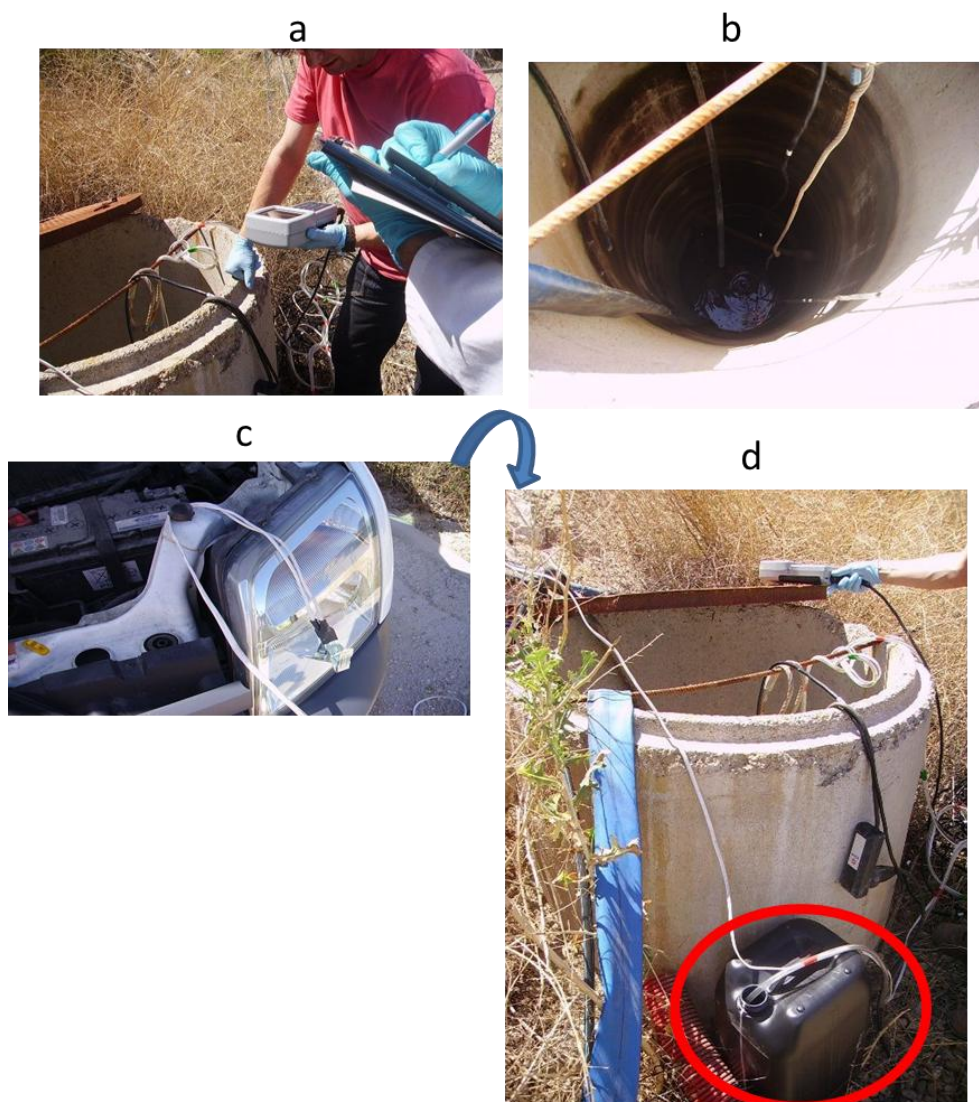


Foto 2.3 a) Medidas in situ de pH, T, OD y Eh en el lixiviado de Z6V1 (Foto 2.20) **b)** Colector del lixiviado de Z6V1 **c)** Bomba conectada a motor de automóvil **d)** Recogida de lixiviado de Z6V1 en bidones opacos.

Las muestras del sustrato natural bajo los vertederos se obtuvieron de un *testigo*, es decir, de una columna de terreno extraída de debajo del vaso de almacenamiento de residuos. Los testigos (de diámetro ≈ 0.1 m y longitud máxima 5 m) se extrajeron por perforación rotacional y extracción continua de suelo, atravesando la masa de residuos y profundizando el sustrato natural subyacente (Foto 2.4). Los testigos recuperados no presentaban lodos de lubricación de la máquina de sondeos ni materiales que procedieran de capas superiores (Foto 2.5.a). Las profundidades se señalaban a lo largo de los testigos, inmediatamente después de su obtención.



Foto 2.4 Máquina de sondeos en vertedero Z6V1.

Se llevaron a cabo dos sondeos (S1 y S2) en cada uno de los vertederos. Un sondeo adicional (S3) fue posible en los vertederos Z4V1 y Z5V1. La *Tabla 2.7* muestra información básica de los sondeos. En total 133 muestras de sustratos naturales bajo vertederos fueron analizadas.

Tabla 2.7 Descripción de los sondeos realizados en los vertederos.

Vertedero	Sondeo	Fecha (dd/mm/aa)	Altura de residuos	Longitud del testigo	Número de muestras
Z4V1	S1		17	3	10
	S2	22/11/07	14	5	11
	S3		11	3.2	9
Z6V1	S1	25- 28/04/08	42	5	14
	S2		45	3.5	12
Z6V2	S1	07-08/05/08	28	5	13
	S2		27	4.9	14
Z1V1	S1	01/07/08	7.8	6.2	15
	S2	02/07/08	9.8	4.8	13
Z5V1	S1	09/03/09	6.2	2.3	6
	S2	10/03/09	15	0.8	7
	S3	11/03/09	13.6	2.40	9

Los testigos se envolvieron con un film de plástico de PEBD transparente para protegerlos y preservar su humedad original. Se colocaron en cajas calibradas de PEAD de 1 m x 0.5 m, divididas en cinco secciones longitudinales del mismo espesor que el testigo (*Foto 2.5.b*). Cada caja tenía capacidad para un sondeo y fue cuidadosamente cerrada y precintada.

En el mismo día, las cajas se transportaban al laboratorio. Allí, se tomaron muestras de distinto espesor y a distintas profundidades, nombrándose correlativamente M01, M02... desde la muestra menos profunda (más cercana a los residuos) (*Apéndice IV: Tablas IV.1.1, IV.2.1, IV.3.1, IV.4.1, IV.5.1*, de los vertederos Z4V1, Z6V1, Z6V2, Z1V1 y Z5V1, respectivamente). El tramo del testigo susceptible a un mayor impacto por los lixiviados (debido a la mayor proximidad a ellos) es la parte más próxima a los residuos y se denominó *contacto*. Se cortaron diversas secciones inalteradas de la zona de *contacto* más superficial, para preparar posteriormente, láminas delgadas y poder analizar la textura con el microscópico petrográfico (*Subapartado 2.3.5*).



Foto 2.5 a) Testigo recién extraído **b)** Transporte del testigo en caja de PEAD.

El *contacto* se muestreó con cortes consecutivos de distinto espesor. Sus 0.1 m superiores formaron cuatro muestras de 0.025 m de espesor (M01, M02, M03 y M04). Bajo ellas, se tomaron muestras consecutivas de 0.05 m de espesor, normalmente dos o tres muestras, aunque en algunos sondeos, se amplió el *contacto* hasta más de 0.4 m de profundidad (*Apéndice IV: Tablas IV.1.1, IV.2.1, IV.3.1, IV.4.1, IV.5.1*).

A partir del *contacto* hacia zonas más profundas, se tomó una muestra cada metro de 0.1 m de espesor (son muestras más representativas del material de base del vertedero, en las que la influencia de los contaminantes es previsiblemente menor). En el *Apéndice IV* se puede encontrar más información sobre el espesor, límites y profundidades medias de las muestras de los vertederos Z4V1 (*Tabla IV.1.1*), Z6V1 (*Tabla IV.2.1*), Z6V2 (*Tabla IV.3.1*), Z1V1 (*Tabla IV.4.1*) y Z5V1 (*Tabla IV.5.1*).

Las muestras se tomaron mediante cortes transversales (*Foto 2.6.a*). Una vez cortadas, se procedió a la eliminación de una fina cubierta ajena que poseían, debida a los lodos empleados en la lubricación del sondeo (*Foto 2.6.b*). Después, se dividieron longitudinalmente en dos partes iguales, una para conservar congelada como reserva y la otra, para análisis inmediatos (*Foto 2.6.c*). La muestra a analizar, se disgregó y homogeneizó manualmente, para almacenarla en bolsas herméticas, etiquetadas y refrigeradas a 4 °C, protegidas de la luz, hasta el momento de su análisis (*Foto 2.6.d*). De cada muestra inalterada

se tomaron fotografías y se anotaron observaciones relevantes sobre su morfología, color, olor, consistencia o granulometría aparente (*Apéndice III*).

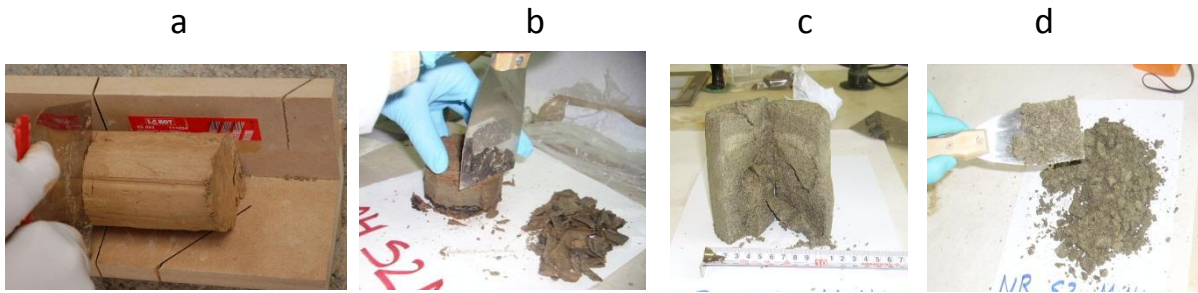


Foto 2.6 a) Cortes sobre testigos b) Eliminación de la cubierta de lodos procedente de la lubricación de la máquina de sondeo c) Corte longitudinal en dos mitades d) Dispersión y homogeneización manual.

2.2.2 Muestreo en el experimento de la barrera geológica añadida

En 2009, se procedió al desmantelamiento de las columnas y a la toma de muestras. El estado en el que se encontraron las columnas se refleja en la *Foto 2.7* y se puede comparar con el estado inicial (*Foto 2.2*).

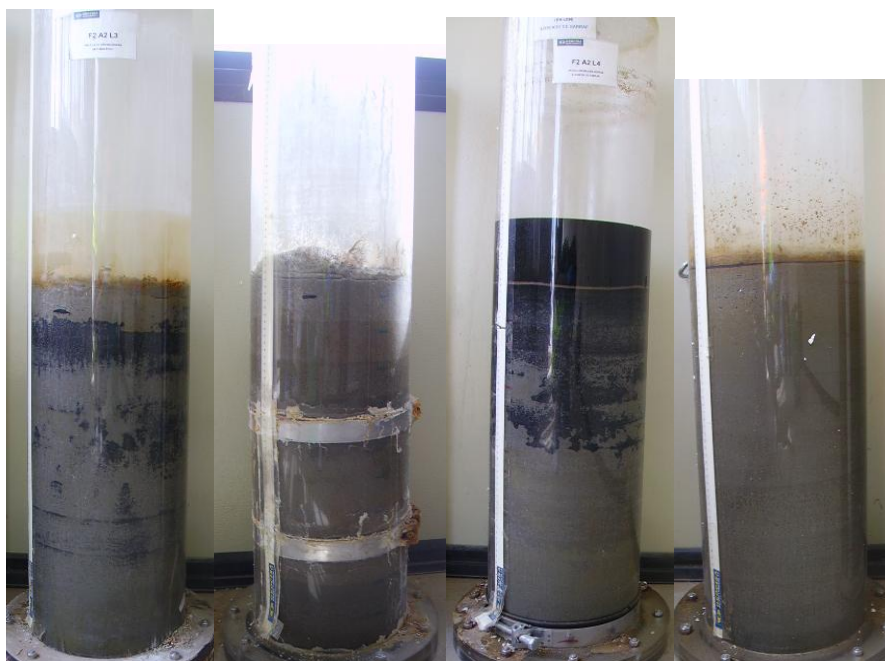


Foto 2.7 Columnas L3, L1, L4 y L2, respectivamente, después de cuatro años.

En primer lugar, se anotaron los niveles de lixiviado que quedaban y las alturas de las arcillas, para ver si se habían expandido. Sólo en el caso de la columna con el L4 se conservaba una cantidad apreciable de lixiviado (*Foto 2.7*). En las cuatro columnas (aunque en distinto grado) la arcilla se había expandido en su superficie (*Fig. 2.13*), es decir, la cota de altura era superior a los 0.5 m iniciales (*Fig. 2.11*). También se tomó nota de las manchas oscuras que había en las columnas con el lixiviado ácido L3 y real L4 (*Foto 2.7*), posiblemente debidas a la precipitación de sulfuros procedentes de la reducción de sulfatos. La *Fig. 2.13* esquematiza los resultados, que se exponen más adelante en la *Tabla 3.10*.

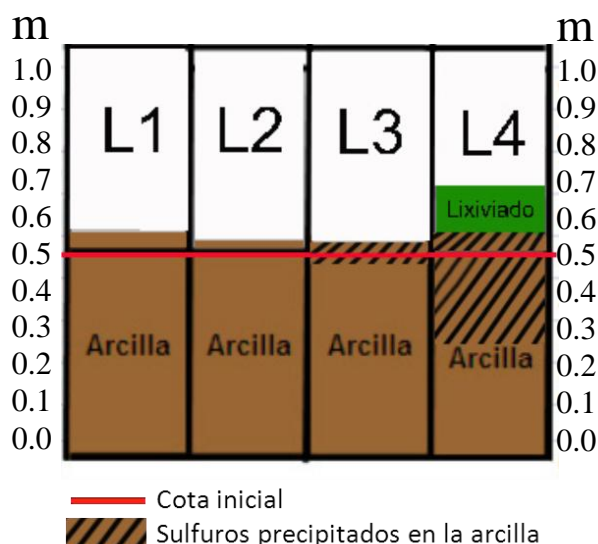


Fig. 2.13 Esquema final de las columnas después de cuatro años.

A continuación, se procedió a abrir las columnas. En la columna L4, se introdujo una sonda multi-paramétrica YSI 556 MPS para medir in situ T, pH, CE, oxígeno disuelto y potencial rédox del lixiviado (*Foto 2.8*).

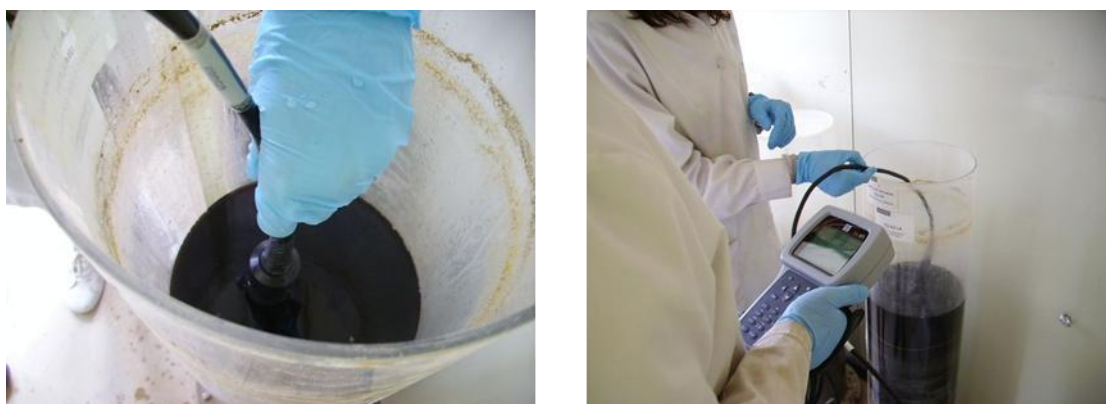


Foto 2.8 Medida in situ de parámetros del lixiviado L4 con sonda multi-paramétrica.

Después, se recogió el lixiviado L4 succionando con una jeringuilla estéril a través de un tubo de silicona (*Foto 2.9*). Las primeras fracciones de lixiviado se emplearon en enjuagar recipientes de vidrio ámbar en los que se almacenó el lixiviado. Se llenaron varios de estos botes, procurando el rebose del lixiviado al taparlos para evitar la presencia de aire. Los contenedores se conservaron en frío hasta llegar al laboratorio, donde se guardaron en frigorífico a 4 °C. En esta operación, se dejó una película de lixiviado de 0.01-0.02 m sobre la arcilla de la columna L4.



Foto 2.9 Extracción del lixiviado L4 después del experimento.

El siguiente paso fue muestrear el fango superficial. Esta muestra de fango superficial se nombró como M01 y se tomó introduciendo una espátula plana de acero inoxidable, protegida por un baño de silicona y arrastrándola lateralmente tumbada por la superficie, de forma que recogiese el líquido y el fango de superficie (*Foto 2.10*).

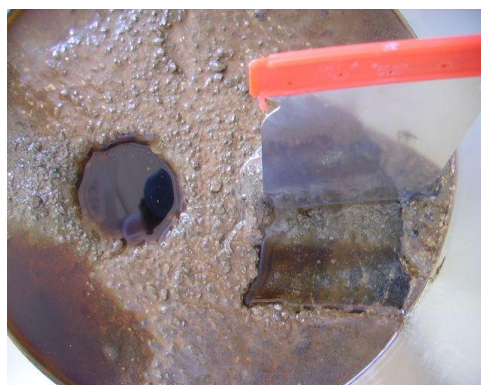


Foto 2.10 Muestreo del fango superficial M01 de la columna L4. El hueco negro es la marca de la sonda que se introdujo anteriormente.

Posteriormente, se procedió a la rotura de las columnas (*Foto 2.11*) y a la toma de las muestras más cercanas a los lixiviados. Para esto último, se encajó un tubo cilíndrico de acero previamente recubierto con una película de silicona de 0.07 m de diámetro y 0.04 m de altura. De ahí se obtuvieron dos muestras superpuestas (M02 y M03) de 0.02 m de espesor cada una (*Foto 2.12*). En el caso de las columnas L2 y L4, se cogió (siguiendo la misma metodología) una muestra más por debajo (M04) y en la columna L3 tres más (M04, M05 y M06). En la muestra L3M01, se distinguió una costra que se separó como una submuestra (la L3M01crust) para analizar la mineralogía por DRX y FTIR, y el contenido total de C, N e H.



Foto 2.11 Rotura de las columnas a) L1, b) y c) L2.

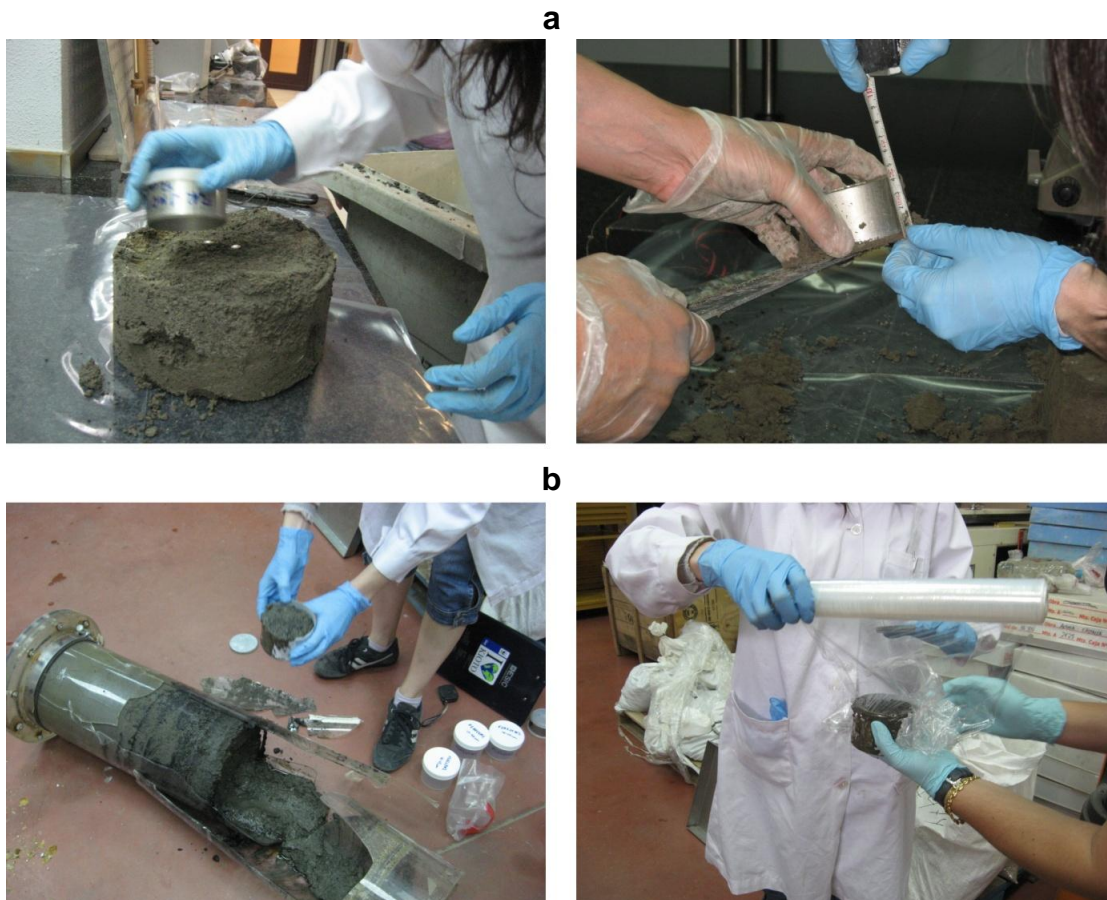


Foto 2.12 a) Toma de las muestras LIM02 y LIM03 b) Toma de las muestras L4M02 y L4M03.

Por último, se seccionaron transversalmente las columnas cada 0.05 ó 0.10 m, nombrándose cada muestra con la nomenclatura M1, M2... desde la base hacia el techo de la columna (*Foto 2.13*). En el caso de la columna con el lixiviado L1 (blanco), sólo se tomaron muestras desde la superficie hasta la cota de 0.45-0.40 m (M5), puesto que no se esperaba que hubiera variaciones a mayores profundidades.

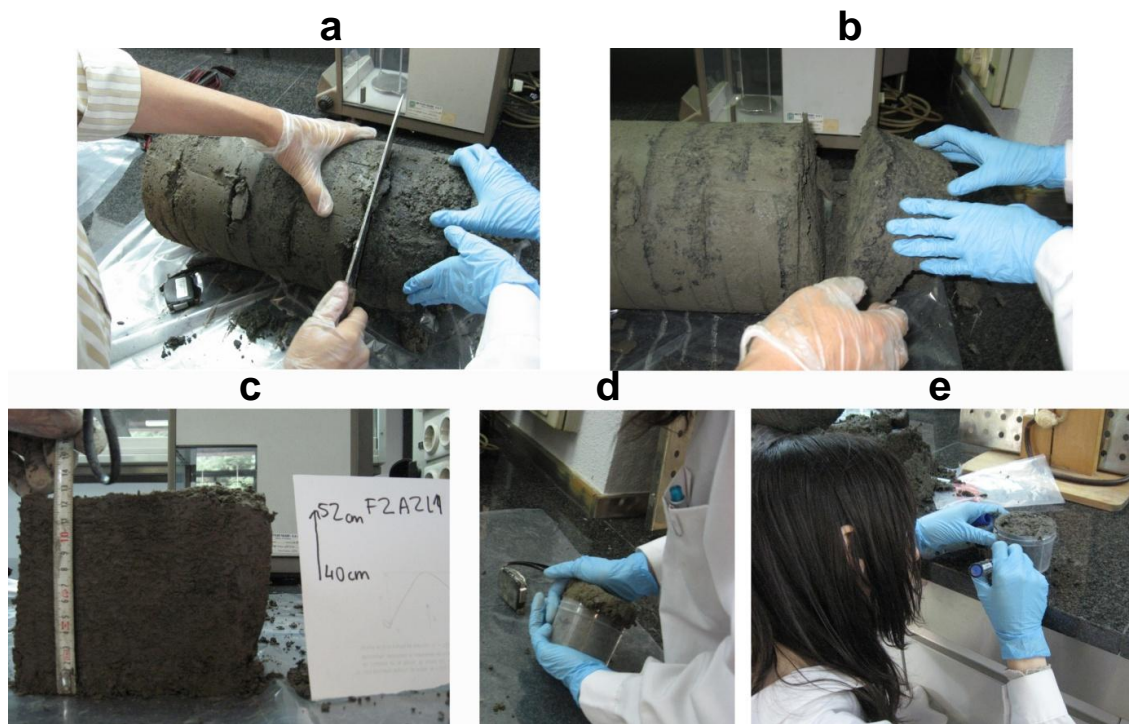
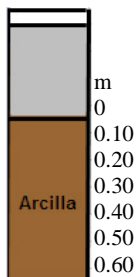


Foto 2.13 Muestreo en profundidad por debajo de las muestras MOX. **a)** Marca cada 0.05-0.10 m **b)** Corte de la muestra **c)** Orientación de la muestra **d)** Conservación de la muestra **e)** Identificación y referencia.

Un total de 34 muestras fueron analizadas. Cada muestra se homogenizó manualmente con ayuda de amasadores de madera y se almacenó en bolsas de plástico con cierre hermético, con una cubierta de parafilm y en frigorífico a 4 °C. La *Tabla 2.8* muestra sus ubicaciones y nombres identificativos. En el *Apéndice VI, Tabla VI.1* se puede encontrar más información sobre los espesores, alturas y profundidades medias de las muestras. Las muestras se mantenían a 4 °C cuando no estaban siendo manipuladas para sus análisis.

Tabla 2.8 Relación de muestras de las cuatro columnas de Bailén

A2L1		A2L2		A2L3		A2L4	
Muestra	Prof	Muestra	Prof	Muestra	Prof	Muestra	Prof
M01	0	M01	0	M01	0	M01	0
M02	0.0175	M02	0.0125	M02	0.0125	M02	0.0125
M03	0.0625	M03	0.0375	M03	0.0375	M03	0.0375
M5	0.115	M04	0.085	M04	0.0625	M5.1	0.075
		M5	0.155	M05	0.0875	M5.2	0.125
		M4	0.235	M06	0.11	M4	0.22
		M3	0.33	M6	0.17	M3	0.34
		M2	0.43	M5	0.25	M2	0.44
		M1	0.51	M4	0.31	M1	0.52
				M3	0.365		
				M2	0.4275		
				M1	0.5025		



Prof: distancia media medida desde la parte superior de la arcilla (m).

2.3 Métodos analíticos

La caracterización de las muestras obtenidas en los vertederos y en las columnas, se ha realizado mediante extractos acuosos (*Subapartados 2.3.1 y 2.3.2*) y mediante caracterización de sólidos (*Subapartados 2.3.3, 2.3.4 y 2.3.5*). Los iones que componen el agua de poro se estimaron a través de los iones solubles. Éstos se midieron utilizando extractos acuosos, mientras que para determinar la CIC y los cationes intercambiables se utilizaron otros métodos. Debido a la carga superficial negativa de las arcillas (*Subapartado 1.2.4*), existen cationes que se unen a la superficie mineral. Estos cationes pueden intercambiarse con otros disueltos en el agua de poro de las arcillas; en función de 1º) su concentración y 2º) su afinidad.

Los análisis que se exponen a continuación se llevaron a cabo en la Universidad Autónoma de Madrid, en el departamento de *Geología y Geoquímica*^a y en el de *Química Analítica y Análisis Instrumental*^b. Los parámetros físico-químicos que se han determinado fueron:

^{a,b} pH.

^b Potencial rédox (Eh).

^{a,b} Conductividad eléctrica (CE).

^b Carbono orgánico e inorgánico total solubles (COTS y CITS).

^a Humedad (h).

^{a,b} Iones en extracto acuoso; i.e., sales solubles (Sol_ión).

^a Cationes de cambio (Ex_catión).

^a Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).

^b Metales pesados (MP: Zn, Cd, Pb, Cr, Cu) e hierro (Fe).

^a Superficie específica (Se o SSA).

^a Mineralogía.

La metodología seguida en el análisis de las muestras de los vertederos y de la arcilla de Bailén es equivalente, con algunas diferencias comentadas en sus correspondientes subapartados. Por ello, en los siguientes *Subapartados* (del 2.3.1 al 2.3.5) no se distingue entre ambas actividades. El *Subapartado* 2.3.6 se refiere a la metodología analítica llevada a cabo en el lixiviado L4 y en la muestra de fango superficial recogida en la arcilla en contacto con el lixiviado L4.

Más adelante, se presenta un diagrama de flujo que facilita el seguimiento del procedimiento analítico global (*Fig. 2.14*).

2.3.1 Análisis de pH, Eh, CE, metales, carbono y aniones solubles en extractos acuosos del sólido

El análisis de estos parámetros requiere que la muestra se seque al aire durante siete días, protegida del ambiente mediante material filtrante (*Fig. 2.14*). Después, se disgrega en un polvo fino y se conserva en recipientes de polipropileno a temperatura ambiente.

- **pH, Eh y CE.** Se midieron por duplicado a temperatura ambiente, siguiendo los métodos publicados por el Ministerio de Agricultura (1994). Para el análisis se prepararon extractos acuosos de relación 1:2.5 arcilla:agua-destilada (*Fig. 2.14*). La medida de pH se realizó con electrodo combinado de vidrio, calibrado mediante soluciones patrón de pH 4.00, 7.00 y 10.00. La medida del potencial rédox se realizó con electrodo combinado de platino, calibrado mediante solución patrón de 220-mV (pH 7, 25 °C). Ambas medidas, se tomaron sobre el sobrenadante que quedó después de que la suspensión se agitara durante 10 min y reposara 30 min. A continuación, la suspensión se centrifugó y se midió la CE con una célula multirango calibrada mediante patrones de cloruro potásico.
- **Metales (Zn, Cd, Cr, Cu, Fe).** Las muestras se sometieron por duplicado a un proceso de digestión vía húmeda con agua regia en un horno de microondas para su puesta en disolución. Se pesaron 0.250 g de muestra en recipientes de PFA (previamente tratados con ácido nítrico concentrado, lavados con agua destilada y secados) y se añadieron 6 mL de HCl concentrado y 2 mL de HNO₃ concentrado. Con los recipientes cerrados, se insertaron en el carrusel específico para la digestión en un horno de microondas (*ANTON PAAR mod MULTIWAVE, Microwave Sample Preparation Sistem*). Se empleó un programa de digestión con una rampa de potencia de 500 a 1000 W durante 3 min, manteniéndose la potencia a 1000 W durante 12 min. Después, se enfriaron los digestores por convección durante 15 min. Durante la digestión, se controló la temperatura y la presión máximas (210 °C y 30 bares) dentro de los digestores. Finalizada la digestión, las muestras se filtraron por gravedad a través de filtros de 7 µm de tamaño de poro (*Albet n° 145*) a un matraz aforado de 25 mL y se enrasaron con agua destilada. Las disoluciones obtenidas se conservaron, refrigeradas, en recipientes de polipropileno hasta el momento del análisis. La determinación de la concentración de metales en las soluciones obtenidas por digestión (*Fig. 2.14*) se llevó a cabo por Espectroscopia de Absorción Atómica, AAS (Espectrofotómetro de Absorción Atómica *Unicam Solaar M series 989QZ*) usando

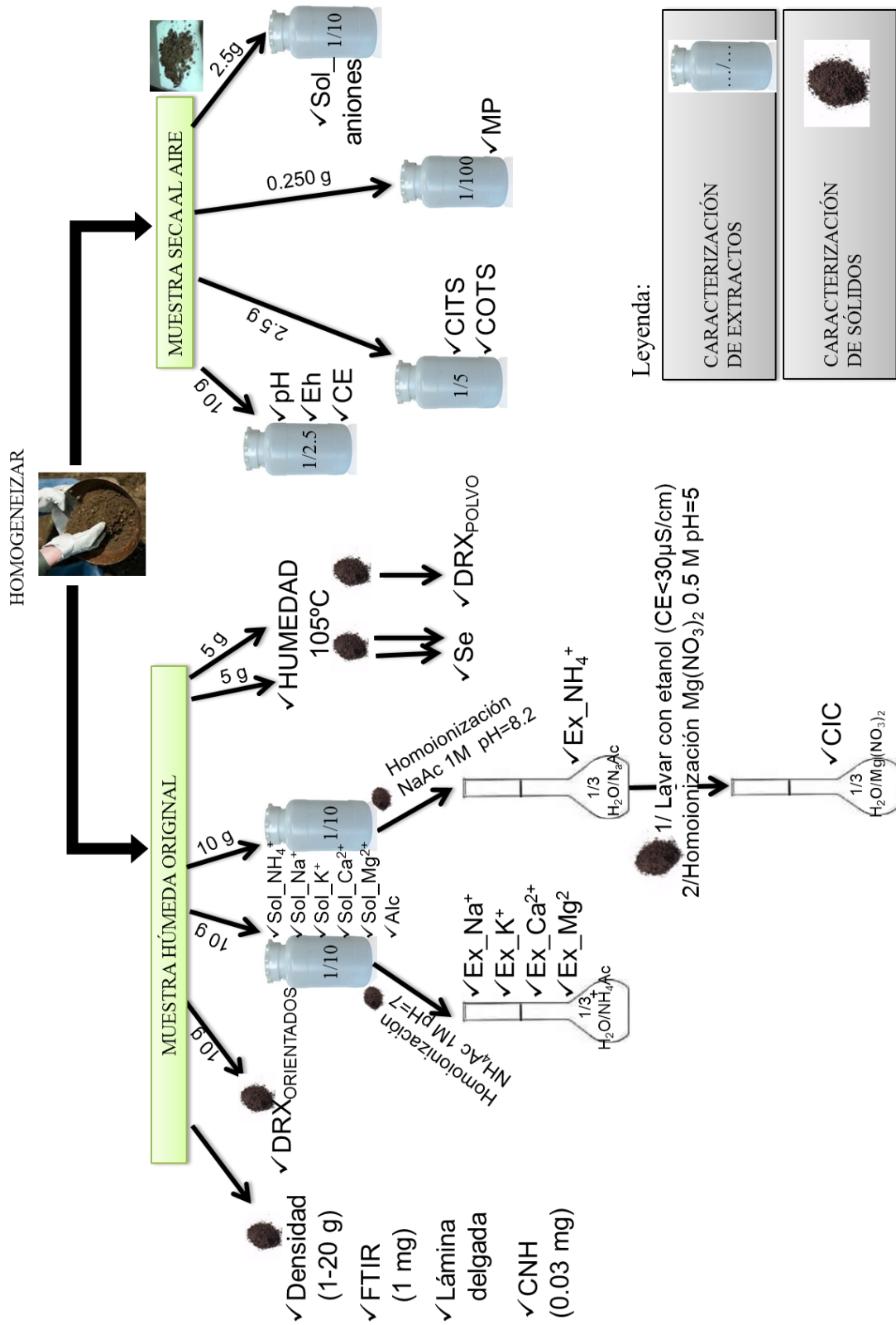


Fig. 2.14 Diagrama de flujo del procedimiento analítico.

atomizador de llama o atomizador electrotérmico, en función del nivel de concentración de cada metal (*Foto 2.14*). La medida se realizó en condiciones optimizadas en las mismas condiciones de disolución que las muestras. En general el análisis de MP dio lugar a resultados muy constantes que no denotaban perfiles de difusión. Por ello no se incluyen en la descripción de los resultados, aunque sí en el análisis estadístico (*Apartado 2.4*).

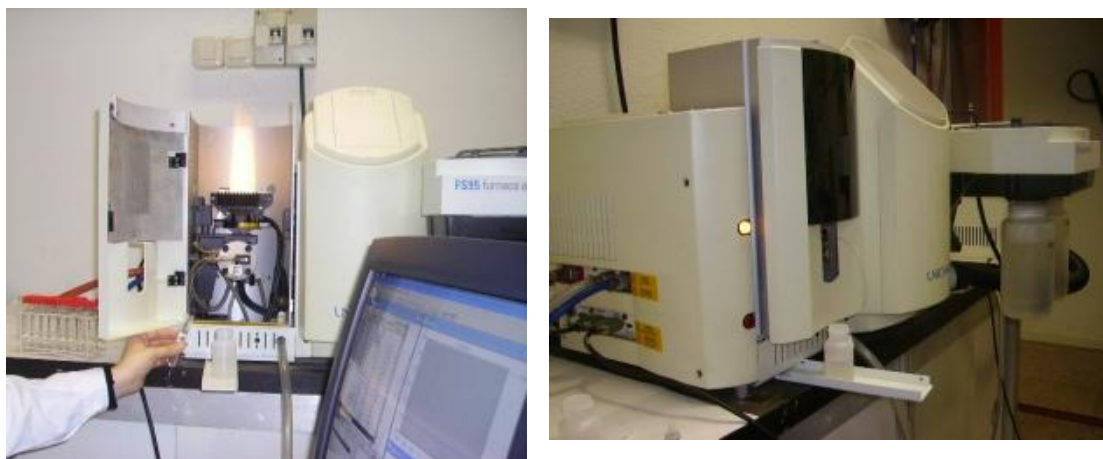


Foto 2.14 Espectrofotómetro de absorción atómica Unicam™ Solaar M series.

- COTS y CITS. Se midieron en analizador de carbono Shimadzu® TOC-5000, de acuerdo con las condiciones óptimas del instrumento y optimizadas a las características de las muestras. El calibrado se realizó con soluciones patrón de biftalato de potasio para medir el carbono total soluble (CTS) y con soluciones patrón de bicarbonato de sodio y carbonato de sodio para medir el CITS, en ambos casos sobre extractos acuosos de relación 1:5 sólido:agua-destilada (*Fig. 2.14*). El COTS de la muestra se determinó por la diferencia CTS menos CITS.
- Aniones solubles. Se realizaron extractos acuosos 1:10 arcilla:agua-destilada (*Fig. 2.14*). Para ello, se pesaron 2.5 g de muestra y se mezclaron con 25 mL de agua destilada, manteniéndose en agitación durante 24 h en agitador orbital a 230 rpm y termostatzado a 25 °C. A continuación, se centrifugó a 3500 rpm durante 15 min. Se recogieron 20 mL del sobrenadante, que se filtró a través de un filtro de 0.45 µm de acetato de celulosa y se analizaron los aniones inorgánicos solubles (excepto bicarbonato) mediante cromatografía iónica con detección conductimétrica METROHM™ 761 Compact IC.

2.3.2 Análisis de cationes solubles y alcalinidad en extractos acuosos del sólido

Los cationes solubles (Sol_NH₄⁺, Sol_Na⁺, Sol_K⁺, Sol_Ca²⁺, Sol_Mg²⁺) y la alcalinidad (aniones que neutralizan la acidez) se midieron en extractos acuosos con una proporción arcilla:agua-destilada de 1:10, preparados con 10 g de muestra no alterada conservada a 4 °C (*Fig. 2.14*). La mezcla arcilla:agua-destilada, se dejó 24 h humectando en el frigorífico y al día siguiente otras 24 h en agitador de vaivén. Se centrifugó y se filtró el sobrenadante a través de un filtro de 0.45 µm. Se midieron dos réplicas por muestra y se tomó el valor medio. En el caso de los vertederos, el Sol_Na⁺ y Sol_K⁺ se analizaron en un fotómetro de llama Buck Scientific® PFP-7 (*Foto 2.15.b*) con disoluciones patrón 0.5, 1 y 2 mM de Na/KCl. El Sol_Ca²⁺ y Sol_Mg²⁺ se determinaron en Espectroscopía de Absorción Atómica de Llama (Unicam™ Solaar M series atomic-absorption spectrometer, *Foto 2.14*) con disoluciones

patrón 5, 15, 20, 30 y 40 mg/L de Ca^{2+} y 0.5, 0.75, 1, 1.5 y 2 mg/L de Mg^{2+} , respectivamente. El Sol_NH_4^+ se determinó usando el potenciómetro de ión selectivo ORION® 9512 Ammonia Gas Sensing Electrode (Foto 2.15.c1), con disoluciones patrón 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} y 10^{-5} mol/L de NH_4Cl . En el caso de las muestras de las columnas de Bailén, todos los cationes solubles se analizaron por cromatografía líquida de alta resolución (METROHM™ 882 Compact IC Plus, Foto 2.15.a) con patrones de Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} de 1, 10, 50 y 100 mg/L, en el caso del NH_4^+ de 0.02, 0.2, 1 y 2 mg/L y para el K^+ 0.2, 2, 10 y 20 mg/L. Sólo en las muestras L1M01, L2M01, L4M01, L4M02, L4M03 y las correspondientes a la columna L3, el Sol_NH_4^+ se midió con el electrodo selectivo de NH_4^+ ORION® 9512 (Foto 2.15.c1).

La alcalinidad se determinó igual para las muestras de los dos tipos de actividades. Concretamente, se hizo a través de una valoración con potenciómetro ORION® 960, usando una disolución de H_2SO_4 normalizada (entre 10^{-3} y 10^{-2} M) como valorante y un pH-metro 720 para obtener la curva de valoración (Foto 2.15.c2). El punto final de valoración es el mínimo de la derivada de la curva de *pH-versus-volumen consumido del valorante* (que corresponde a un $\text{pH} \approx 4.8$).

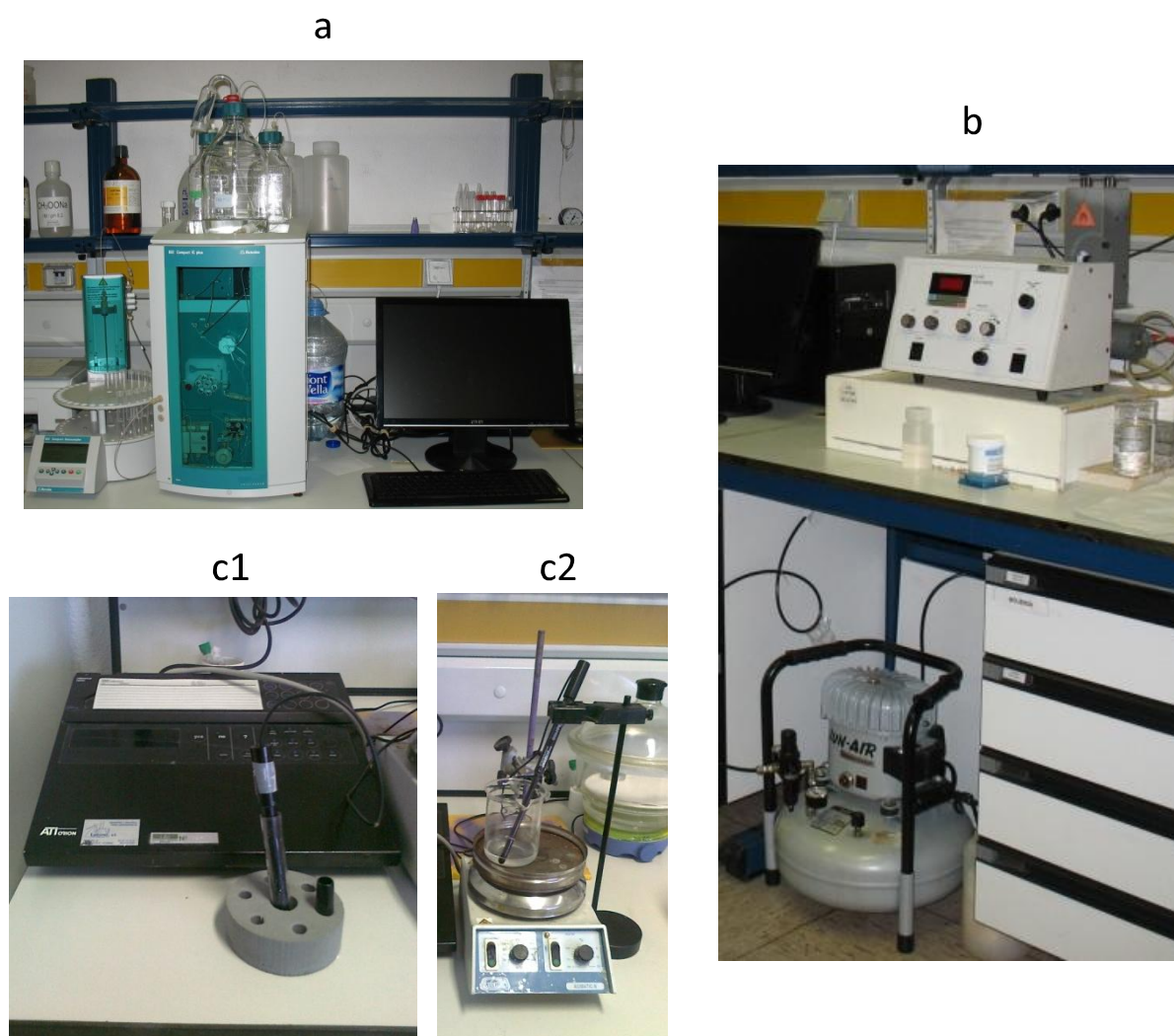


Foto 2.15 a) Cromatógrafo iónico HPLC METROHM™ 761 Compact IC **b)** Fotómetro de llama Buck Scientific® PFP-7 **c)** Potenciómetro ORION® 9512 (1): Electrodo selectivo de amoníaco (2): pH-metro.

2.3.3 Análisis de cationes de intercambio y capacidad de intercambio catiónico del sólido

Los sólidos de muestra no alterada (≈ 10 g) que quedaron después de la extracción de los cationes y la alcalinidad solubles (*Subapartado 2.3.2*) se utilizaron para determinar los cationes de cambio (Ex_NH_4^+ , Ex_Na^+ , Ex_K^+ , Ex_Ca^{2+} , Ex_Mg^{2+}) y la CIC (*Fig. 2.14*).

Los cationes de cambio se extrajeron a temperatura de laboratorio siguiendo el método descrito en Thomas (1982). En una de las dos réplicas de los sólidos después de extraer los componentes solubles (≈ 10 g), se analizaron el Ex_Na^+ , Ex_K^+ , Ex_Ca^{2+} y Ex_Mg^{2+} . Estos cationes se desplazaron por homoionización con NH_4^+ , en tres ciclos de agitación (suspensión de los ≈ 10 g de muestra en 25 mL de NH_4Ac , 1 M y $\text{pH} = 7$) y centrifuga. Después de cada centrifugación, se echó el sobrenadante en un matraz aforado de 100 mL. Finalmente, se enrasó con agua destilada (≈ 25 mL) y se filtró a través de membrana de tamaño de poro de $0.45 \mu\text{m}$. El Ex_NH_4^+ se extrajo de la segunda réplica de 10 g, por homoionización con Na^+ , repitiendo tres ciclos de agitación (suspensión de ≈ 10 g de muestra con 25 mL de NaAc , 1 M y $\text{pH} = 8.2$) y centrifuga. Después de cada ciclo, el sobrenadante se echó en un matraz aforado de 100 mL. El enrase final (≈ 25 mL) se hizo con agua destilada. El líquido se filtró a través de filtros de $0.45 \mu\text{m}$ de tamaño de poro (*Fig. 2.14*).

Al igual que las medidas de los cationes solubles en los vertederos, el Ex_Na^+ y Ex_K^+ del líquido filtrado se analizaron en un fotómetro de llama Buck Scientific® PFP-7 (*Foto 2.15.b*) con los mismos patrones. El Ex_Ca^{2+} y Ex_Mg^{2+} se determinaron en Espectroscopía de Absorción Atómica de Llama (Unicam™ Solaar M series atomic-absorption spectrometer, *Foto 2.14*) usando las mismas disoluciones patrón que para los iones solubles. Finalmente, el Ex_NH_4^+ se determinó con el potenciómetro de ión selectivo ORION® 9512 Ammonia Gas Sensing Electrode (*Foto 2.15.c1*), calibrado de igual manera que en el caso de su homónimo soluble. El análisis de cationes intercambiables y de CIC es igual en las muestras de casos reales y las muestras del experimento de cuatro años.

La CIC se determinó a partir del sólido que quedó después de extraer el Ex_NH_4^+ . El exceso de Na^+ en la muestra (fuera de las posiciones de cambio), se eliminó mediante la adición de 25 mL de etanol, con ciclos de agitación y centrifugación, hasta que la CE fuera $<30 \mu\text{S/cm}$ (3mS/m). A continuación, se desplazó el Na^+ que ocupaba todas las posiciones de cambio con Mg^{2+} . Para ello, se repitieron tres ciclos de agitación (suspensión de ≈ 10 g con 25 mL de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.5 M a $\text{pH} = 5$) y centrifuga. Después de cada ciclo, el sobrenadante se echó en un matraz aforado de 100 mL, que se enrasó al final del tercer ciclo, con agua destilada (Rhoades, 1982). La concentración de Na^+ (equivalente a la CIC) se midió en el fotómetro de llama citado previamente (*Foto 2.15.b*).

Las determinaciones que se acaban de exponer (cationes solubles, alcalinidad, cationes de cambio y CIC), se hicieron a partir de muestras húmedas, sin secar (*Fig. 2.14*), para evitar cualquier alteración de las condiciones originales (en particular, de la alcalinidad y del NH_4^+) con un calentamiento previo.

2.3.4 Análisis de humedad, superficie específica y mineralogía del sólido

En este caso, también se parte directamente de la muestra sólida con su humedad original (muestra no alterada), sin que haya sido llevada previamente a sequedad (*Fig. 2.14*).

- **Humedad.** El cálculo de la humedad tiene como objetivo referir todos los datos (incluidos los medidos en los *Subapartados 2.3.1, 2.3.2 y 2.3.3*) a masa seca de muestra sólida. Se pesaron 5 g de muestra no alterada en balanza de precisión ± 0.01 g y se anotó el valor exacto (m_m). La muestra se dejó en un crisol sin tapar dentro de una estufa a 105 °C durante 48 h (*Foto 2.16*). Después, se volvió a pesar en la misma balanza y se anotó la masa (m_d). La humedad en tanto por cien (h) se calculó por la fórmula (2.1):

$$h = (m_m - m_d)/m_d \cdot 100 \quad (2.1)$$

Se hizo por duplicado y se tomó el valor medio. La muestra seca a 105 °C se utilizó como material de partida en la determinación de la superficie específica y en la determinación de la mineralogía global (*Fig. 2.14*). Para la mineralogía específica de arcillas, se partió de muestra inalterada.



Foto 2.16 Determinación de la humedad: estufa.

- **Superficie específica.** Una de las dos réplicas restantes secadas a 105 °C anteriores, se tomó para determinar la superficie específica por duplicado (*Fig. 2.14*). Para ello, se molió mecánicamente en molino Retsch MM200 a una frecuencia de 20 rps, durante 5 min. (*Foto 2.17.a*). Se tomaron 0.20 g de muestra molida que se trataron a 90 °C durante 24 h y se desgasificaron bajo flujo de N₂ durante 18 h a 90 °C (UNE 22-164-94) usando el equipo Micromeritics™ Flow-Prep 060. Al finalizar, el material se pesó con una precisión de ± 0.0001 g. La superficie específica se midió por duplicado por el método de la isoterma de adsorción del gas nitrógeno de Brunauer, Emmett y Teller (BET). El análisis se realizó a 77 K con un Micromeritics® GEMINI V (*Foto 2.17.b*) y usando un software de protocolo de análisis normalizado que obtiene una isoterma de adsorción de N₂ de cinco puntos.

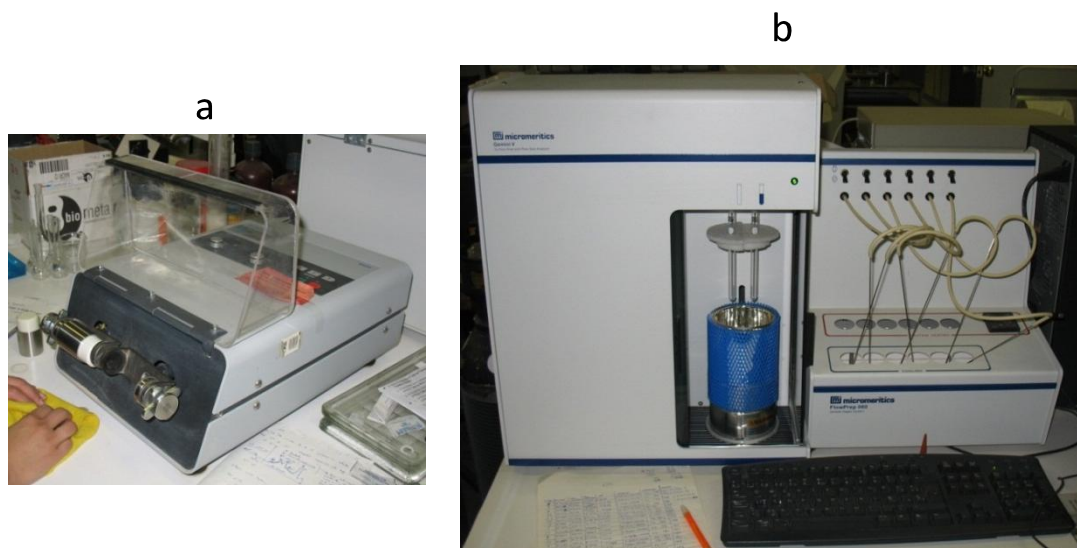


Foto 2.17 a) Molino Retsch MM200 **b)** Micromeritics® GEMINI V (BET).

- **Mineralogía global.** Se aplicó el método del polvo desorientado. La otra réplica de 5 g de muestra seca a 105 °C, se molió mecánicamente en molino Retsch MM200 a una frecuencia de 20 rps, durante 5 min (Foto 2.17.a). Posteriormente, se tomaron 0.5 g y se mezclaron con 0.06 g de ZnO, homogeneizándose mediante nueva molienda. El ZnO se usa como patrón interno para comparar y comprobar las diferencias entre los difractogramas de polvo, normalmente muy parecidos en un mismo vertedero y entre las muestras de Bailén (Srodon *et al.*, 2001). Los difractogramas se normalizaron respecto al área de la reflexión de ZnO a 0.2475 nm en el difractograma de polvo original. Se midieron las intensidades de DRX entre 3 y 70 2°θ. La semicuantificación de los minerales se hizo de acuerdo con los poderes reflectantes establecidos por Schultz (1964).
- **Mineralogía de arcillas.** Se aplicó el método del agregado orientado. En este caso, no se hizo en todas las muestras, sino en aquellas pertenecientes a las partes más cercanas al contacto con el lixiviado y en tramos donde se detectaron variaciones mineralógicas de acuerdo con los resultados del difractograma de polvo. Se pesó en torno a 10 g de muestra original (no alterada) y se procedió a un pretratamiento por sedimentación de una suspensión basado en la Ley de Stokes para obtener la fracción <2 μm saturada en Mg²⁺ (Foto 2.18.a). La muestra se dejó humectando durante 48 h y, a continuación, se dispersó en 1 L de agua destilada mediante agitación y aplicación de ultrasonidos (tres ciclos de 5 min). La suspensión se dejó sedimentar en una probeta de 0.30 m de altura y, 12 h después, se sifonaron los 0.20 m superiores de la solución en la probeta de decantación a temperatura ambiente. La suspensión se floculó con una disolución de MgCl₂, se centrifugó y se lavó mediante agitación y centrifugación repetida en etanol puro. El material final (fracción <2 μm) se dejó secar al aire. Una vez seco, se dispersaron 0.15 g de esta fracción en 5 mL de agua destilada. Se prepararon tres portas de vidrio por muestra; sobre los que se depositaron en cada uno 1.5 mL de la disolución anterior (Foto 2.18.b): en un porta se siguió el proceso de secado al aire, en otro se procedió a la calcinación a 550 °C durante 2 h y en el tercero se practicó el método de solvatación con etilenglicol o glicerol (Moore & Reynolds, 1997). Las intensidades que se registraron durante la difracción fueron entre 3 y 20 2°θ. La semicuantificación del porcentaje de los distintos filosilicatos se realizó conforme a la UNE 22-161-9, usando los poderes reflectantes de Barahona (1974). Los resultados

se presentan en términos de porcentaje de masa respecto al total de minerales presentes en la muestra.

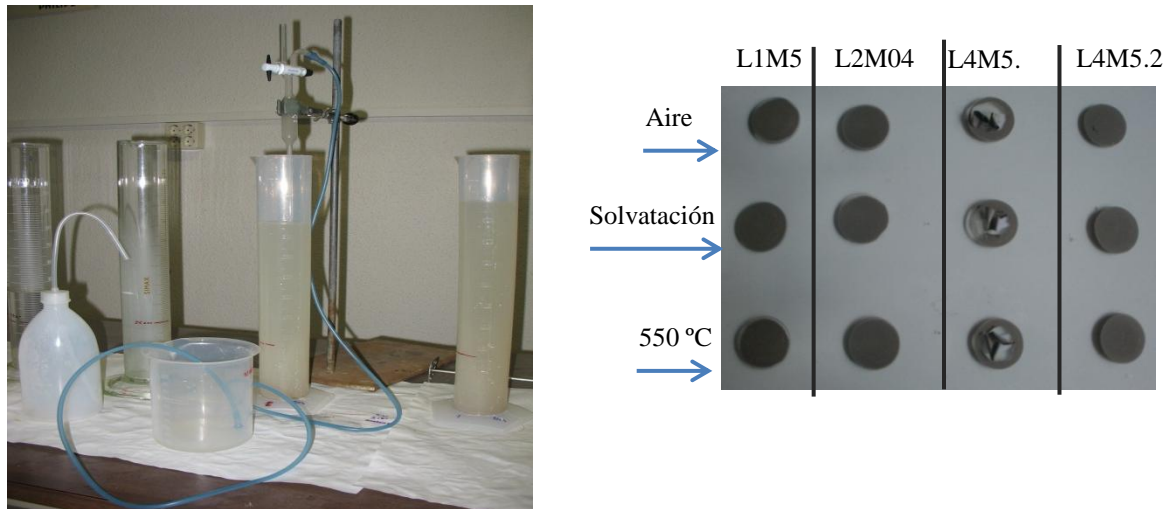


Foto 2.18 a) Extracción de la fracción $<2\mu\text{m}$ **b)** Secado de orientados en portas de vidrio.

Tanto en la mineralogía global (método en polvo desorientado) como en la de arcillas (método orientado de la fracción $<2\ \mu\text{m}$), se ha utilizado un difractómetro de rayos-X Philips X'Pert para el análisis, y el software DRXWIN® (Primo, 2001) para el tratamiento de datos. El difractómetro tiene una radiación filtrada-Ni $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406\ \text{nm}$) y rotó las muestras a 40 kV, 40 mA, con un tamaño y velocidad de paso de 0.016° y 2 s/step, respectivamente. Aunque se asume un error relativo del 10% en este tipo de semi-cuantificación, las diferencias comparativas entre las muestras pueden ser apreciables cuando los difractogramas se representan solapados.

2.3.5 Láminas delgadas y densidad del sólido

Durante la preparación de las muestras de vertederos (*Subapartado 2.2.1*) y del experimento con la arcilla de Bailén (*Subapartado 2.2.2*) se cortaron secciones inalteradas de zonas más superficiales marcando la parte más cercana a los lixiviados. A partir de estas porciones se prepararon láminas delgadas ($30\ \mu\text{m}$ de espesor) siguiendo el procedimiento de Cobeña *et al.* (1999). Cada muestra se embutió en resina LR White resin Standard (ref. 62661-500ML-F) y se pulió en una de las caras por donde se pegaría a un porta-objetos de vidrio. Después, se cortaron hasta un espesor entre $100\text{-}170\ \mu\text{m}$ y el desbaste final fue con polvos de 600 y 800 granos/g mezclados con petróleo y observando que los colores de birrefringencia de los cristales de cuarzo fueran de primer orden. Finalmente, se colocó el cubre-objetos. Las láminas se observaron en un microscopio óptico petrográfico *Ortho Plan Pol Leitz Carl Zeiss* y se captaron fotos con una cámara *Spot INSIGHT color* que utiliza el software *SPOT advance* (Foto 2.19). Se usó la luz polarizada paralela (PP) y la luz polarizada perpendicular (XP), y los aumentos $\times 39$, $\times 156$ y $\times 390$.

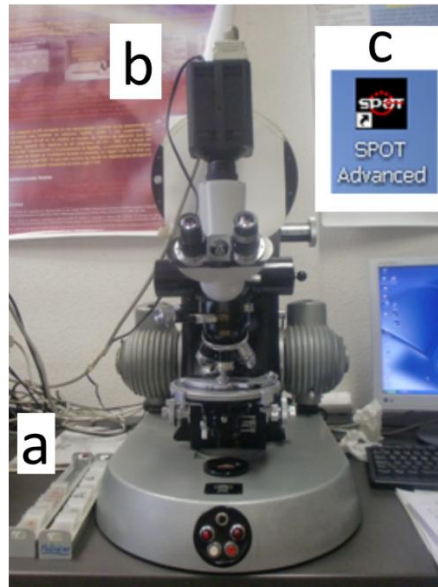


Foto 2.19 a) Láminas delgadas b) Microscopio óptico petrográfico c) software SPOT Advanced.

La densidad aparente (ρ_b) se determinó por el método de la balanza hidrostática. Para ello, se pesó una parte inalterada de la muestra (m_a), que luego se impermeabilizó con un baño en parafina caliente. Una vez enfriada, se pesó dos veces: la primera vez en el aire (m_{ap}) y, seguidamente, en una cubeta llena de agua (m_{wp}). El volumen de agua desplazado, equivale al volumen de la muestra y aplicando la fórmula (2.2) se halla la densidad aparente (ya que la parafina no permite el paso del agua al espacio poroso, por lo que el volumen que ocupa los poros no se llena de agua).

$$\rho_b = \frac{m_a}{m_{ap} - m_{wp}} \quad (2.2)$$

La densidad seca de la muestra (ρ_d) se calculó mediante la relación existente entre la densidad húmeda (ρ_b) y la humedad del suelo en tanto por uno (h) según la fórmula (2.3):

$$\rho_d = \frac{\rho_b}{1 + h} \quad (2.3)$$

2.3.6 Análisis del lixiviado y del fango superficial de la columna L4

Como ya se ha comentado en el *Subapartado 2.2.2*; la T, el pH, la CE, el oxígeno disuelto y el potencial rédox del lixiviado L4 se midieron in situ con una sonda multi-paramétrica YSI 556 MPS (*Foto 2.20*). Al día siguiente, en el laboratorio, también se midió el amonio con el electrodo selectivo de gas amoníaco ORION® 9512 (*Foto 2.15.c1*) y el carbono orgánico e inorgánico total solubles (COTS y CITS) en el analizador de carbono Shimadzu® TOC-5000.

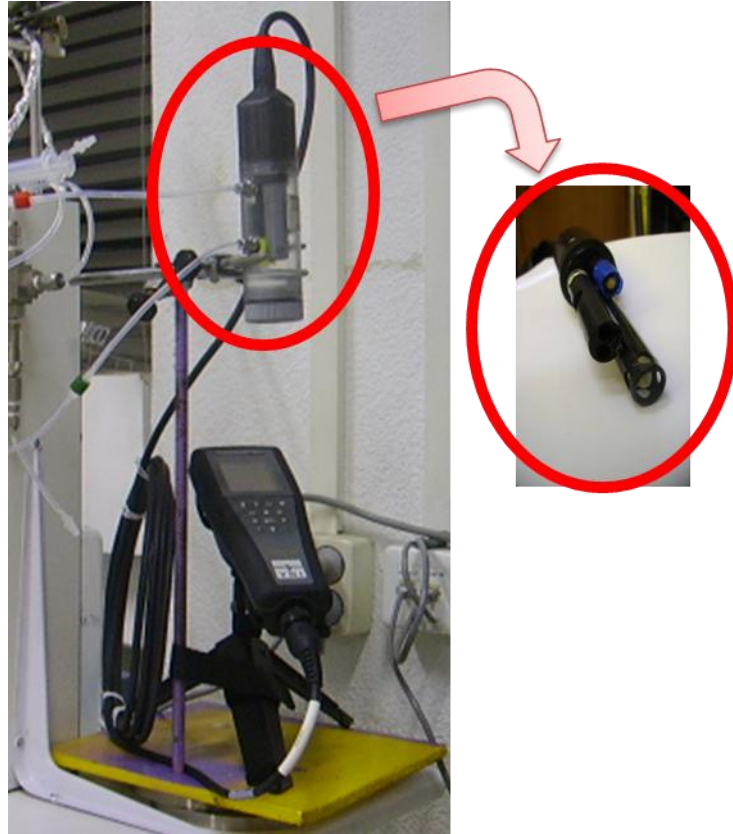


Foto 2.20 Sonda multi-paramétrica YSI 556 MPS.

En cuanto a las muestras M01 correspondientes a la parte superficial de cada columna, sólo una de las cuatro, poseía fango con una humedad alta: la muestra L4M01. Dicha muestra se centrifugó a 3500 rpm durante 15 min (centrífuga Universal mod. 16). El centrifugado obtenido se filtró con succión usando filtros de 0.45 μm de acetato de celulosa (Scharlab) y se llamó **L4M01aq**. La fracción sólida aislada después del centrifugado y filtrado, constituyó la muestra **L4M01** (Tabla 2.8). La muestra L4M01aq se conservó en un recipiente de vidrio para la determinación de la CE mediante célula multirango calibrada con patrones de cloruro potásico, del pH con el pH-metro 720 ORION® 960 (Foto 2.15.c2), del CITS en el analizador de carbono Shimadzu® TOC-5000, del COTS por diferencia del CTS menos el CITS (determinados en el mismo analizador de carbono) y del amonio por el anterior electrodo selectivo.

2.4 Tratamiento de datos estadístico

Los resultados de la investigación se han analizado a través del programa informático PASW[®] (*Predictive Analytics SoftWare*) Statistics 18.0[®] para WINDOWS (SPSS Inc., IBM, Chicago, IL 60606–6412, 2009. Patent No. 7 023 453). Este tipo de programas poseen importantes aplicaciones para las Ciencias Experimentales y dependiendo del tipo de investigación, se deberá orientar el tipo de análisis que es posible aplicar a los datos obtenidos. Así se aplicó un análisis distinto para la actividad desarrollada con los vertederos reales y para la actividad experimental de los lixiviados en contacto con la arcilla de Bailén A2. En ambos casos, son análisis multivariantes ya que existe más de una variable dependiente (los parámetros medidos). Se denomina variable independiente a la variable manipulada o que causa la variación (e.g., profundidad o mineralogía en los vertederos reales, o tipo de lixiviado en las columnas experimentales). Se espera que las variables independientes puedan explicar los cambios observados en las dependientes.

En la primera actividad (barrera natural bajo vertederos reales), para estudiar las diferencias entre los vertederos, se aplicó un análisis de componentes principales (ACP) seguido de una rotación Varimax. El procedimiento consiste en agrupar las variables que se correlacionen entre sí, en nuevas variables no relacionadas, reduciendo así el número inicial de variables. Estas nuevas variables (llamadas componentes principales o CPs) describirían el comportamiento de todas las variables iniciales, pero en vez de trabajar con 34 variables, se trabaja con 7 (*Tabla 3.7, Tabla 3.8 y Fig. 3.30*). Las variables consideradas fueron las incluidas en los *Subapartados 2.3.1, 2.3.2, 2.3.3 y 2.3.4*, analizadas en todas las muestras. La rotación Varimax se aplicó para cuantificar la influencia que ejercen las principales variables originales sobre los CPs que componen. Este análisis revela la estructura interna de los datos, de tal manera que la varianza intra (dentro de los datos) se explica mejor, sin que suponga una gran pérdida de información. Esto facilita la interpretación de todos los datos y variables y el entendimiento de las variaciones en los datos.

En la segunda actividad (experimento de la arcilla de Bailén en contacto con cuatro lixiviados), para comprobar si la variable independiente (tipo de lixiviado) tiene un efecto significativo sobre al menos una de las variables dependientes (parámetros analizados), se utilizó un análisis multivariado de varianza (MANOVA). Este análisis se usa en vez del análisis de la varianza (ANOVA) cuando se mide más de una variable dependiente y éstas están relacionadas entre sí (como se observó en el ACP). Si sale positivo el MANOVA, a continuación se aplican pruebas de los efectos inter-sujetos dos a dos (i.e., ver si el efecto de los lixiviados en conjunto sobre las variables dependientes una por una, es significativo) y, finalmente, comparaciones múltiples en las que se evalúa la importancia del efecto que produce cada uno de los lixiviados por separado, sobre cada una de las variables dependientes.

CAPÍTULO III

3 RESULTADOS

Rocks are filters that only permit water to pass through them in a given quantity and time (de la Beche).

En este capítulo se justifica por qué se han medido los parámetros elegidos, se describen los resultados obtenidos y se destacan los valores medios, máximos y mínimos, así como su evolución con la profundidad y su relación con otros parámetros. Se ha dividido el capítulo en dos apartados, uno por cada actividad: el primero con los resultados de las muestras recogidas en los vertederos reales y el segundo con los de las muestras del experimento de demostración de la barrera geológica con la arcilla de Bailén.

3.1 Estudio de la barrera natural bajo vertederos reales

Se comenzará por los resultados de los lixiviados recogidos en los vertederos, para continuar con una serie de apartados que corresponden a los datos medidos en las muestras del suelo bajo los vertederos. El último punto recoge los resultados del análisis estadístico. Para la descripción de los resultados de cada vertedero, se sigue el mismo orden en el que se presentaron los vertederos en el *Capítulo II de Materiales y métodos*. Esta ordenación (Z4V1, Z6V1, Z6V2, Z1V1 y Z5V1) se corresponde al orden temporal en el que se han tomado las muestras y es el que se seguirá también en los siguientes capítulos.

3.1.1 Composición de los lixiviados recogidos en los vertederos

A pesar de que no se pudieron medir todos los parámetros en cada lixiviado por dificultades técnicas, el conjunto de datos recopilados representa las características más importantes. Los lixiviados analizados presentan pH ligeramente básicos (7-8), excepto el lixiviado Z6V2L que es ligeramente ácido (6.7). Todos ellos se encontraban en condiciones anaerobias, como demuestran las bajas concentraciones medidas de oxígeno disuelto (*Tabla 3.1*). La CE difiere entre los distintos lixiviados: el Z6V1L es el que tiene el mayor valor (31 mS/cm ↔ 3100 mS/m), seguido de Z4V1L (13 mS/cm ↔ 1300 mS/m) y, en último lugar, Z6V2L y Z1V1L, que presentan CEs relativamente pequeñas (4-8 mS/cm ↔ 400-800 mS/m).

La alta CE de Z6V1L está de acuerdo con las altas concentraciones de sales de Cl^- y SO_4^{2-} (Tabla 3.1). Esta elevada CE indica un lixiviado no muy maduro, ya que a medida que avanza la estabilización de los residuos, la concentración de los principales iones en los lixiviados disminuye, con la consecuente bajada en la CE. La presencia de SO_4^{2-} indica etapas intermedias en la degradación por reacciones redox. Los valores más altos de SO_4^{2-} se registran en las etapas aerobia, acetogénica y al principio de la metanogénesis. Después, al agotarse las especies oxidantes previas como el NO_3^- o el MnO_4^{2-} , el SO_4^{2-} decrece rápidamente debido a su consumo en la fermentación por bacterias que oxidan los compuestos orgánicos (Kjeldsen *et al.*, 2002).

En el Z6V2L, la concentración de **iones inorgánicos** es mucho menor que en los restantes lixiviados, lo que influye en su baja CE. La alcalinidad de Z6V2L es relativamente importante y se debe principalmente a aniones de ácidos orgánicos ($\approx 98\%$ de la alcalinidad) provenientes de la etapa acetogénica. Su mayor proporción de ácidos orgánicos en la alcalinidad (Tabla 3.1) podría influir en el pH ligeramente ácido del lixiviado Z6V2L, revelando una fase menos avanzada de la degradación de compuestos orgánicos. El Z1V1L presenta también una CE relativamente pequeña, pero esta vez debido a bajas concentraciones de **iones orgánicos**: aniones de ácidos orgánicos ($\approx 46\%$ de la alcalinidad) y COTS. Por contra, el Z1V1L contiene concentraciones altas de iones inorgánicos (Tabla 3.1).

Los iones mayoritarios inorgánicos Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , HCO_3^- , Cl^- y SO_4^{2-} , presentan concentraciones elevadas en todos los lixiviados (Tabla 3.1). Los componentes de mayor concentración en los lixiviados con mayor CE (Z4V1L y Z6V1L) son el Cl^- y el Na^+ , seguidos del bicarbonato, y que se encuentran en el mismo orden. En los lixiviados con menor CE (Z6V2L y Z1V1L), el más abundante es el bicarbonato, aproximadamente 2.5 y 3.3 veces por encima de los siguientes más concentrados (el Cl^- y el Na^+). A partir de ahí, se diferencian dos casos:

- Lixiviados que tienen más K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} (normalmente en ese orden y concentraciones similares) que SO_4^{2-} y que NH_4^+ (éste último es el menos abundante): Z4V1L y Z5V1L.
- Lixiviados con importantes cantidades de NH_4^+ y menores concentraciones de K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y SO_4^{2-} : Z6V1L, Z6V2L y Z1V1L.

Las concentraciones de NH_4^+ en los lixiviados excepto en Z6V1L, son más bajas que la concentración media calculada en la revisión hecha en la Tabla 1.4, y comparadas con otros estudios que advirtieron la permanencia de concentraciones relativamente altas de NH_4^+ en lixiviados maduros (Nanny & Ratasuk, 2002; Tatsi & Zouboulis, 2002; Buss *et al.*, 2004; Renou *et al.*, 2008; Shouliang *et al.*, 2008). El Z6V1L difiere del resto también por su alta concentración en SO_4^{2-} , 1 790 mg/L, mientras que la media de los otros cuatro lixiviados es de 186 mg/L.

Tabla 3.1 Análisis químico de los lixiviados de vertederos, L

Unidades	Parámetros	Z4V1L	Z6V1L	Z6V2L	Z1V1L	Z5V1L
	pH	7.20	7.90	6.70	7.70	–
mS/cm:	CE	12.97	31.00	4.12	7.80	–
mg/L:	O ₂	–	0.07	0.50	0.48	–
	DQO	–	719	5 204	430	990
	DBO	–	3 807	9 731	894	9 632
	Cl ⁻	9 850	5 700	269	817	6 920
	SO ₄ ²⁻	225	1 790	<5	11	321
	Alc	44 012	43 920	27 450	4 822	–
	*HCO ₃ ⁻	6 200 (14%)	2 500 (6%)	570 (2%)	2 600(54%)	–
	NH ₄ ⁺	117	1 900	170	280	238
	Ca ²⁺	305	86	88	185	–
	Mg ²⁺	280	465	19	175	–
	K ⁺	450	1 250	95	270	–
	Na ⁺	7 700	3 800	195	820	–
	Fe		0.23	2.40	0.21	6.91
	COTS	1 260	1 744	3 360	351	703
	Fenoles		1.30	13	0.047	–
	Benceno	<0.5	0.01	0.83	<0.50	–
	Tolueno	<0.5	0.19	0.81	215	–
	Etilbenceno	<0.5	0.06	0.10	1.80	–
	Xilenos	<0.5	0.17	2.10	6.90	–
	Cr	0.04	0.83	0.03	0.04	1.63
	Pb	0.43	<0.10	<0.10	<0.10	8.2 ^a
	Zn	0.32	<0.02	0.10	<0.02	0.30
	Cd	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	1.64 ^b

1 mS/cm ↔ 10² mS/m^{a, b} µg/L*HCO₃⁻ se estimó a través del balance de cargas. El porcentaje es la parte que representa de la alcalinidad total.

En cuanto a la influencia de la climatología, es difícil de precisar pues los datos son puntuales. De todas formas, las diferencias en el clima entre las cinco localizaciones (*Tabla 2.2*) son poco significativas, destacando las mayores precipitaciones y menor temperatura máxima mensual de Z1V1 y las menores precipitaciones y mayores temperaturas de Z5V1. Debido a que los períodos secos causan un efecto más duradero e importante en la composición de los lixiviados que el que producen períodos lluviosos (*Subapartado 1.2.3*), es esperable que Z5V1L sea un lixiviado muy concentrado y con alta CE.

En cuanto a su composición, los lixiviados se clasificarían como disoluciones acuosas de cloruro-(bicarbonatado)-sódico (Z4V1L), cloruro-sódico (Z6V1L), bicarbonatado-sódico-amónico (Z6V2L) y bicarbonatado-sódico (Z1V1L) (*Fig. 3.1*).

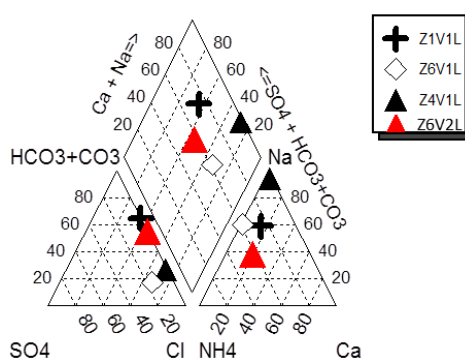


Fig. 3.1 Representación gráfica del tipo de agua por diagramas triangulares D. Piper modificado.

Finalmente, las cantidades de materia orgánica (al igual que los principales iones inorgánicos), también son elevadas, destacando el COTS medido en Z6V2L (3 360 mg/L) y la DQO y DBO de Z6V2L y Z5V1L. Los compuestos orgánicos xenobióticos están en bajas concentraciones, siendo algo más altas las cantidades de xileno y, sobretodo, de tolueno en Z1V1L (Tabla 3.1). Los MP también se encuentran en pequeñas cantidades (<1 mg/L) y el Fe está en concentraciones que van desde los 0.2 mg/L en Z6V1L y Z1V1L, a los 2.4 mg/L en Z6V1L y hasta los 7 mg/L en Z5V1L (Tabla 3.1).

3.1.2 Mineralogía y superficie específica del suelo

Para conocer los minerales que conforman los suelos muestreados se usó principalmente la difracción de rayos-X (DRX). La microscopía óptica de polarización aplicada en el estudio de la textura (Subpartado 3.1.3) y la espectroscopía de absorción de rayos infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) (Fig. 3.21) fueron empleadas para complementar el análisis mineralógico por DRX e intentar profundizar en el análisis y distribución de la materia orgánica (Subpartado 3.1.5.C)). Cada técnica analiza las muestras a una escala de observación distinta. La DRX permite la identificación de fases cristalinas mediante la estructura de los átomos en la materia cristalina y la FTIR permite la caracterización del entorno de coordinación de las moléculas. Estas observaciones a escala atómica contrastan con la microscopía, que permite el estudio de la morfología de los cristales, agregados cristalinos y relaciones texturales a una escala mayor. Con ello se pretende identificar, caracterizar y clasificar los distintos materiales para estudiar su efectividad de retener la contaminación de lixiviados.

La mineralogía de los sustratos entre los vertederos resultó ser heterogénea; tanto en la proporción de filosilicatos, como en el tipo de minerales que presentaban.

En lo referente a los filosilicatos, los datos de las muestras sobre las que se hizo la semicuantificación (método de agregados orientados) se adjuntan en el Apéndice IV, Tablas IV.1.7, IV.2.7, IV.3.7, IV.4.7 y IV.5.7 y los difractogramas más representativos en las Figs. IV.1.2, IV.1.4, IV.2.2, IV.2.4, IV.3.2, IV.3.4, IV.4.2, IV.4.4, IV.5.2, IV.5.4, y IV.5.6 del mismo apéndice. El vertedero Z6V2 es el que presenta un mayor contenido medio en filosilicatos (75%), que por orden de abundancia son illita, esmectita y clorita (Tabla 3.2). Los sustratos de

los vertederos Z4V1 y Z6V1 tienen un 47-48% de media de filosilicatos, constituidos mayoritariamente también por ilita, esmectita y clorita. En el caso del Z6V1, además hay cierta cantidad de caolinita. En último lugar, los sustratos de Z1V1 y Z5V1 son los que tienen menos filosilicatos (32 y 39% de media, respectivamente). En el primer caso, el suelo de Z1V1 es el único con caolinita como mineral de la arcilla principal y el único sin esmectita. En el segundo caso, el sustrato de Z5V1, a pesar de tener una proporción en filosilicatos menor que los vertederos Z4V1, Z6V1 y Z6V2, la cantidad de esmectita es mayor (*Tabla 3.2*).

La semicuantificación de la mineralogía global de cada muestra (método del polvo desorientado) se recoge en el *Apéndice IV, Tablas IV.1.6, IV.2.6, IV.3.6, IV.4.6 y IV.5.6* y los difractogramas en las *Figs. IV.1.1, IV.1.3, IV.2.1, IV.2.3, IV.3.1, IV.3.3, IV.4.1, IV.4.3, IV.5.1, IV.5.3 y IV.5.5* del mismo apéndice. Entre los minerales que acompañan a los filosilicatos, el cuarzo es el que predomina en todas las muestras. Esto se debe a que es un mineral que se encuentra en todo tipo de ambientes y es muy resistente a la erosión, transporte y sedimentación. Los feldespatos también se observaron en todos los vertederos, aunque en proporciones más bajas (*Tabla 3.2*). El Z4V1 y el Z5V1 tienen importantes cantidades de carbonatos (20 y 16%, respectivamente), mucho mayores que en Z6V1 y en Z6V2 (1-3%, respectivamente) y que en Z1V1 (donde no se detectaron). El resto de minerales están en proporciones <1%: siderita y hematites en Z6V1 y piritita en Z5V1, los tres minerales contienen hierro en su composición (carbonato ferroso, óxido férrico y sulfuro de hierro, respectivamente).

La superficie específica varía en función de la proporción en filosilicatos. Así, los vertederos con mayor contenido en arcillas, son los de mayor superficie específica (Z6V2 > Z6V1 > Z4V1 > Z5V1 > Z1V1). Los datos de SSA de cada muestra se pueden ver junto a los de la mineralogía global (*Apéndice IV, Tablas IV.1.6, IV.2.6, IV.3.6, IV.4.6 y IV.5.6*). La *Tabla 3.2* recoge la superficie específica media por vertederos, \pm la desviación típica y el valor mínimo - máximo entre paréntesis.

Tabla 3.2 Valores promedio de la semicuantificación de los minerales en % masa y superficie específica (SSA) en m²/g del suelo

Sustrato	Filosilicatos			No filosilicatos					SSA		
	Illita	Esmectita	Clorita	Σ	Cuarzo	Feldespatos	Calcita	Dolomita		Otros	
Z4V1	25 ± 3	14 ± 5	8 ± 2	47 ± 17	28 ± 14	3 ± 1	2 ± 2	19 ± 7	1 ± 1	-	21 ± 10 (6-39)
	Illita	Esmectita	Kln + Chl	Σ	Cuarzo	Feldespatos	Sódico	Potásico	Calcita	Dolomita	Otros
Z6V1	35 ± 3	7 ± 5	6 ± 2	48 ± 18	43 ± 16	4 ± 2	3 ± 2	<1	1 ± 1	Sd <1 Hem <1	36 ± 20 (4-80)
	Illita	Esmectita	Kln + Chl	Σ	Cuarzo	Feldespatos	Sódico	Potásico	Calcita	Dolomita	Otros
Z6V2	52 ± 2	15 ± 5	8 ± 3	75 ± 25	17 ± 19	3 ± 5	2 ± 3	2 ± 3	1 ± 1	-	66 ± 31 (11-104)
	Illita	Esmectita	Clorita	Σ	Cuarzo	Feldespatos	Sódico	Potásico	Calcita	Dolomita	Otros
Z1V1	16 ± 9	-	17 ± 8	32 ± 12	65 ± 11	2 ± 1	1 ± 1	-	-	-	10 ± 5 (2-20)
	Illita	Esmectita	Caolinita	Σ	Cuarzo	Feldespatos	Sódico	Potásico	Calcita	Dolomita	Otros
Z5V1	15 ± 7	18 ± 9	7 ± 10	39 ± 12	36 ± 23	8 ± 6	1 ± 1	15 ± 18	<1	Py <1	14 ± 10 (4-33)
	Illita	Esmectita	Clorita	Σ	Cuarzo	Feldespatos	Sódico	Potásico	Calcita	Dolomita	Otros

Kln + Chl: caolinita y clorita.

3.1.3 Aspectos de la microfábrica del suelo

El estudio de la microfábrica de los sustratos sólidos se hizo mediante observación de láminas delgadas al microscopio óptico de polarización (XP: luz polarizada perpendicular; PP: luz polarizada paralela). Las láminas delgadas corresponden a las zonas más próximas al contacto con los lixiviados y se cortaron en la dirección vertical señalando donde se encontraba la parte menos profunda. Así, si se apreciaba alguna diferencia dentro de una misma lámina a distintos niveles, se podría relacionar con la mayor o menor profundidad y, por tanto, cercanía a la fuente de lixiviados.

El estudio de la microfábrica no ha sido exhaustivo y se ha realizado para aportar información cualitativa sobre la relación entre agregados minerales en las rocas arcillosas que conforman los sustratos y para observar las relaciones espaciales entre los mismos, la materia orgánica y la porosidad. En los casos donde hay una proporción de esmectita importante (Z4V1, Z5V1), se ha intentado ver cualitativamente en qué medida los poros macroscópicos (macroestructura) han sido ocupados debido a la expansión de la microestructura (hidratación en meso y microporos) en este mineral (Lloret *et al.*, 2003), si bien no ha habido indicios suficientes para identificar este fenómeno.

A) Z4V1

Se han estudiado siete láminas delgadas pertenecientes a dos muestras de Z4V1S1, otras dos de Z4V1S2 y una de Z4V1S3. En el caso del primer sondeo, dos láminas delgadas fueron preparadas a partir de la muestra Z4V1S1M02 (0.04 m) y una a partir de la muestra Z4V1S1M06 (0.18 m). La muestra menos profunda (Z4V1S1M02) muestra una imagen nebulosa con matriz de arcilla carbonatada y cristales de calcita dispersos. Se identifican haces de biotita y restos de materiales arcillosos previos, formando microconglomerados ricos en óxidos de hierro, con grandes cristales de feldespatos y cuarzo policristalino. Estos nódulos están siempre recubiertos de capas de carbonatos (*Foto 3.1.a*).

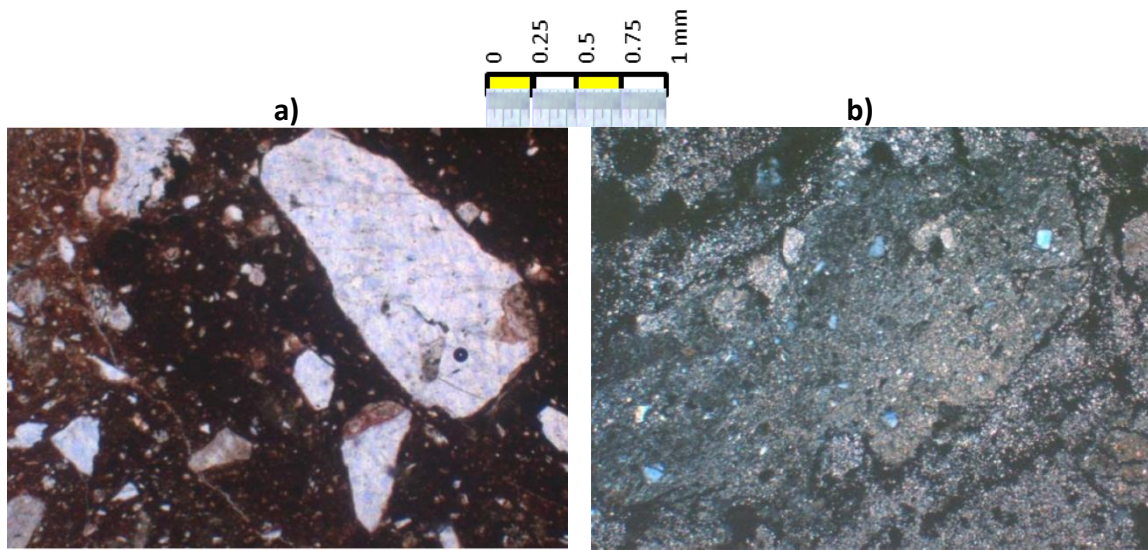


Foto 3.1 Z4VIS1M02. **a)** Grandes cristales aristados de feldespatos, recubiertos por carbonatos, insertos en zonas ricas en óxidos de hierro (XP, x39). **b)** Zona en la que predominan los carbonatos secundarios rodeando a cristales de cuarzo y feldespatos (XP, x39).

También se reconocen nódulos de carbonatos que incluyen pequeños cristales de cuarzo con extinción ondulante y acúmulos carbonatados (*Foto 3.1.b*). Las muestras más superficiales de este sondeo se caracterizan por su riqueza en calcita, presentándose en cristales micrométricos, indicativos de un posible proceso de neoformación. Esto está de acuerdo con la abundante presencia de calcita medida por DRX (20-30%) en las muestras superficiales del suelo bajo el vertedero en contacto con los residuos. En las muestras más profundas, la calcita disminuye, alcanzando valores próximos al 10% (*Tabla IV.1.6*, en *Apéndice IV*).

La muestra Z4V1S1M06 (0.14 m más profunda que la anterior) es un microconglomerado con un cemento carbonatado, siendo los clastos, pequeños cristales de cuarzo y feldespatos. Se identifican grandes cristales de caliza alterada, disuelta pero con un proceso de recristalización (cristales romboédricos de considerable tamaño) suficientemente desarrollado (*Foto 3.2.a*). Abundan los óxidos de hierro formando óvalos. Las manchas de difusión de óxidos de hierro indican procesos dinámicos que afectan a estos elementos, posiblemente marcados por la existencia previa de fenómenos de óxido-reducción (*Foto 3.2.b*).

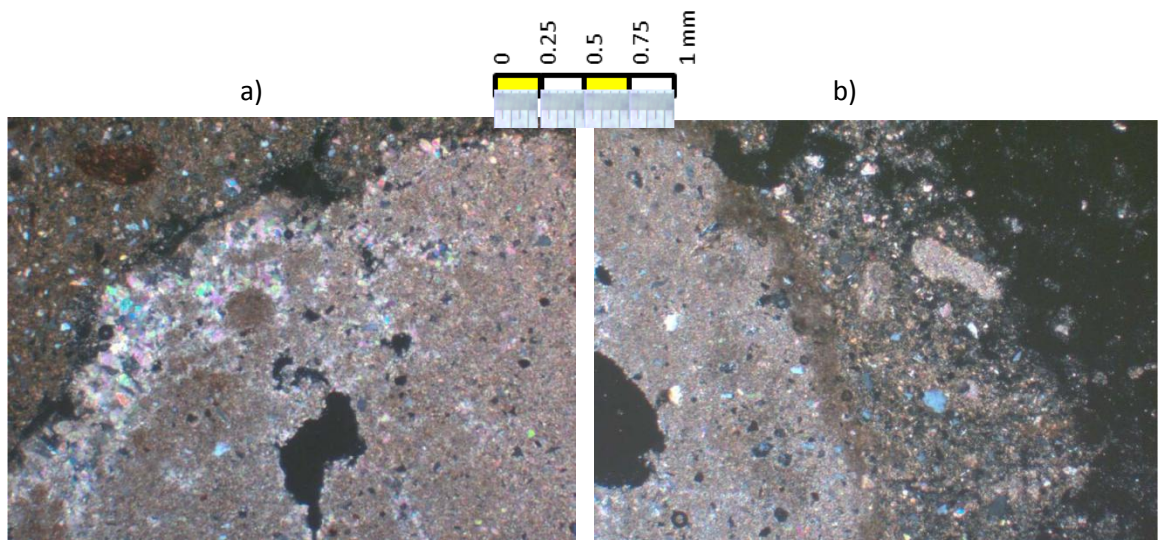


Foto 3.2 Z4V1S1M06. **a)** Procesos de disolución/neof ormación en carbonatos (XP, x39). **b)** Etapas de formación de carbonatos en el entorno de diversos materiales (XP, x39).

En cuanto al segundo sondeo de este vertedero, las dos láminas delgadas pertenecen a las muestras Z4V1S2M02 (0.04 m) y Z4V1S2M06 (0.17 m). La primera de ellas, se trata de un microconglomerado con clastos de grano fino y pasta carbonatada. Los clastos están constituidos por cristales de cuarzo (algunos de ellos redondeados), micas y fragmentos de roca caliza, con abundante calcita de recristalización (*Foto 3.3*).

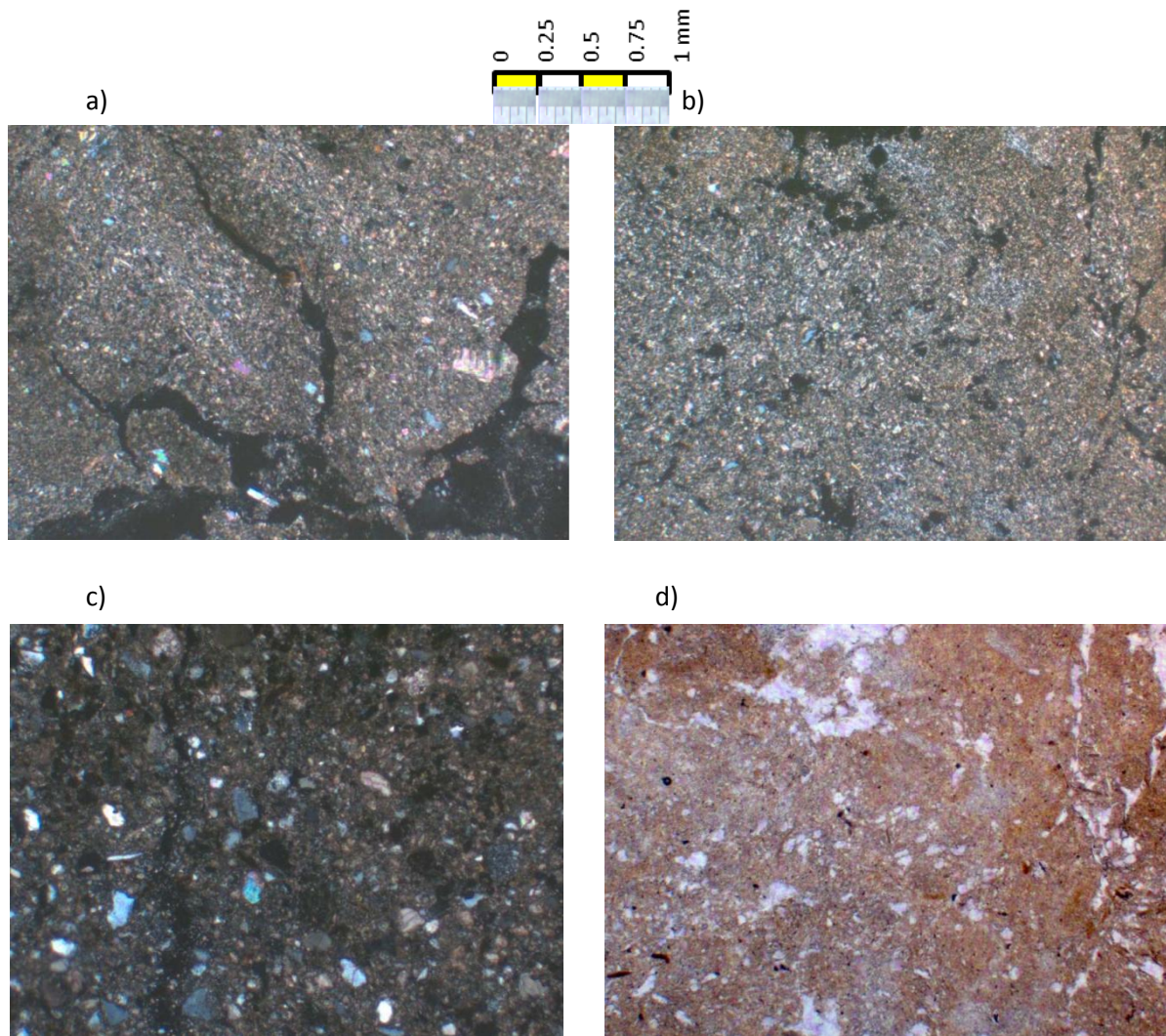


Foto 3.3 Z4V1S2M02. **a)** Cemento carbonatado de la preparación, con cristales de feldespato, cuarzo y calcita (XP, x39). **b)** Cemento carbonatado de la preparación (XP, x39). **c)** Zona rica en clastos silíceos (XP, x39) **d)** Cemento carbonatado de la preparación, con cristales de feldespato, cuarzo y calcita (PP, x39).

La muestra preparada a partir de una sección inferior (Z4V1S2M06) conserva rasgos de estratificación y mayor abundancia de materiales finos con estructuras que separan diferentes morfologías que se encuentran divididas por grietas (Foto 3.4). A continuación, se describen las tres zonas que se distinguieron en Z4V1S2M06:

- Zona 1: Caracterizada por un microconglomerado arcilloso carbonatado con cristales de tamaño variable correspondientes a cuarzo, feldespatos, carbonatos y pequeños cristales aciculares de micas (moscovita) (Foto 3.4.a).
- Zona 2: Es un microconglomerado con cemento más fino que el anterior pero con clastos de tamaño similar. Se identifican cristales de plagioclasa con maclas polisintéticas, cuarzos con extinción ondulante y pequeños fragmentos de roca granítica (Foto 3.4.b).
- Zona 3: Consiste en un microconglomerado similar al de la zona 1, pero con cristales de feldespato de mayor tamaño, grandes masas amarillentas informes y algunos cristales de biotita. El cemento es carbonatado y ha migrado hacia la parte externa cristalizando en pequeños cristales aciculares (calcita secundaria) (Foto 3.4.c).

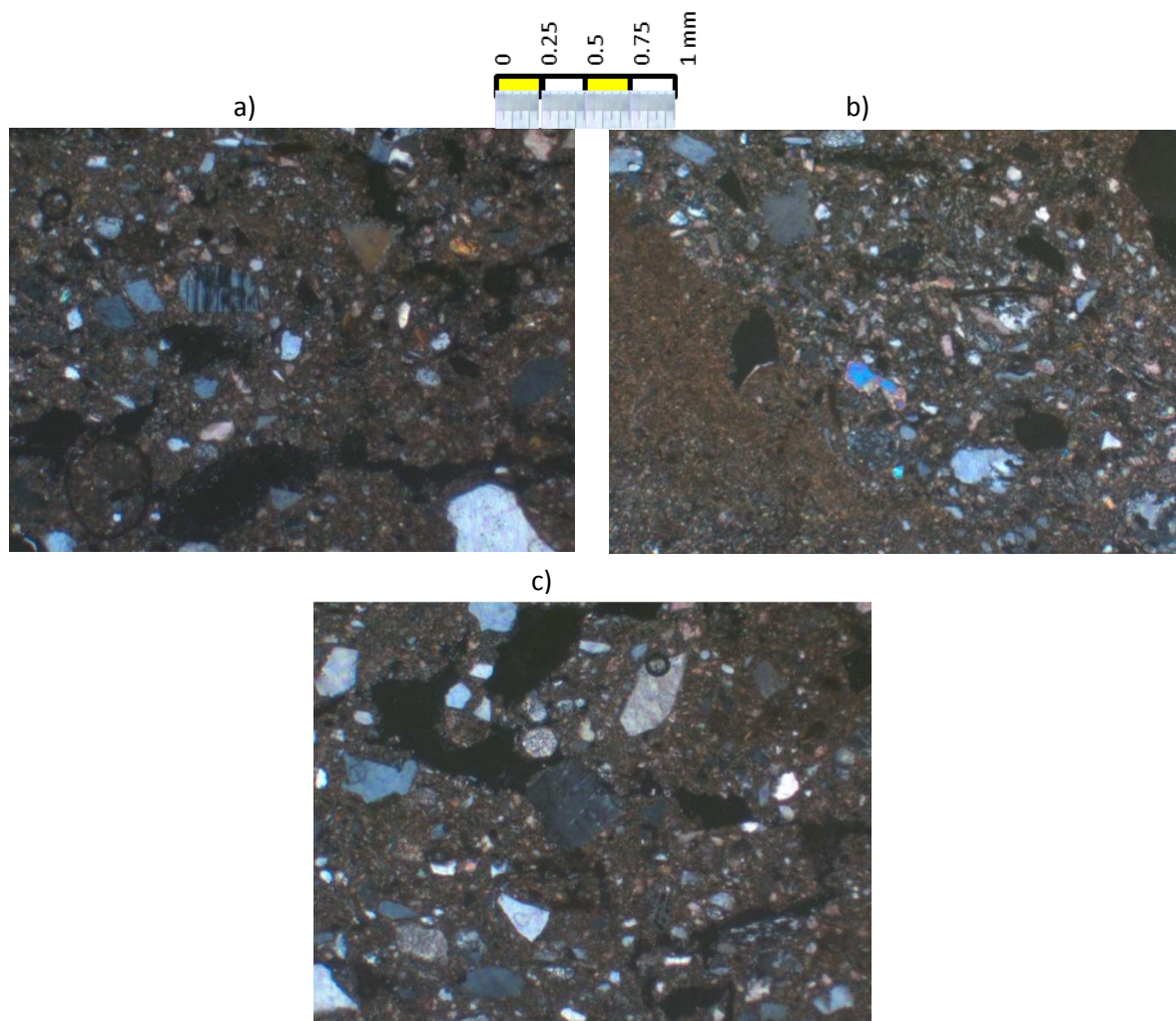


Foto 3.4 Z4VIS2M06. **a)** Zona 1: conglomerado de matriz arcillosa (XP, x39). **b)** Zona 2: Clastos en el cemento con plagioclasas zonadas y cristales de cuarzo. El cemento es arcilloso carbonatado (XP, x39). **c)** Zona 3 con cristales grandes de feldespatos (XP, x39).

Por último, dos láminas delgadas fueron tomadas de la muestra Z4VIS3M05 (0.13 m) del tercer sondeo. A diferencia de las muestras anteriores del sondeo 1, estas muestras superficiales conservan de forma general rasgos de estratificación, más marcados que en Z4VIS2M02. Se trata de un sedimento de grano fino con tinciones características rojizas y grises a bandas. Es un material arcilloso ligeramente carbonatado con grietas de desecación o retracción. En ellas se identifican fenómenos de disolución y precipitación en bordes donde cristaliza calcita (Foto 3.5). Esporádicamente se reconocen cristales aislados de cuarzo policristalino. Los agregados que forman esta muestra son más densos y no se observan fenómenos de segregación y recristalización de la calcita, tal y como se describieron en las zonas superficiales de los sondeos 1 y 2 de este vertedero. La muestra Z4VIS3M05 (sondeo 3) es una arcilla situada en el talud del vaso de vertido y aparentemente se corresponde con el material arcilloso original que constituye el sustrato del vertedero.

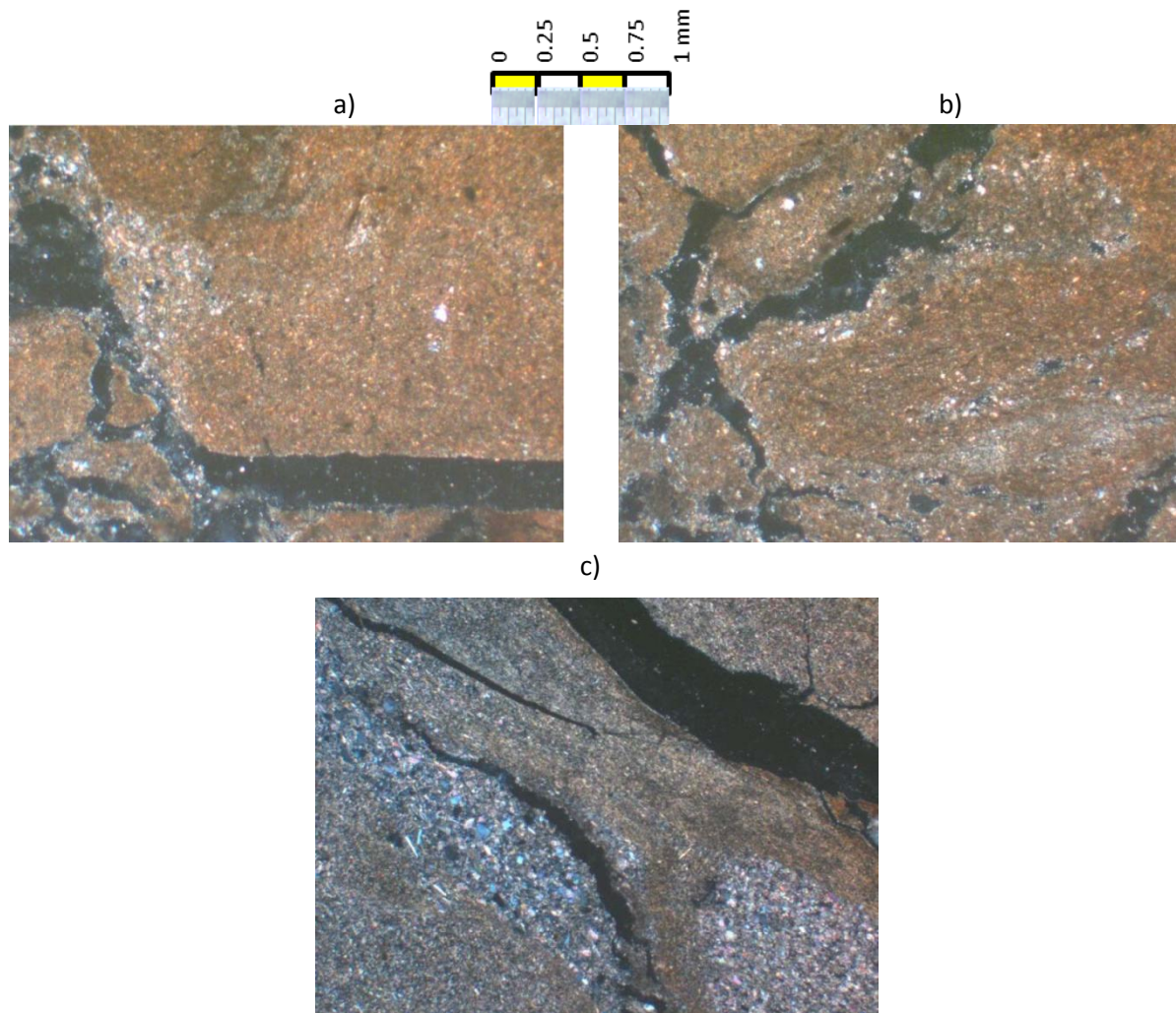


Foto 3.5 Z4VIS3M05. **a)** Grietas de retracción (XP, x39). **b)** Grietas de desecación con incipiente formación de calcita en los bordes (XP, x39). **c)** Islotes de material silíceo (limos) englobados en carbonatado-arcillosas (se identifican cristales de cuarzo, feldespatos y micas) (XP, x39).

B) Z6V1

Se realizaron siete láminas delgadas del sustrato de Z6V1. Dos de ellas pertenecen al primer sondeo, concretamente a la muestra superficial Z6V1S1M01 (0.01 m). Las cinco láminas restantes, se corresponden a tres muestras del segundo sondeo: tres a Z6V1S2M01 (0.01 m), una a Z6V1S2M02 (0.04 m) y otra a Z6V1S2M03 (0.06 m). Las muestras superficiales de Z6V1 (S1M01 y S2M01) presentan una matriz limo-arcillosa, con clastos de cuarzo, feldespatos, biotita y, en menor cantidad, moscovita (Foto 3.6). Las micas y los segmentos de matriz arcillosa orientada no siguen una dirección de ordenación concreta, delimitando polígonos con orientaciones diversas.

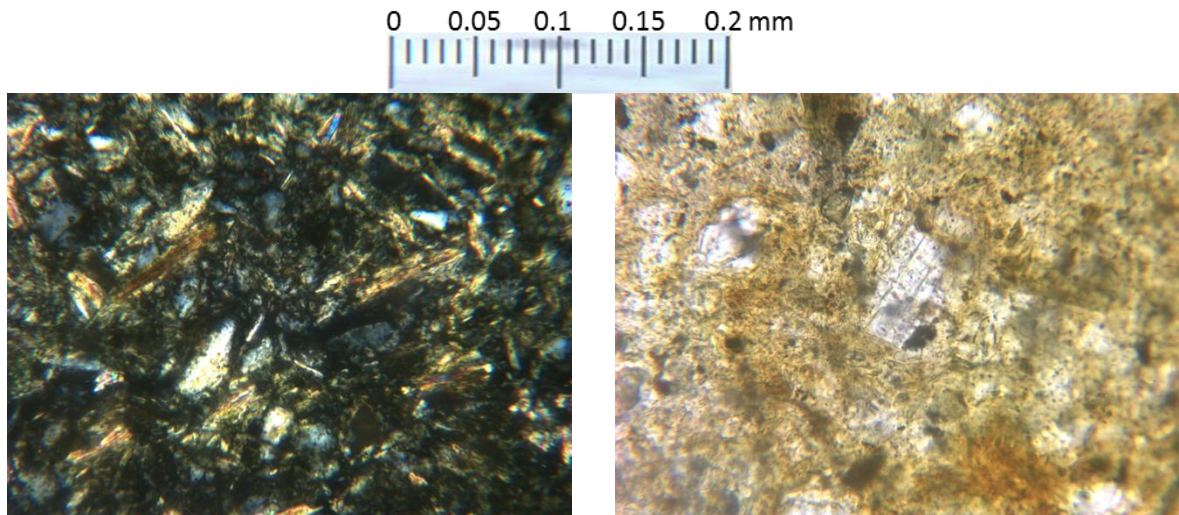


Foto 3.6 Z6VIS1M01. Matriz arcillosa y fragmentos angulosos y aciculares de clastos cuarzo-feldespáticos y micáceos (XP y PP, x390).

También se distinguen halos de colores rojizos, identificados como óxidos que indican la movilidad de los compuestos de hierro en una dirección perpendicular al plano de la superficie e inclinada aproximadamente 30° (Foto 3.7).

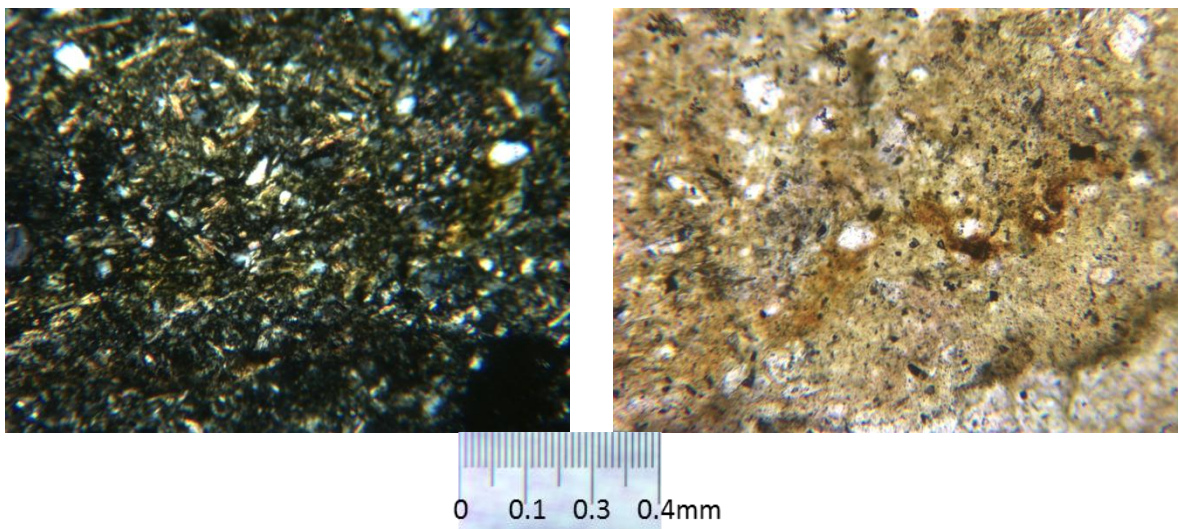


Foto 3.7 Z6VIS1M01. Halos de óxidos en la matriz limo-arcillosa (XP y PP, x156).

El carácter arcilloso del material se traduce en la existencia de grietas de retracción que forman una trama rectangular. Las grietas más superficiales son de mayor tamaño y contienen con frecuencia depósitos pardo-negruzcos que se han relacionado con acumulaciones de materia orgánica (Foto 3.8). En zonas más profundas de la misma lámina, las grietas se hacen más finas y casi desaparecen las secundarias que salen de la principal (Foto 3.9). Estas grietas secundarias no están rellenas de materia orgánica como en la zona menos profunda.

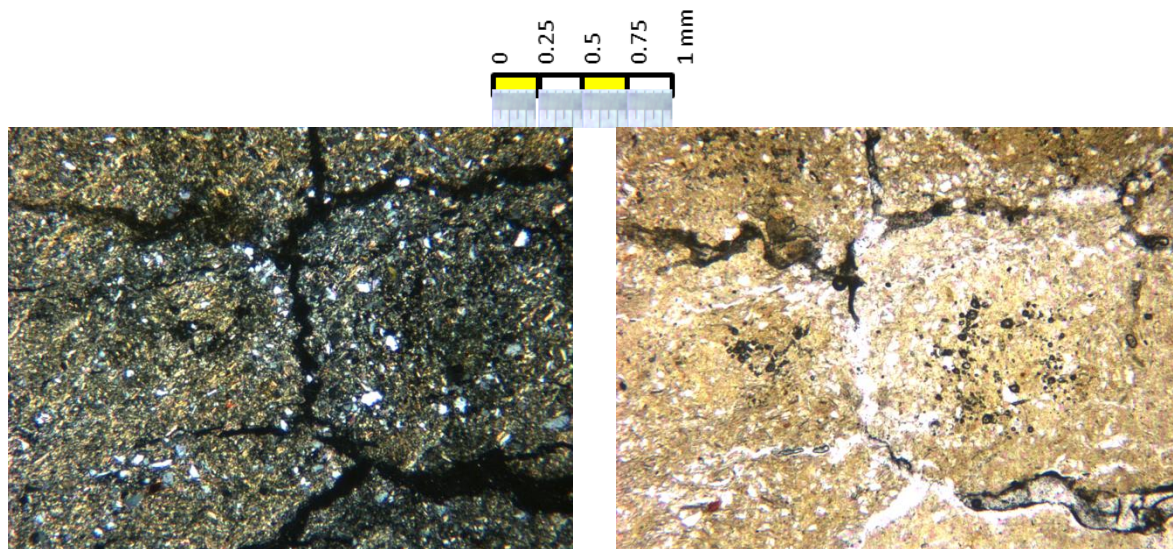


Foto 3.8 Z6V1S2M01-parte más superficial. Grietas de retracción en disposición rectangular. Se aprecian rellenos de materia orgánica (XP y PP, x39).

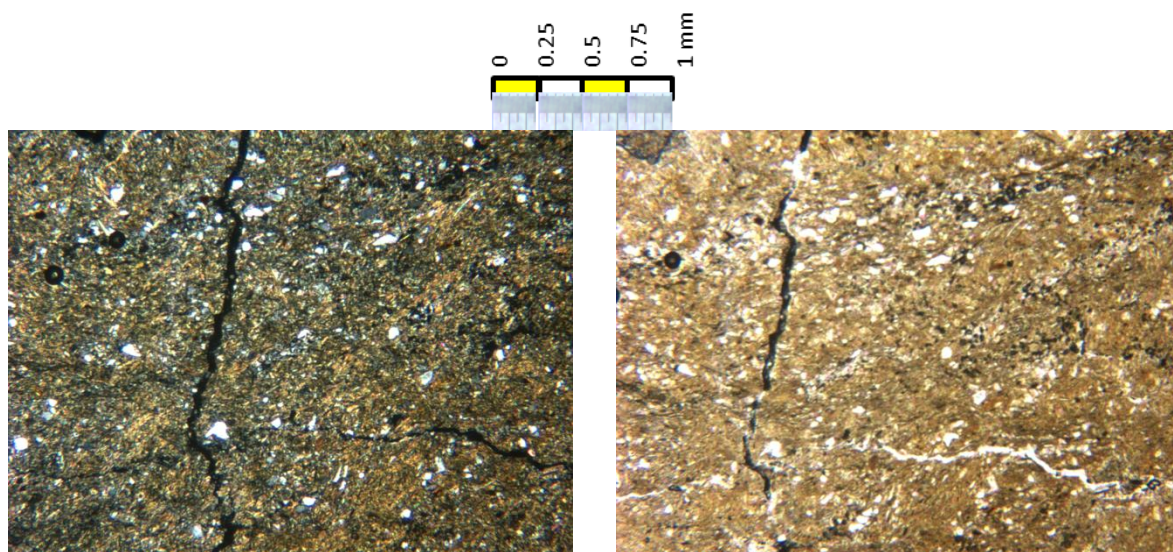


Foto 3.9 Z6V1S2M01-parte más profunda. Microgrietas en zonas más profundas de la muestra. Sólo las grietas subverticales presentan rellenos oscuros de materia orgánica (XP y PP, x39).

En cuanto al estudio de muestras a mayor profundidad (Z6V1S2M02 y M03), se observa una textura de granulometría más gruesa (fango-arenosa en Z6V1S2M02) con clastos de cuarzo de diámetro de 0.1 mm y en mayor proporción que en las zonas superficiales estudiadas (Foto 3.10). Las morfologías aciculares de micas disminuyen y también las zonas aparentemente amorfas (tinciones orgánicas), efecto que cobra más importancia en la mitad más profunda de la lámina Z6V1S2M02.

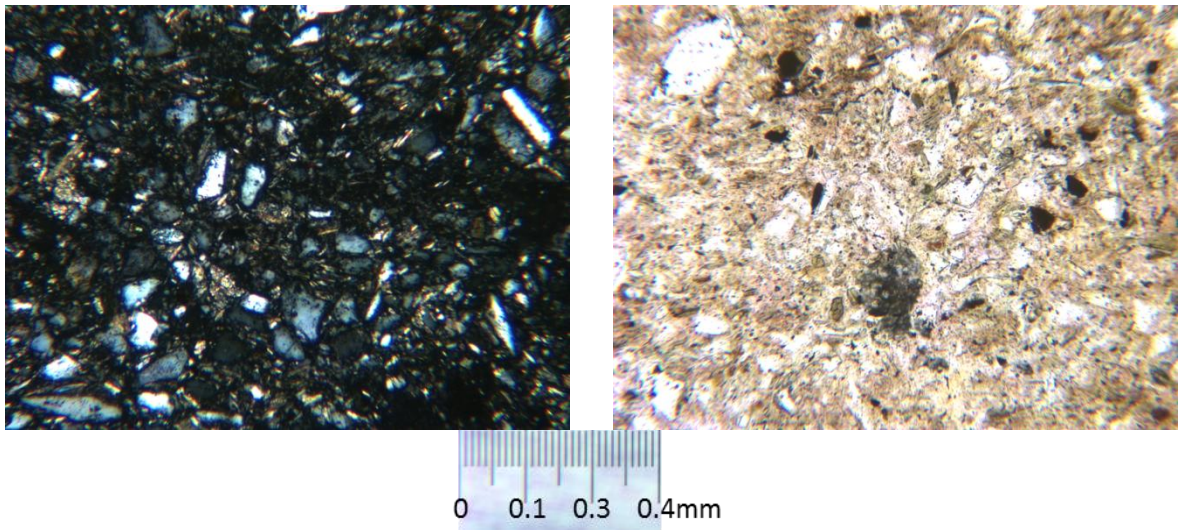


Foto 3.10 Z6V1S2M02. Matriz arcillo-arenosa desorientada con abundantes clastos de cuarzo (XP y PP, x156).

Para finalizar, la lámina de Z6V1S2M03 presenta una mayor cantidad de minerales micáceos que adaptan su forma recubriendo los granos de cuarzo subredondeados (*Foto 3.11*). La presencia de biotita se hace más evidente que en anteriores preparaciones. La textura de la muestra es de carácter limo-arenoso con pequeñas proporciones de matriz arcillosa.

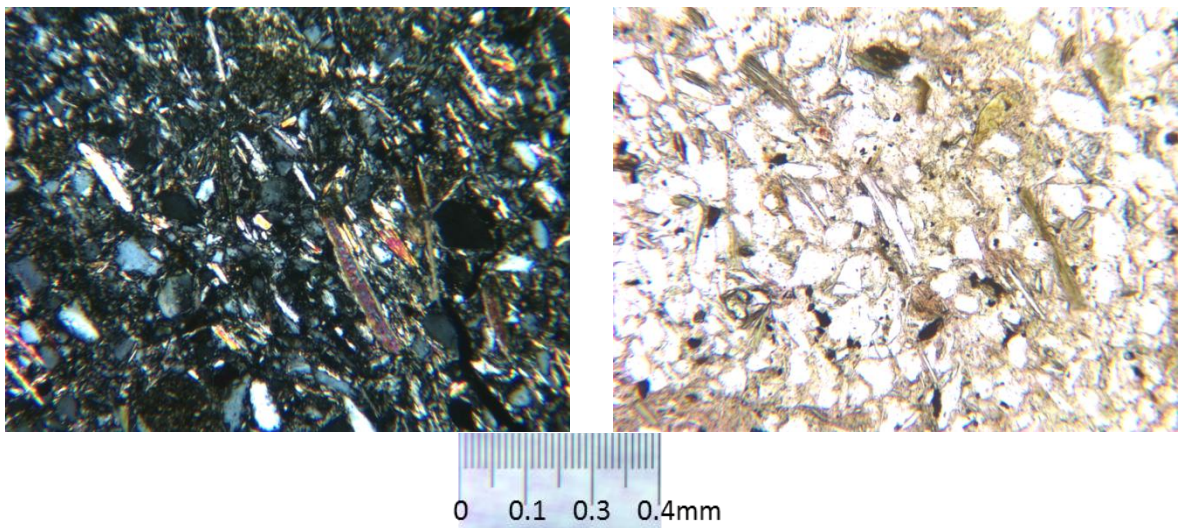


Foto 3.11 Z6V1S2M03. Minerales aciculares (micas y otros filosilicatos) que se adaptan a los cristales de cuarzo, (XP y PP, x156).

Las características de las láminas estudiadas en el vertedero Z6V1 denotan una gran heterogeneidad en cuanto a la granulometría de los sedimentos empleados como base en la construcción del vertedero.

C) Z6V2

En este caso, fueron preparadas tres láminas pertenecientes, todas ellas, a muestras distintas del sondeo Z6V2S1: Z6V2S1M01 (0.01 m), Z6V2S1M02 (0.04 m) y Z6V2S1M03 (0.06 m).

Los materiales en la zona superficial de este vertedero se corresponden a una arcilla con proporciones mínimas de terrígenos cuarzo-feldespáticos (*Foto 3.12*). Esporádicamente también se observan micas y granos de carbonatos. En este caso, no se desarrollan sistemas de grietas rectangulares. La *Foto 3.12* presenta el detalle de la matriz microcristalina arcillosa de los materiales superficiales del vertedero.

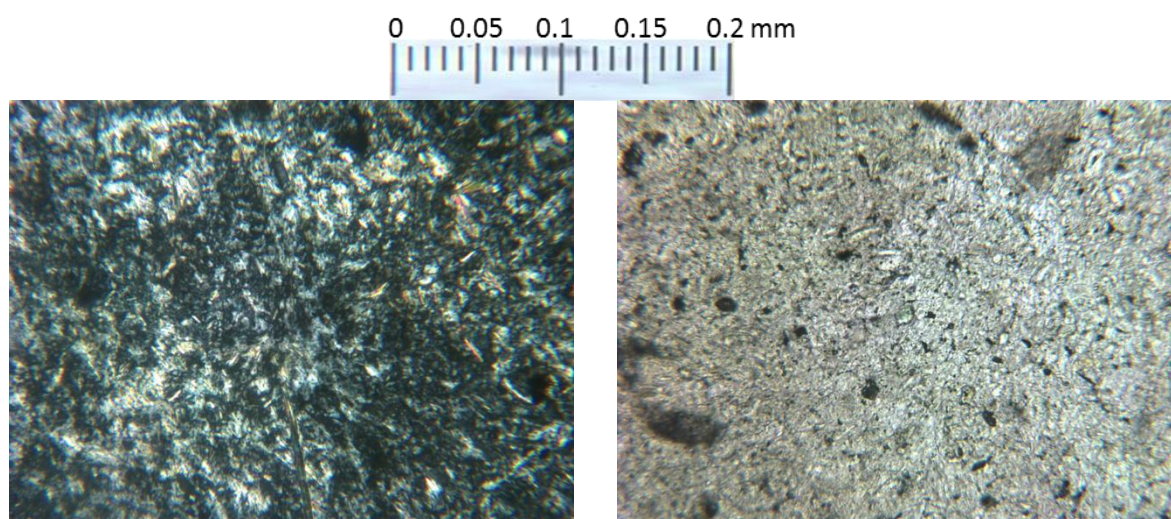


Foto 3.12 Z6V2S1M01. Matriz arcillosa (XP y PP, x390).

La arcilla presenta fenómenos de desecación, que se observan mejor en la muestra Z6V2S1M02. La desecación genera poros en forma de canal que rodean nódulos de arcilla compactos. Los poros de mayor dimensión presentan acúmulos de materia orgánica que envuelven nódulos de arcilla (*Foto 3.13*).

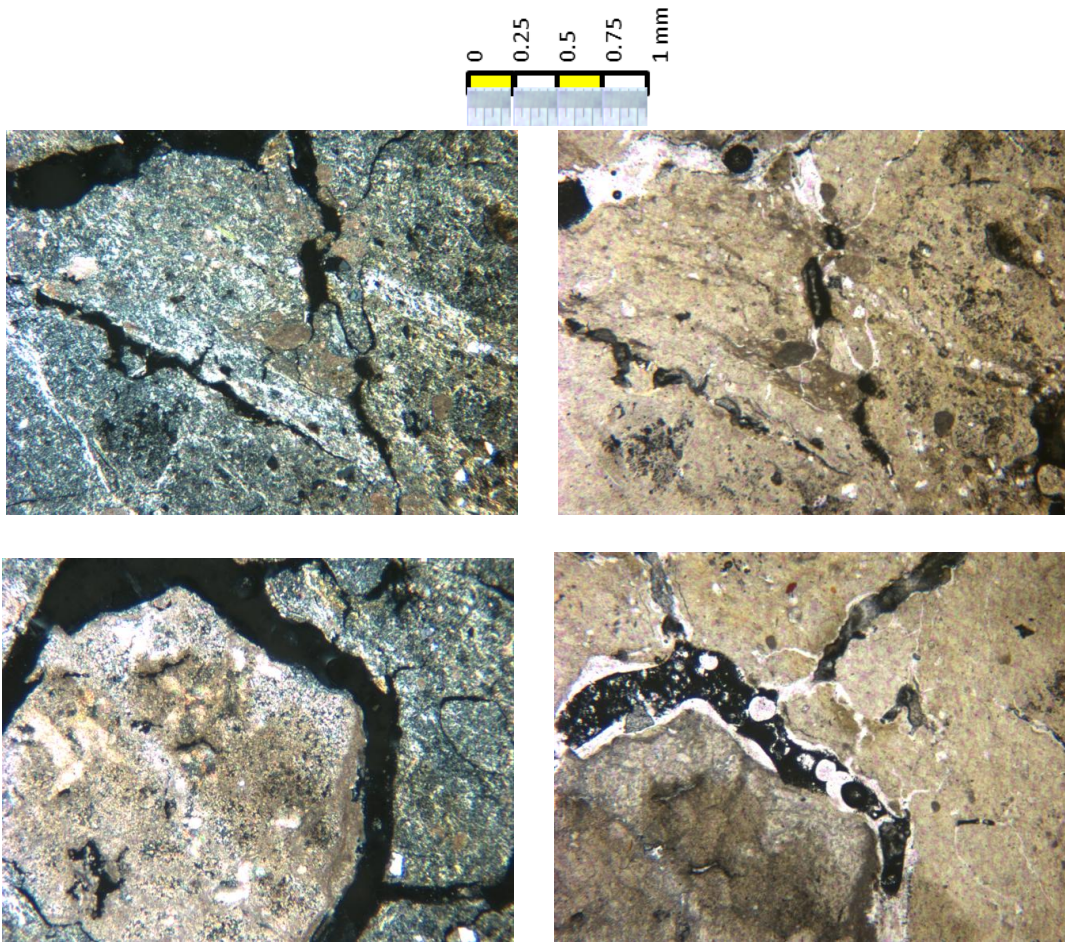


Foto 3.13 Z6V2S1M02. Poros rellenos de materia orgánica alrededor de nódulos arcillosos (XP y PP, x39).

Entre las muestras Z6V2S1M02 (Foto 3.13) y Z6V2S1M03 (Foto 3.14) no se aprecian diferencias significativas.

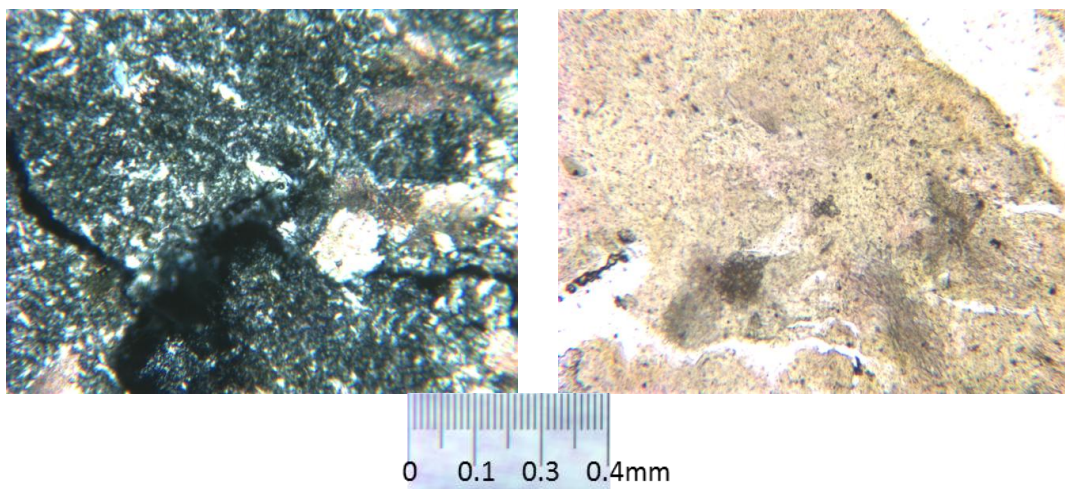


Foto 3.14 Z6V2S1M03. Detalle de canales y poros. En la parte superior derecha se aprecian precipitados micríticos de carbonato y tinciones difusas de materia orgánica (XP y PP, x156).

D)ZIVI

En este vertedero se prepararon cinco láminas delgadas procedentes de diversas profundidades en los dos sondeos. La mayor parte de los materiales observados presentan rasgos de ser rellenos artificiales constituidos por microconglomerados de cuarzo con matriz ferruginosa. Además, existen rellenos heterogéneos de fragmentos de roca constituida por calizas fosilíferas.

En el sondeo S1, los materiales más superficiales no tenían una consistencia adecuada para poder seleccionar una muestra con la que fabricar una lámina delgada. Las muestras que se pudieron tomar (Z1V1S1M03 y Z1V1S1M11) pertenecen a una profundidad de 0.06 y 1.25 m, respectivamente. La primera es un microconglomerado artificial, ya que no presenta microestructuras de retracción o poros con cementos autigénicos que puedan relacionarse con fragmentos o partes de una roca natural. Los clastos son fragmentos angulosos de cuarzo en tamaño arena fina con un aspecto general masivo y heterogéneo, propio de un relleno (*Foto 3.15*).

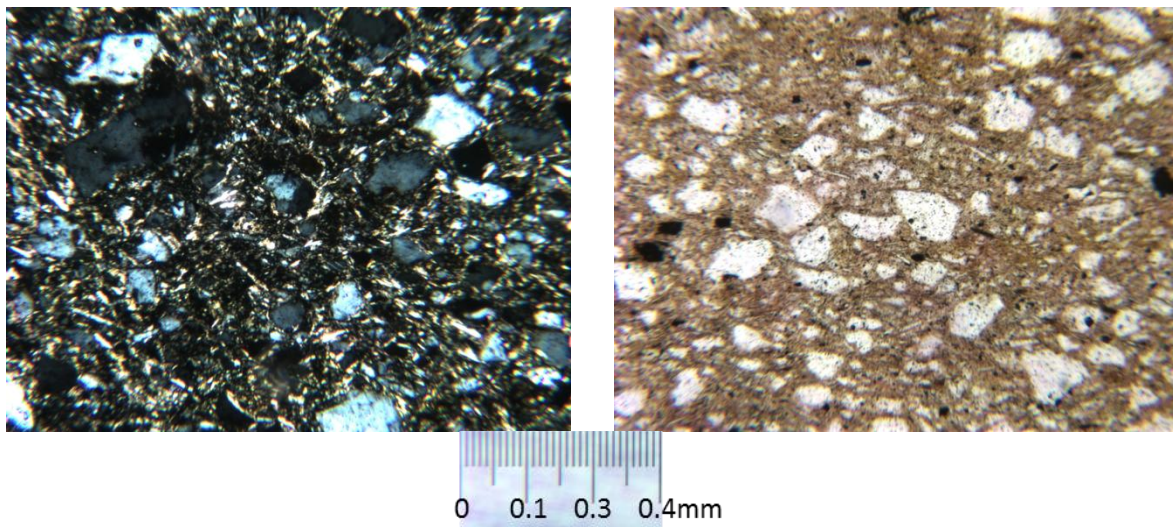


Foto 3.15 Z1V1S1M03. Microconglomerado artificial de cuarzo (XP y PP, x156).

La muestra más profunda, Z1V1S1M11, presenta una matriz de tono menos negruzco y más rojizo que la muestra anterior, con minerales opacos dispersos (*Foto 3.16*). Además, muestra una menor proporción de matriz y, en ocasiones, presenta una microestructura granosoportada, indicativa de haber aguantado mayor carga al haberse consolidado. La muestra Z1V1S1M11 contiene clastos de cuarzo grandes (0.3 mm), en una elevada proporción.

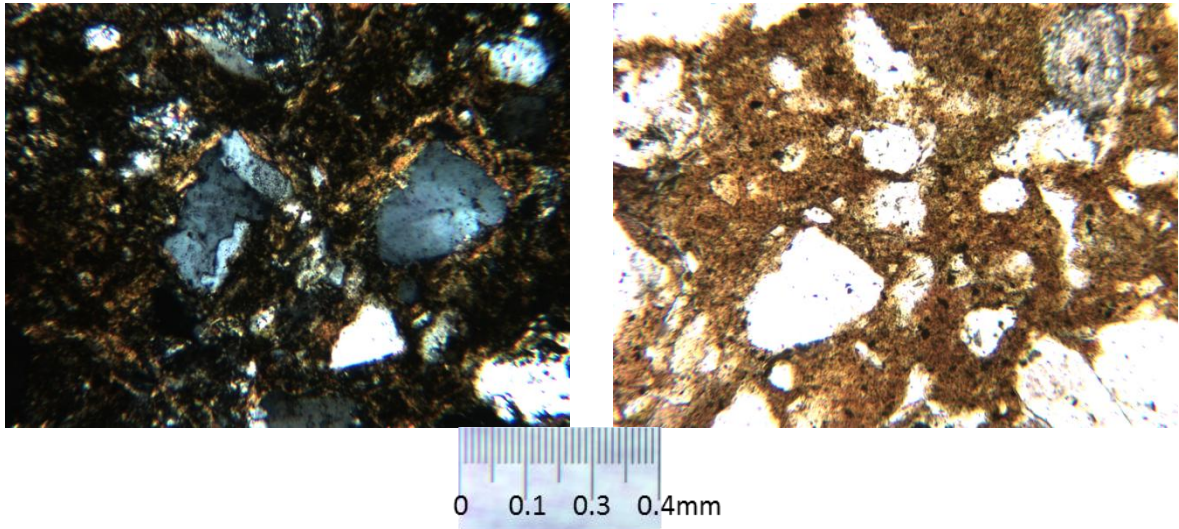


Foto 3.16 ZIVIS1M11. Clastos de cuarzo en matriz rojiza de óxidos y arcillas (XP y PP, x156).

Las muestras superficiales del segundo sondeo (ZIVIS2M01 a 0.01 m y ZIVIS2M02 a 0.04 m) son asimismo microconglomerados de cuarzo con matrices oscuras similares a los encontrados en el primer sondeo (*Foto 3.17*).

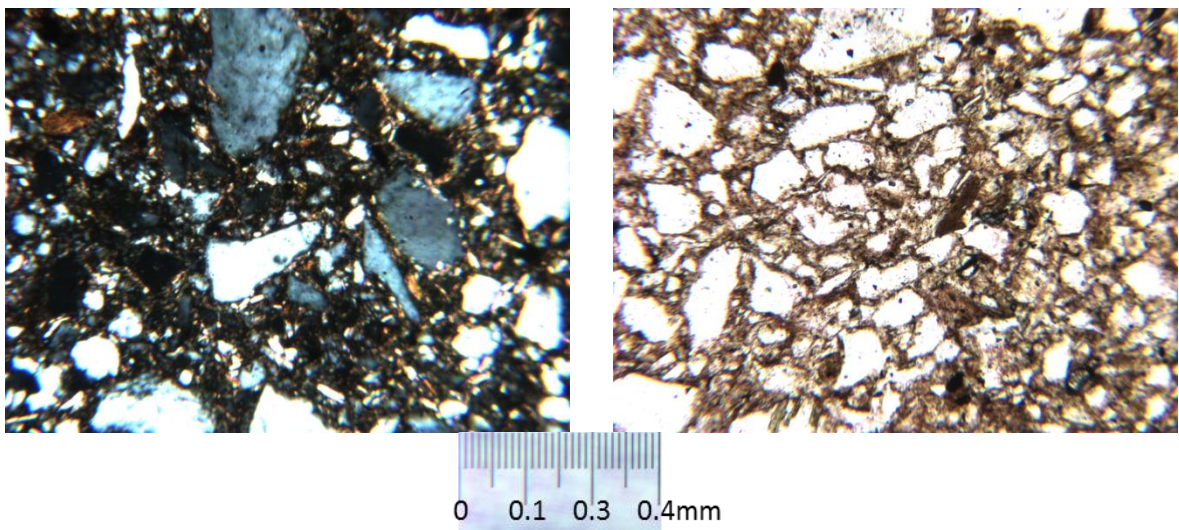


Foto 3.17 ZIVIS2M01. Matriz ferruginosa de color rojizo (XP y PP, x156).

En ocasiones, y asociado a zonas porosas entre clastos, se encuentran rellenos recristalizados de calcita (*Foto 3.18*). Esta cementación y cristalización de carbonatos es debida a la existencia de gravas de rocas carbonatadas en el relleno. En ellas se identifican restos de valvas fósiles que encierran poros que denotan la disolución de la calcita (*Foto 3.19* y *Foto 3.20*).

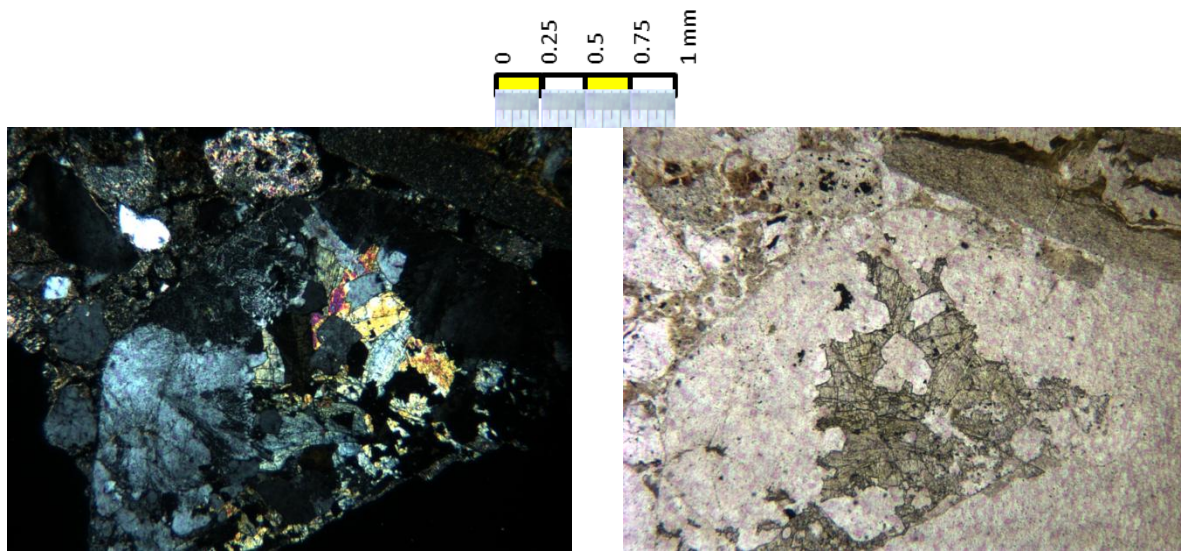


Foto 3.18 ZIVIS2M01. Disolución-recristalización de calcita asociada a poros en los clastos de cuarzo (XP y PP, x39).

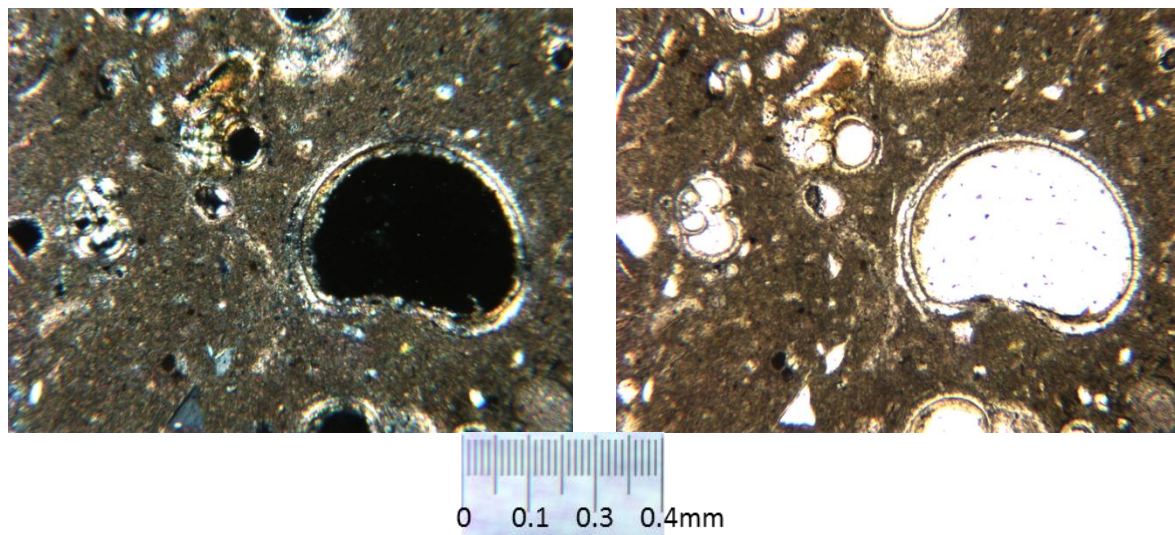


Foto 3.19 ZIVIS2M01. Detalle de restos fósiles en gravas calizas (XP y PP, x156).

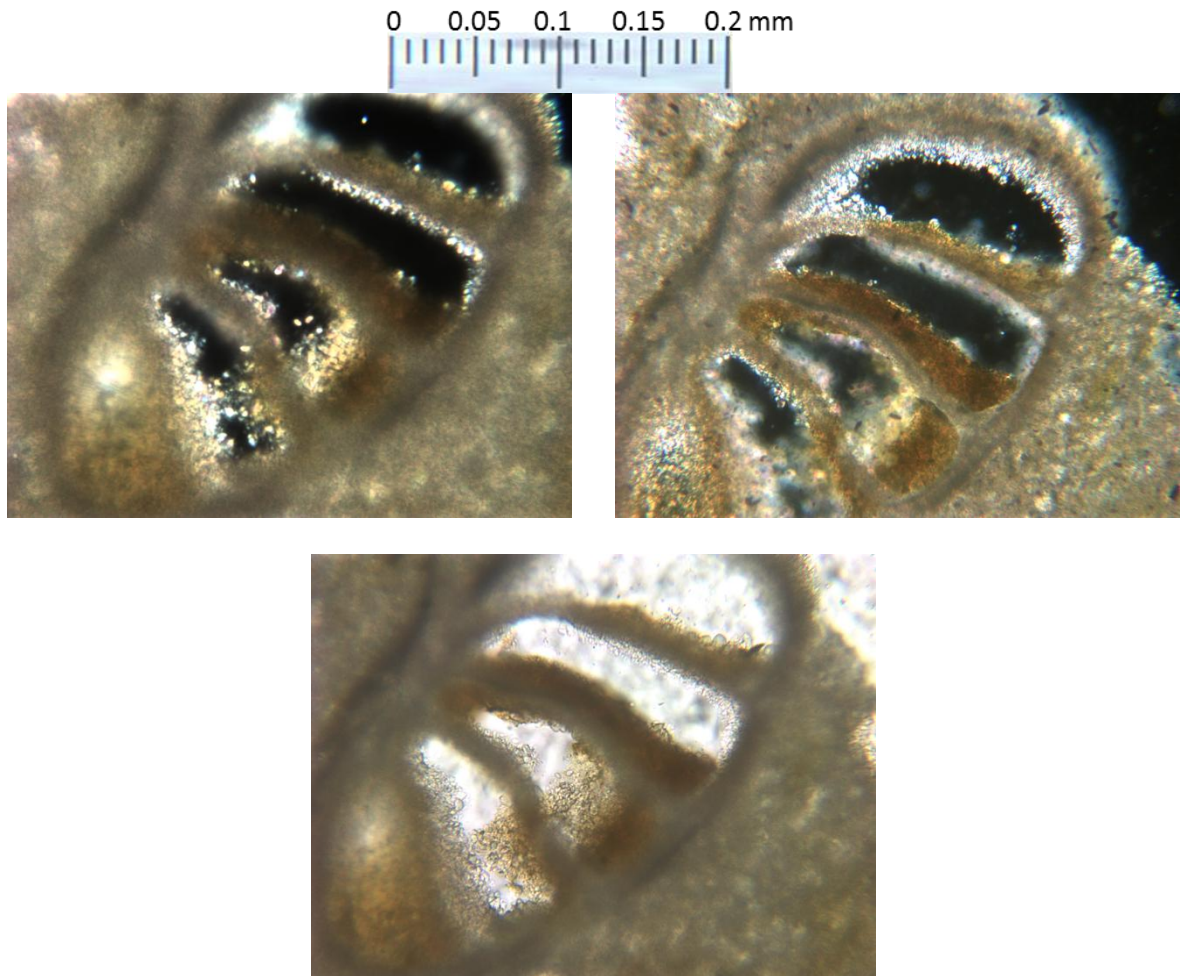


Foto 3.20 Z1VIS2M01. Huellas de disolución de calcita en esqueleto externo (XP, XP y PP, x390).

En la *Foto 3.21* y *Foto 3.22* se presenta la otra muestra Z1VIS2M02, cuyo aspecto es similar al microconglomerado descrito en el primer sondeo (Z1VIS1M03).

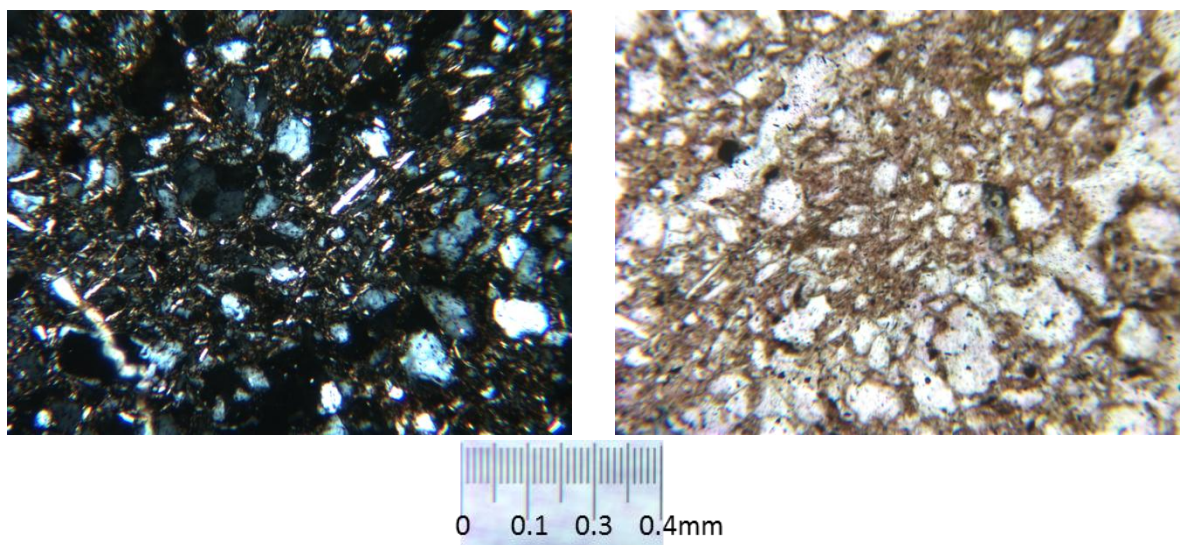


Foto 3.21 Z1VIS2M02. Aspecto general de la lámina (XP y PP, x156).

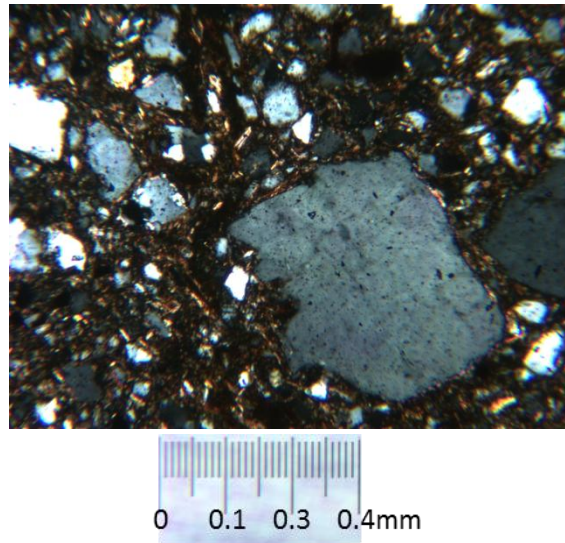


Foto 3.22 Z1V1S2M02. Matriz con óxidos de hierro (XP, x156).

E) Z5V1

Se prepararon cinco láminas delgadas del vertedero Z5V1: tres del primer sondeo y dos del tercer sondeo. También se analizó una muestra del segundo sondeo pero no se ha incluido por tratarse de otra grava carbonatada que únicamente refleja rellenos heterogéneos, probablemente escombros, en el vertedero. Las láminas del primer sondeo, fueron secciones verticales sacadas de las muestras Z5V1S1M01 (0.03 m), Z5V1S1M02 (0.08 m) y Z5V1S1M03 (0.12 m). La preparación de Z5V1S1M01 presenta fragmentos provenientes de los residuos como tejidos y restos de huesos (*Foto 3.23* y *Foto 3.24*). La matriz del microconglomerado artificial es compleja, se encuentra teñida de masas pardo-negruzcas y ocre de óxidos de hierro y cementa granos de cuarzo, carbonatos y feldespatos en los que se observan maclas polisintéticas.

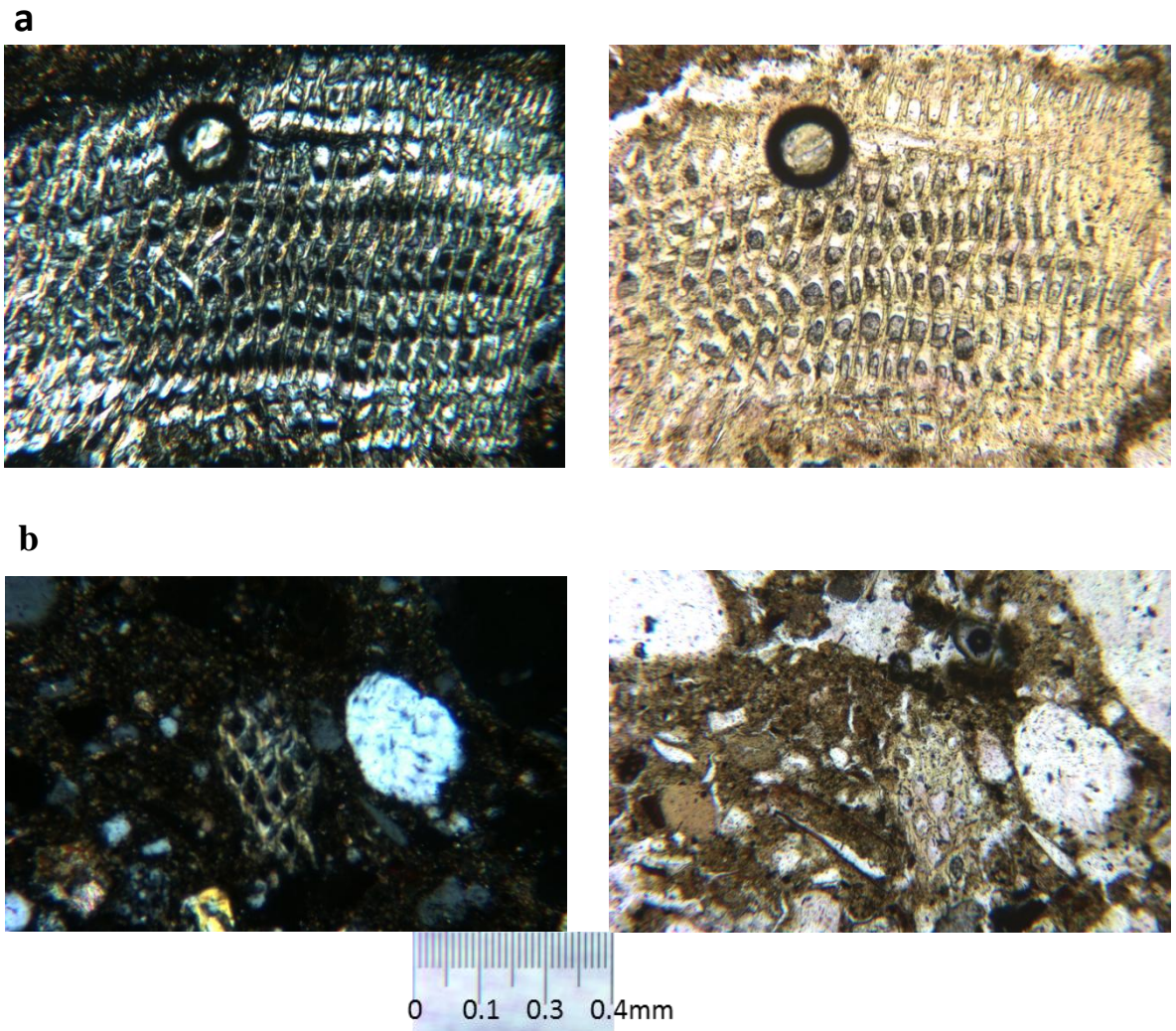


Foto 3.23 Z5VIS1M01. **a)** Texturas celulares de restos orgánicos (XP y PP, x156). **b)** Restos de tejido en microconglomerado con cementaciones de arcilla, óxidos y materia orgánica (XP y PP, x156).

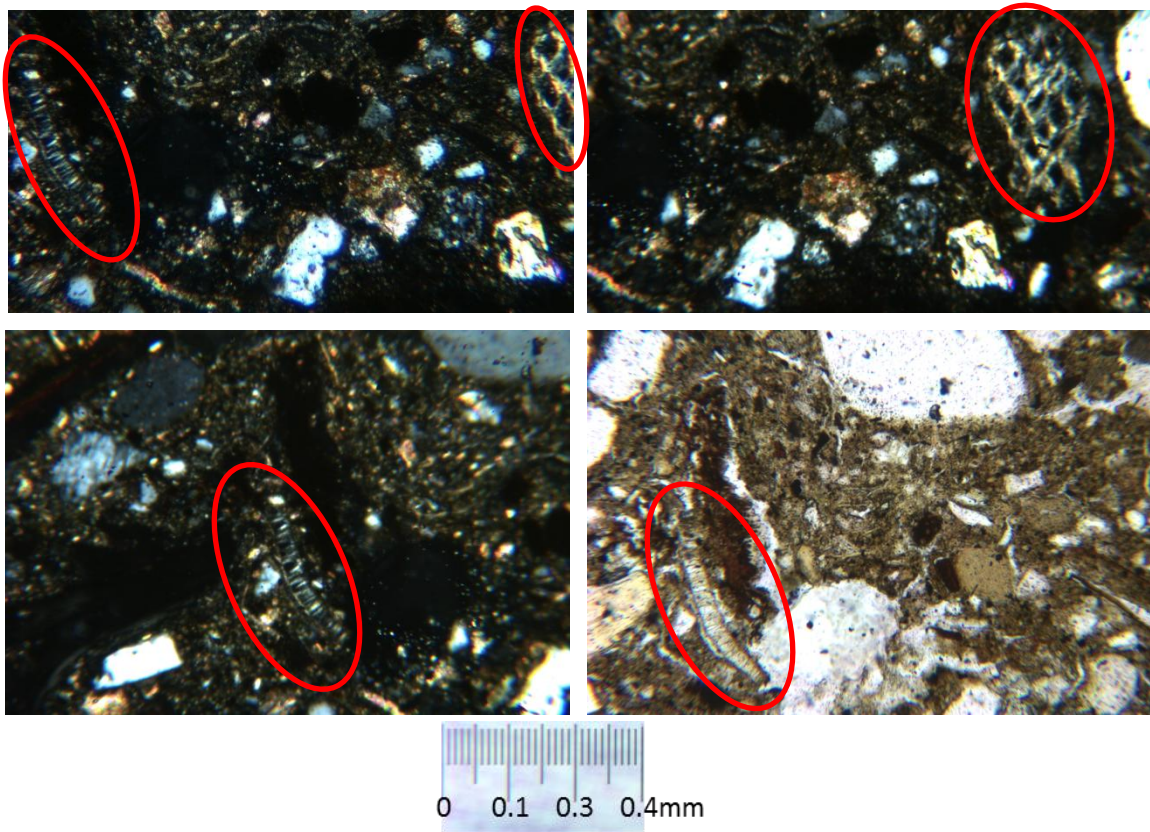
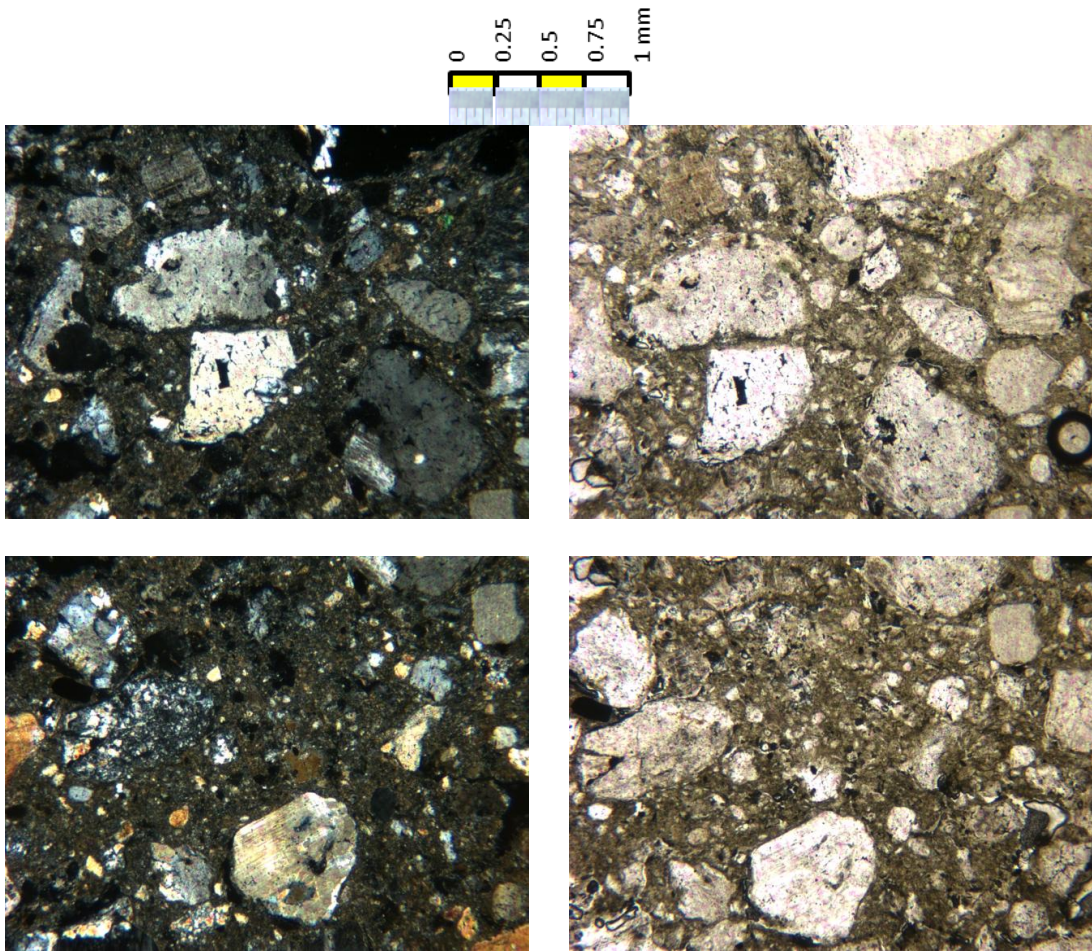


Foto 3.24 Z5V1S1M01. Restos orgánicos en matriz arcillosa con grandes clastos de cuarzo (XP, XP, XP y PP, x156).

Las preparaciones de Z5V1S1M02 y Z5V1S1M03 se corresponden con microfábricas de granitoides alterados en los que los feldespatos se encuentran reemplazados por rellenos de arcilla (Foto 3.25, Foto 3.26 y Foto 3.27).



*Foto 3.25 Z5VISIM02. Fábricas isótropas holocristalinas típicas de rocas plutónicas
Aspecto general (XP-izquierda y PP-derecha, x39).*

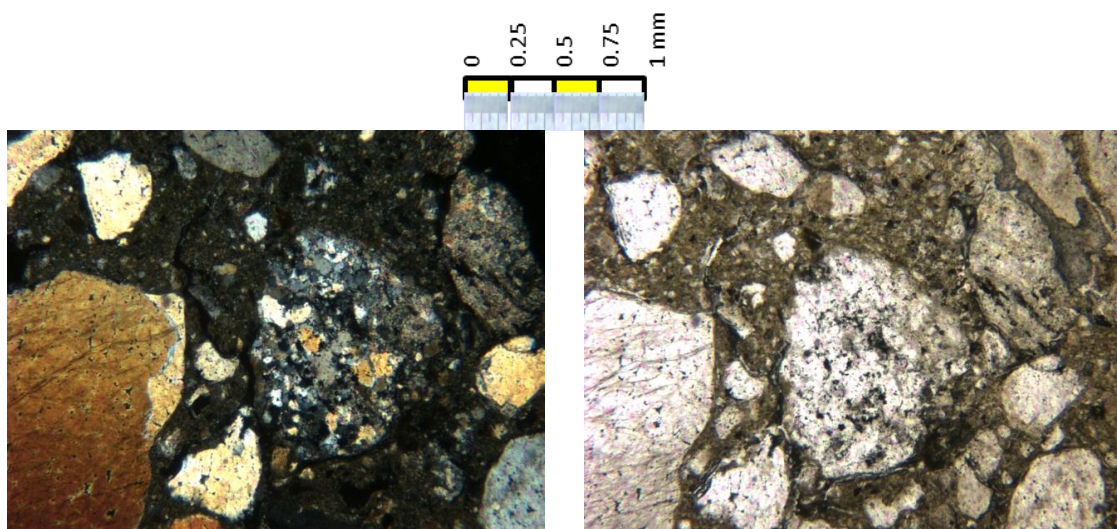


Foto 3.26 Z5VISIM02. Granos minerales con alto grado de alteración (XP y PP, x39).

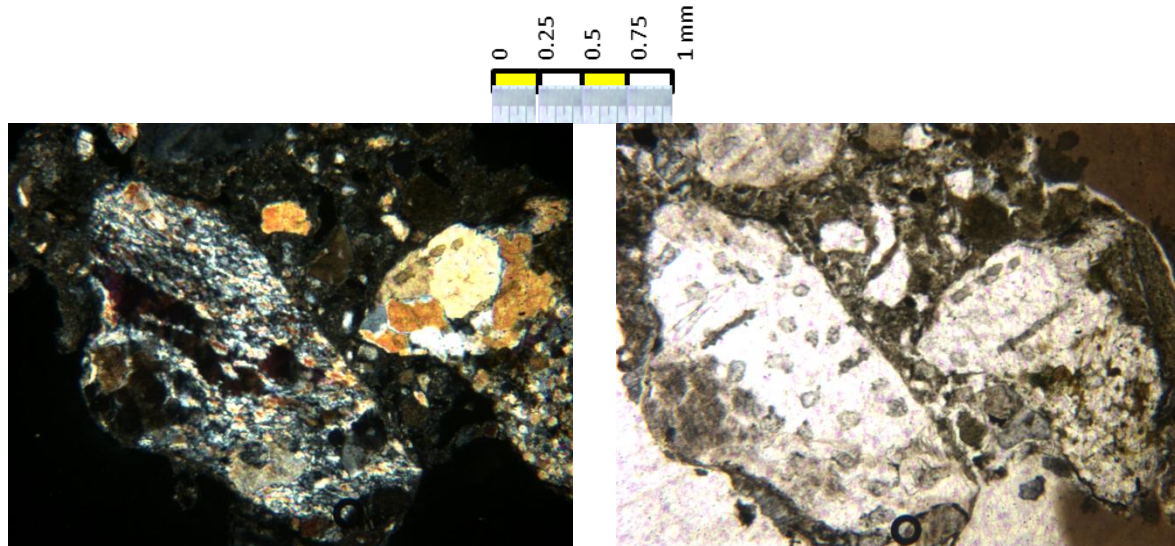


Foto 3.27 Z5V1S1M03. Alteración mineral. Rellenos microcristalinos remplazando fenocristales en la matriz de la roca plutónica (XP y PP, x39).

La muestra estudiada Z5V1S3M02 es la que se encuentra más cerca de la superficie en el sondeo 3. En este caso, aunque se aprecian cristales de cuarzo grandes, la microestructura de los granitoides aparece desdibujada y la microfábrica es asimilable a un microconglomerado muy heterogéneo, característico de los rellenos superficiales ya descritos en algunos de los anteriores vertederos. Este tipo de fábrica facilita la existencia de poros que aparecen teñidos de óxidos y materia orgánica (*Foto 3.28*).

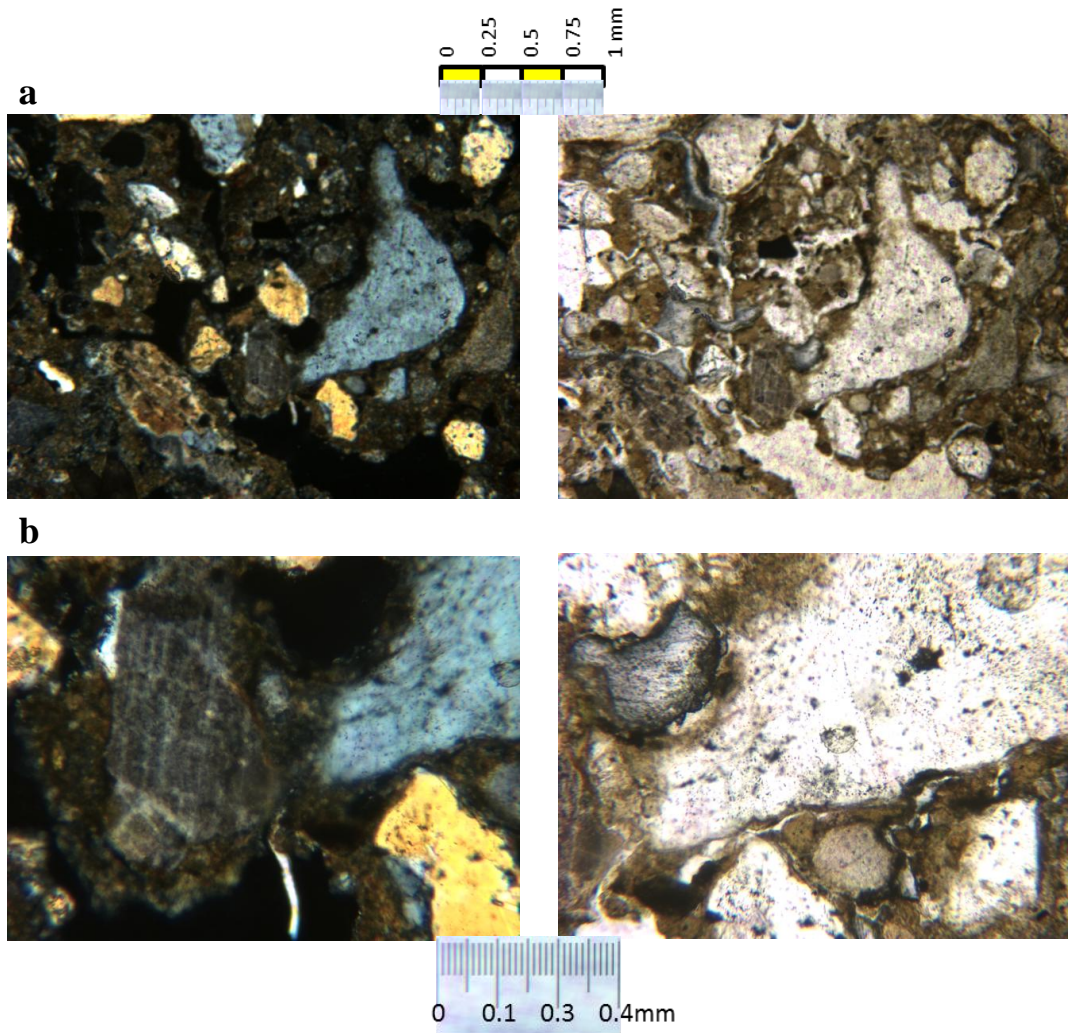


Foto 3.28 Z5VIS3M02. Aspecto general. Cristales de cuarzo angulosos (a) XP y PP, x39, b) XP y PP, x156).

La muestra más profunda, Z5VIS3M05, presenta rasgos de caliza, aunque con abundantes rellenos arcillosos (Foto 3.29).

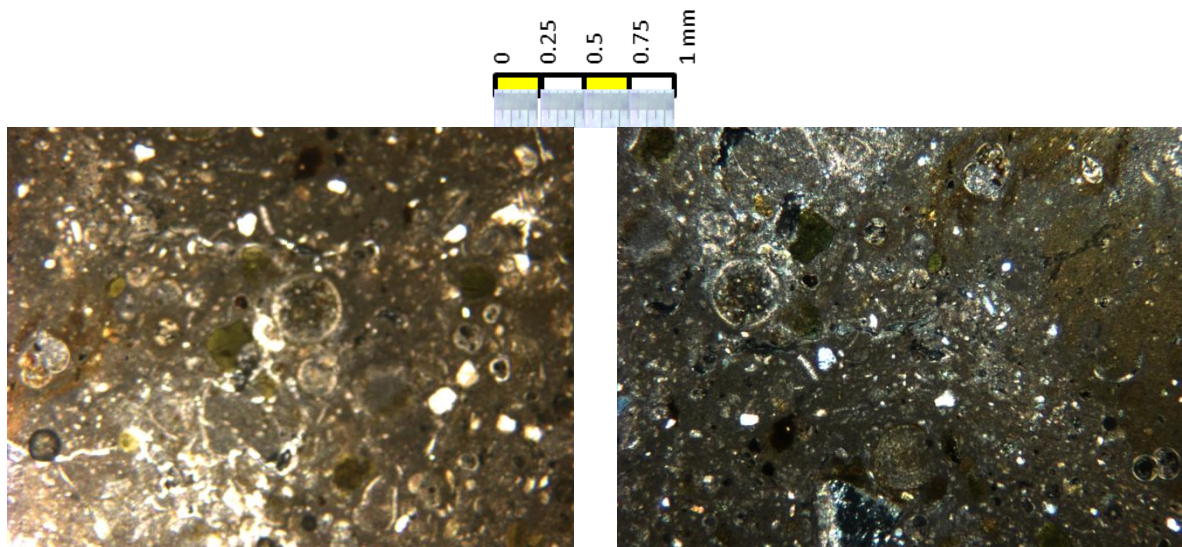


Foto 3.29 Z5VIS3M05. Aspecto general (XP y PP, x39).

Para finalizar este subapartado, se presenta la *Tabla 3.3* donde se comparan los materiales depositados antes de la instalación del vertedero y el sustrato geológico (teniendo en cuenta las observaciones microscópicas que se acaban de exponer y el marco geológico de los vertederos (*Subapartado 2.1.1*)).

Tabla 3.3 Comparativa de la información de los mapas geológicos y el estudio de microscopía óptica

	Geología	Observación de láminas delgadas
Z4V1	Limos, arenas, areniscas, conglomerados, limolitas y arcilla; con cambios laterales de facies y lentojenes de arenas	Relleno artificial → Arcilla carbonatada y cristales de calcita, nódulos de feldespatos, cuarzo, biotita (recubiertos de capas de carbonatos). Las muestras más superficiales son ricas en calcita de neoformación. A 0.14 m domina un conglomerado artificial de caliza, cuarzo y feldespatos. Sustrato natural → A 0.17 m se ve estratificación y presencia de grietas
Z6V1	Arcillas limolíticas, laminados de limos y arenas micáceas muy finas. Hacia el techo, calizas	Gran heterogeneidad en la granulometría de los sedimentos que rellenaron la base sobre la que se instaló el vertedero. Matriz limo-arcillosa, con clastos de cuarzo, feldespatos, biotita y, en menor cantidad, moscovita. Micas dispuestas en distintas orientaciones. Hay grietas de retracción en trama rectangular que acumulan materia orgánica (más materia orgánica en las zonas menos profundas). A 0.06 m, minerales micáceos, cuarzo limo-arenoso, menor proporción de matriz arcillosa.
Z6V2	Arcillas, arenas arcósicas micáceas	A 0.01 m, arcilla con proporciones mínimas de terrígenos cuarzo-feldespáticos. No se observan grietas rectangulares, pero sí procesos de desecación que generan poros alrededor de nódulos de arcilla compactos y se rellenan de materia orgánica.
Z1V1	Limos, arcillas y areniscas	Rellenos artificiales heterogéneos de microconglomerados de cuarzo con matriz ferruginosa y de fragmentos de roca caliza fosilífera. A 0.06 m, microconglomerado artificial (sin microestructuras de retracción, ni poros con cementos autigénicos) de clastos de cuarzo en tamaño arena fina. A 1.25 m, clastos de cuarzo más gruesos. A veces, en zonas porosas entre clastos, hay rellenos recrystalizados de calcita debido a las gravas de rocas carbonatadas del relleno. En ellas, hay restos de valvas fósiles con poros en los que también hay recrystalización de calcita
Z5V1	Granodioritas. Intrusión granítica en materiales metasedimentarios (pizarras y areniscas)	Rellenos heterogéneos de microconglomerado artificial de grava carbonatada. Su matriz cementa granos de cuarzo, feldespatos y carbonatos. A 0.08 y 0.12 m, hay granitoides alterados en los que los feldespatos se reemplazaron por rellenos de arcilla. Presencia de poros teñidos de óxidos y materia orgánica. A más profundidad, hay caliza con abundancia de rellenos arcillosos. La caliza debe ser un acúmulo de escombros.

3.1.4 Densidad del suelo

Los valores de densidad seca en los perfiles de material sobre los que se instalaron los vertederos, en general aumentan con la profundidad, desde valores mínimos de 1.14 g/cm^3 ($\leftrightarrow 1.14 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$) hasta valores máximos de 2.11 g/cm^3 ($\leftrightarrow 2.11 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$). Esto es debido a que el vaso de vertido de los vertederos estudiados eran excavaciones de anteriores canteras de arcilla que, antes de ser rellenados por residuos, se depositaba la fracción de rechazo que no interesaba económicamente a la explotación. Esta fracción de rechazo estaba constituida por materiales de menor calidad y, por tanto, con menores contenidos de arcilla y más proporción de limos, arenas y gravas o bloques de composición heterogénea. Son materiales no consolidados que tienen densidades menores y mayores volúmenes de huecos (*Tabla 1.7*).

La densidad seca media en los cinco vertederos fue de $1.6 \pm 0.25 \text{ g/cm}^3$. El sustrato Z4V1, tiene densidades altas ($1.74 \pm 0.14 \text{ g/cm}^3$), mayores en el sondeo Z4V1S2 que en el de Z4V1S1 (*Fig. 3.2.a*). En las muestras más profundas, los valores tienden a ser constantes.

La densidad de los materiales en Z6V1 y Z6V2 (*Fig. 3.2.b y c*) muestra los valores más bajos (1.56 ± 0.10 y $1.31 \pm 0.13 \text{ g/cm}^3$, respectivamente), a pesar de que soportaban una altura de residuos mayor que en el caso de Z1V1 o Z5V1. La columna de residuos sobre los distintos sustratos no parece influir en la densidad, siendo ésta más variable en el contacto con el residuo y tendiendo a ser mayor con la profundidad. Esto apoya la idea, ya sugerida, de que existe una capa superficial de material removido de carácter heterogéneo y poco consolidada. El aumento de densidad con la profundidad, sin embargo, no se observa en Z6V2: a una profundidad de 30-31 m, desde la parte superior de la capa de residuos, hay una zona con menor densidad. Eso se debe en este caso a un cambio litológico que se caracteriza por la presencia de materiales arenosos poco consolidados.

Los sustratos Z1V1 y Z5V1 muestran densidades altas (1.78 ± 0.24 y $1.67 \pm 0.25 \text{ g/cm}^3$), que son comparables a las del Z4V1 (*Fig. 3.2.d y e*). La diferencia estriba en una mayor variabilidad de los datos en Z1V1 y Z5V1. Mientras que en el sustrato Z4V1 los valores medidos están entre 1.55 y 1.96 g/cm^3 , en Z1V1 varían entre 1.28 y 2.04 g/cm^3 y en Z5V1 entre 1.35 y 2.11 g/cm^3 . Además, Z1V1 muestra densidades constantes (2 g/cm^3) a partir de los 10-11 m. Por otro lado, Z5V1 presenta densidades más bajas en los sondeos que soportaban una mayor altura de residuos (S2 y S3), lo que confirma que la altura de la capa de residuos no afecta a la densidad del terreno natural, pero sí la profundidad a partir de la base de los residuos (en contacto con el terreno).

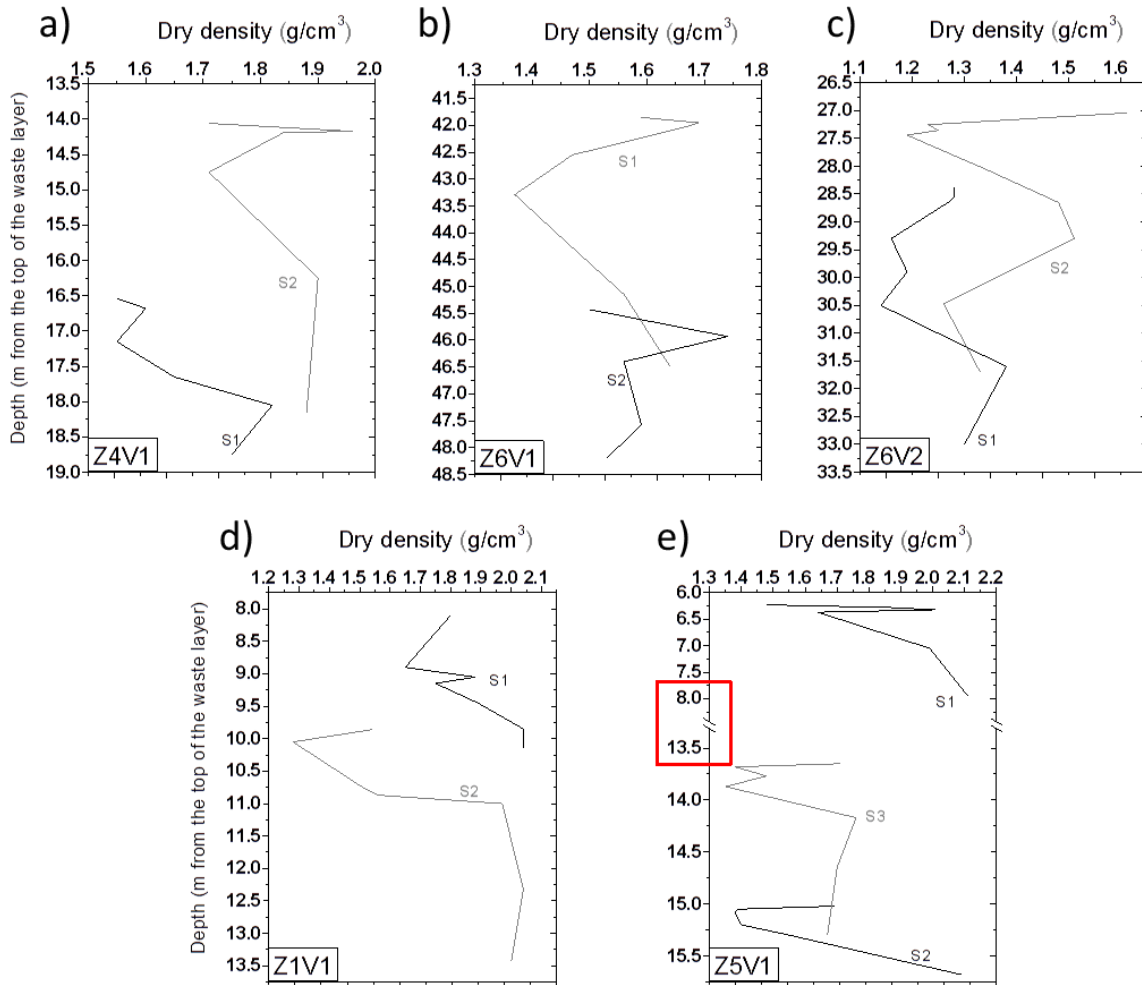


Fig. 3.2 Evolución de la densidad seca (dry density) con la profundidad medida desde la superficie sobre los residuos (depth), según los sondeos de **a)** Z4V1, **b)** Z6V1, **c)** Z6V2, **d)** Z1V1 y **e)** Z5V1. $1 \text{ g/cm}^3 \leftrightarrow 10^3 \text{ kg/m}^3$

3.1.5 Infiltración de lixiviados en casos reales: parámetros físico-químicos y perfiles de contaminación

La infiltración y propagación de los lixiviados a través de un sustrato arcilloso se ha estudiado en la dirección vertical. No se puede descartar la migración lateral de los contaminantes, especialmente en el contacto residuos-arcilla al ser éste el contacto de un material permeable con otro impermeable. No obstante, al estar los lixiviados distribuidos con una relativa homogeneidad en la superficie y predominar la difusión como mecanismo de transporte en arcillas (Straub & Lynch, 1982; Munro *et al.*, 1997; Marzougui & Ben Mammou, 2006), los resultados se presentan como variaciones de parámetros en función de la profundidad (perfiles verticales), describiendo el frente de contaminación.

Para evaluar la capacidad de la barrera natural para *atenuar* la migración de contaminantes, los parámetros analizados (eje doble X) se representan frente a la profundidad (eje Y), asumiendo que los principales gradientes hidráulicos siguen la dirección vertical. Durante este trabajo, se ha considerado que ocurre “*atenuación*” cuando los parámetros analizados:

- Dejan de variar con la profundidad en el sustrato bajo el vertedero y,
- Alcanzan unos niveles bajos comparados con los niveles medidos en la zona de contacto con los residuos (o *niveles iniciales*).

El nivel del parámetro cuando se atenúa es el *nivel de fondo* de ese parámetro y la profundidad (en m) a partir de la que el parámetro es atenuado es la *profundidad de atenuación*. Ambos valores pueden variar de un vertedero a otro.

Todos los datos (resultantes de dos réplicas, excepto los cationes intercambiables, la capacidad de intercambio catiónico y la mineralogía de filosilicatos) se presentan en el *Apéndice IV (Apartados IV.1, IV.2, IV.3, IV.4 y IV.5, para los vertederos Z4V1, Z6V1, Z6V2, Z1V1 y Z5V1, respectivamente)*.

Antes de describir la evolución de los frentes es necesario conocer la variación de las propiedades mineralógicas y fisicoquímicas de los perfiles con el objeto de detectar las heterogeneidades y poder explicar puntualmente cómo afecta a la atenuación natural del frente de contaminación. En consecuencia, el apartado siguiente refleja las variaciones de detalle en estos parámetros, algunos previamente tratados de forma general en el *Subapartado 3.1.2*. Al igual que en los capítulos anteriores, se expondrán los vertederos siguiendo el orden cronológico Z4V1, Z6V1, Z6V2, Z1V1 y Z5V1.

A) Porcentaje de filosilicatos, superficie específica y CIC del suelo, por vertederos

Estos tres parámetros están positivamente relacionados y se han analizado porque cuanto mayor es su magnitud, mayor es el potencial del material para retardar y, por lo tanto, atenuar el frente de contaminación (*Subapartado 1.2.4*).

A.1. Z4V1

Los valores medios de filosilicatos, superficie específica y CIC del sustrato Z4V1 son $47 \pm 17\%$, $20.5 \pm 9.8 \text{ m}^2/\text{g}$ y $16.7 \pm 6.9 \text{ cmol}(+)/\text{kg}$, respectivamente. El sondeo Z4V1S1 muestra un aumento de estos parámetros con la profundidad, mientras que en Z4V1S2 aumentan hasta los 0.75 m, a partir de donde comienzan a disminuir. En el caso del sondeo Z4V1S3, el contenido en filosilicatos, la superficie específica y la CIC disminuyen hasta los 0.63 m, luego aumentan hasta los 1.45 m y desde ese punto en adelante se estabilizan (*Fig. 3.3*).

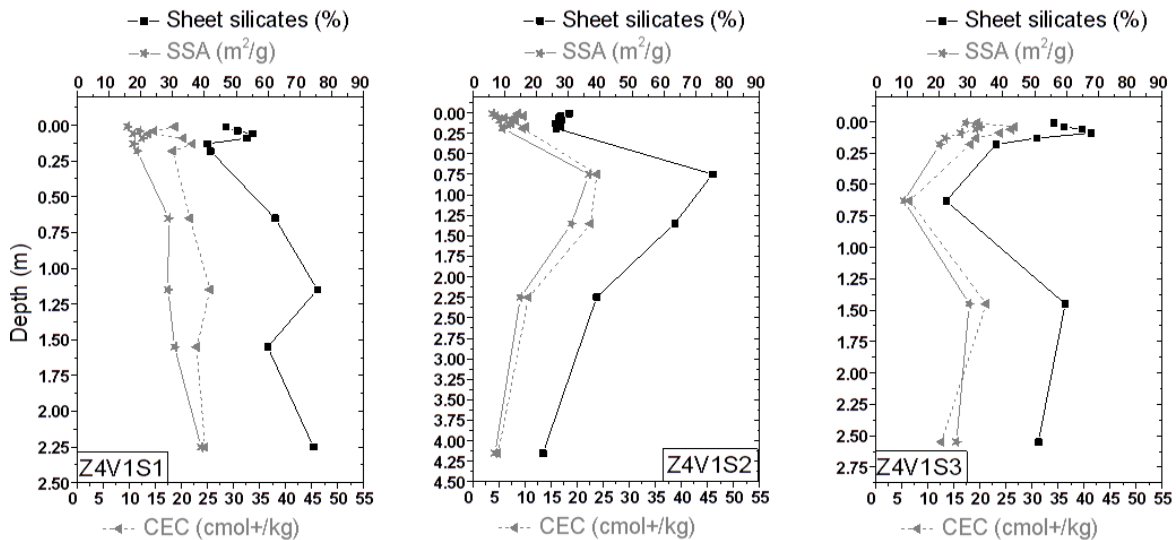


Fig. 3.3 Perfiles de filosilicatos (sheet silicates), superficie específica (SSA) y CIC (CEC) con la profundidad (depth) de Z4V1.

A.2. Z6V1

Los valores medios de filosilicatos, superficie específica y CIC de las muestras de Z6V1 son $48 \pm 18\%$, $36.4 \pm 19.8 \text{ m}^2/\text{g}$ y $9.2 \pm 3.7 \text{ cmol}(+)/\text{kg}$, respectivamente. En este caso, a pesar de tener un contenido en filosilicatos y, especialmente, una superficie específica superiores que en el vertedero anterior, la capacidad de intercambio catiónico es menor. Son las muestras (junto con las de Z1V1) con los valores de CIC más centrados cerca de la media; i.e., menos diferentes entre sí. El sondeo Z6V1S1 muestra valores altos de estos parámetros en los primeros 0.11 m que, a continuación, disminuyen rápidamente. Asimismo, a los 3.55 m se observa un máximo en las tres variables. En el caso del sondeo Z6V1S2, los valores aumentan hasta 1.15 m y luego decrecen a un ritmo más rápido, hasta que se estabilizan a partir de 2.32 m (Fig. 3.4).

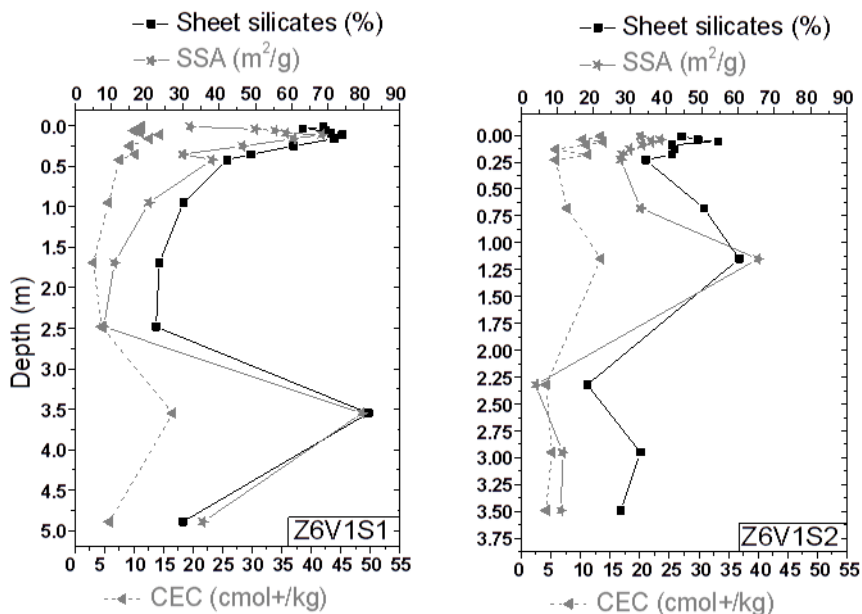


Fig. 3.4 Perfiles de filosilicatos (sheet silicates), superficie específica (SSA) y CIC (CEC) con la profundidad (depth) de Z6V1.

A.3. Z6V2

Los valores medios de filosilicatos, superficie específica y CIC de las muestras de Z6V2 son los más altos de las cinco localizaciones ($75 \pm 25\%$, $65.7 \pm 30.7 \text{ m}^2/\text{g}$ y $25.1 \pm 15.7 \text{ cmol}(+)/\text{kg}$, respectivamente). No obstante, el porcentaje de filosilicatos y la superficie específica de las muestras de este vertedero presentan la mayor variación a lo largo de sus perfiles, comparado con el resto de vertederos. Así, la diferencia entre los valores mínimos y máximos medidos en Z6V2 es mayor que en los otros sustratos. El sondeo Z6V2S1 muestra valores altos de estos parámetros a lo largo de todo el perfil, excepto a la profundidad de 3.3 m. En ese punto, la superficie específica disminuye su valor a la mitad, recuperándose en las muestras inferiores. Asimismo, la CIC sufre un ligero descenso a partir de los 1.6 m. Estos altos valores registrados en el sondeo Z6V2S1, sólo se observan en el sondeo Z6V2S2 hasta los 1.7 m. Por debajo de 1.7 m, disminuyen en más de un 60%, permaneciendo constantes a mayores profundidades. Cabe destacar, finalmente, que en los primeros 0.05 m de ambos sondeos, los valores de estos parámetros fueron mínimos, debido a posibles mezclas con otros materiales de naturaleza menos arcillosa (Fig. 3.5).

El perfil Z6V2S2 muestra valores máximos en el contenido en filosilicatos entre 0.05 y 1.25 m aproximadamente, disminuyendo bruscamente a partir de aquí con la profundidad. Es justo en este tramo donde se detectó una disminución anómala de la densidad seca, lo que confirma, en este caso, que se debe a un cambio en la litología o tipo de material. Por otra parte, el sondeo S1 de este mismo vertedero muestra, en general, valores bajos para la densidad seca comparados con otros suelos arcillosos (Z4V1 o Z6V1), lo que implica también un bajo grado de consolidación.

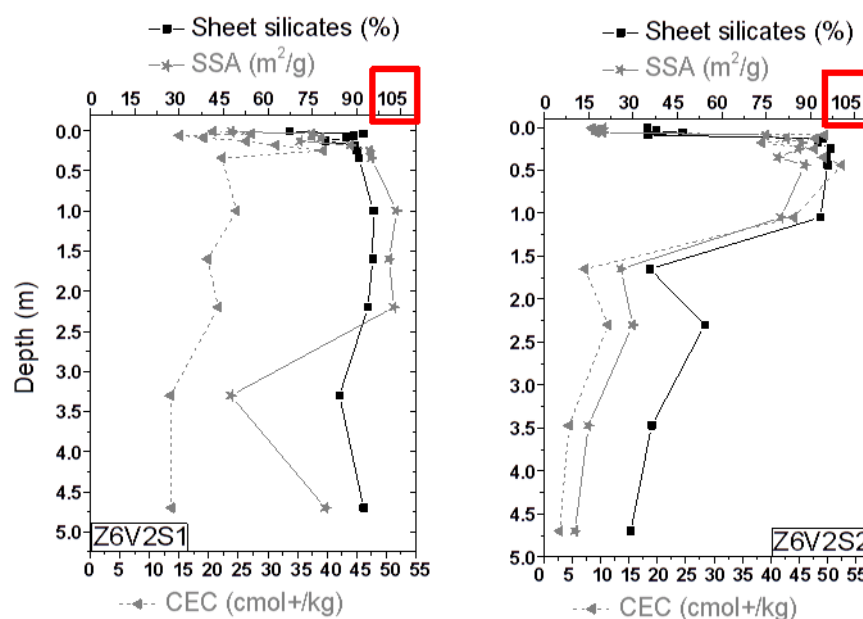


Fig. 3.5 Perfiles de filosilicatos (sheet silicates), superficie específica (SSA) y CIC (CEC) con la profundidad (depth) de Z6V2.

A.4. Z1V1

Los valores medios de filosilicatos, superficie específica y CIC de las muestras de Z1V1 resultaron los más bajos de los sustratos estudiados ($32 \pm 12\%$, $10.3 \pm 4.8 \text{ m}^2/\text{g}$ y $7.1 \pm 3.3 \text{ cmol}(+)/\text{kg}$, respectivamente). Son las muestras del vertedero que menos variación mostraron en estos tres parámetros con la profundidad (igualado con el Z5V1 en el caso de la proporción de filosilicatos y seguido con muy poca diferencia de Z6V1 en el caso de la CIC). Solamente el sondeo Z1V1S1 mostró una zona entre 1.50 y 1.85 m en la que el contenido en filosilicatos y el resto de las propiedades son equiparables a los vistos en los anteriores sustratos. El sondeo Z1V1S2, presenta valores similares al Z1V1S1 hasta los 1.2 m. A partir de ese punto, la CIC, la proporción de filosilicatos y la superficie específica caen a valores mínimos de $0.6 \text{ cmol}(+)/\text{kg}$, 9% y $2.1 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente, haciéndose constantes con la profundidad (Fig. 3.6). Esto coincide con un incremento importante en la proporción de cuarzo (Tabla VI.4.6, Apéndice IV), así como del aumento de densidad y por tanto del grado de consolidación. Las muestras más profundas en este vertedero presentan microestructuras granosoportadas (Subapartado 3.1.3.D) consistentes con las densidades secas que se han medido en la base del vertedero.

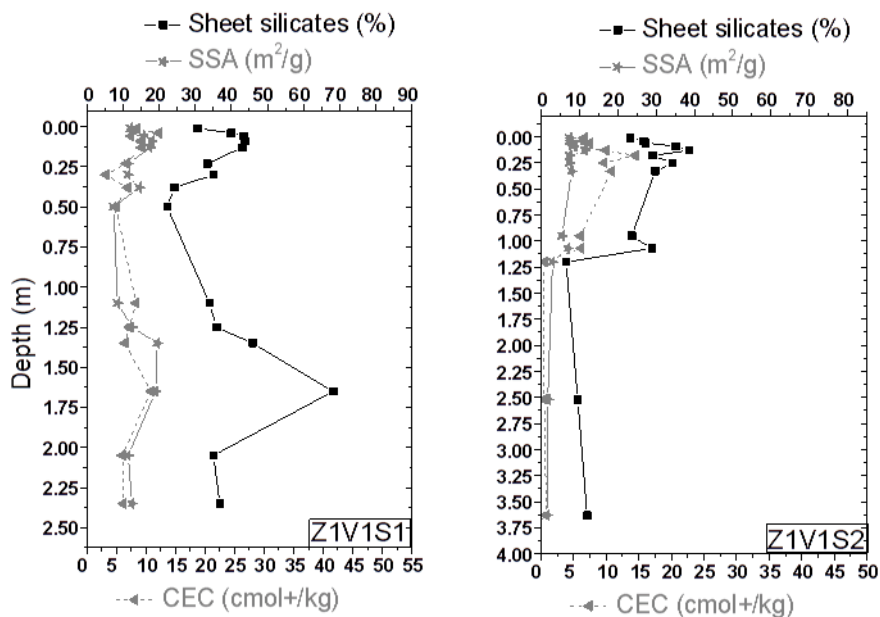


Fig. 3.6 Perfiles de filosilicatos (*sheet silicates*), superficie específica (*SSA*) y CIC (*CEC*) con la profundidad (*depth*) de Z1V1.

A.5. Z5V1

Los valores medios de filosilicatos, superficie específica y CIC del sustrato Z5V1 fueron $39 \pm 12\%$, $13.9 \pm 9.6 \text{ m}^2/\text{g}$ y $22.7 \pm 22.8 \text{ cmol}(+)/\text{kg}$, respectivamente. Los filosilicatos se encuentran en proporciones similares al caso anterior, pero la CIC es sensiblemente mayor en consonancia con la presencia de filosilicatos del grupo de las esmectitas en lugar de la caolinita predominante en el sustrato Z1V1 (Tabla 3.2). Lógicamente estos valores no superan los valores de los sustratos de Z4V1, Z6V1 y Z6V2, más ricos en arcilla. Las muestras de Z5V1 exhiben, por un lado, los valores de filosilicatos más homogéneos, junto con el anterior

vertedero Z1V1, y, por el contrario, los valores de CIC son los más dispersos de los cinco casos estudiados. En general, los tres sondeos mostraron una ligera disminución con la profundidad de los tres parámetros, más apreciable en Z5V1S2. El sondeo Z5V1S1 tiene los valores más bajos de CIC y de superficie específica, entre los tres sondeos de este vertedero. El sondeo Z5V1S2 muestra los valores intermedios y el sondeo Z5V1S3 tiene los valores más altos de CIC y una gran variabilidad en la superficie específica que incluye desde los valores mínimos hasta los máximos (*Fig. 3.7*). Esta variación se puede asociar a la existencia de muestras con una importante riqueza en esmectita, específicamente en los primeros 0.25 m del perfil.

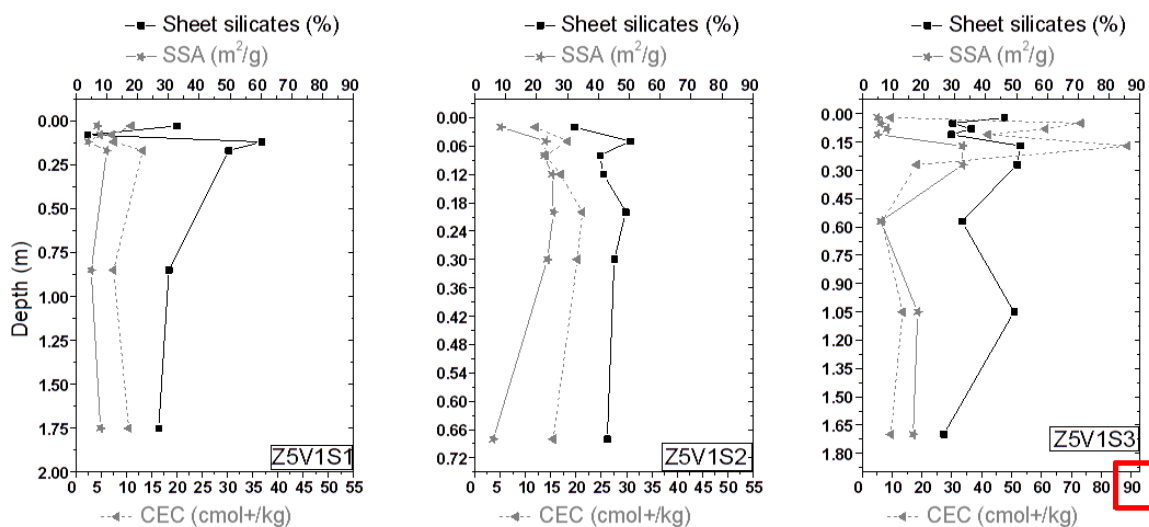


Fig. 3.7 Perfiles de filosilicatos (*sheet silicates*), superficie específica (*SSA*) y CIC (*CEC*) con la profundidad (*depth*) de Z5V1.

B) pH y Eh de extractos acuosos y humedad del suelo, por vertederos

El pH de los extractos acuosos de los sustratos bajo vertederos no presenta gran variación entre los cinco vertederos analizados (*Fig. 3.8*, *Fig. 3.9*, *Fig. 3.10*, *Fig. 3.11*, *Fig. 3.12*) estando los valores más frecuentes entre 8.3 y 8.9 con una desviación típica entre ± 0.1 y ± 0.4 . Así, los sustratos arcillosos estudiados acondicionan el suelo a pHs relativamente básicos.

El único vertedero que se aleja de esta norma es el Z1V1, con pH entre 4.4 y 9 (*Fig. 3.11*). En dicho vertedero, los extractos del sondeo Z1V1S1 son más ácidos que los de Z1V1S2, lo que ha dado lugar a que el pH medio global de Z1V1 sea 5.9 ± 1.2 . El pH varía ligeramente con la profundidad. La tendencia en los extractos de Z4V1, Z6V2 y Z1V1 es el aumento a profundidades mayores (*Fig. 3.8*, *Fig. 3.10* y *Fig. 3.11*). Por ejemplo, en el caso de Z4V1S2 este aumento es de pH 8.5 a 9.7. Por el contrario, las muestras de los sondeos de Z6V1 ($\text{pH} \approx 8.9 \pm 0.1$) mostraron pHs más altos en la zona menos profunda (la del contacto con los residuos).

El potencial de óxido-reducción (o potencial rédox, Eh) se ha analizado para tener una indicación del carácter oxidante o reductor del medio a un pH determinado. Concretamente, el Eh mide el potencial eléctrico que tiene un medio para transferir electrones de compuestos

3. RESULTADOS

reducidos a compuestos oxidados (reacción de oxidación). Medios con un alto Eh, tienen gran capacidad para oxidar y están bien oxigenados (pues el O₂ es el agente oxidante más fuerte y abundante en la naturaleza). Siempre que hay una reacción de oxidación, se da la reacción opuesta (de reducción), por eso es más correcto hablar de semireacción de reducción y semireacción de oxidación (o reacción REDOX). Ambas semirreacciones oxidan y reducen sustancias distintas dependiendo del Eh (Fig. 1.8).

Los extractos de los cinco sustratos mostraron potenciales positivos. El Eh medio en el sustrato Z4V1 fue 155.9 ± 53.5 mV. En general, este parámetro adoptó forma de campana con la profundidad, ya que los valores mayores se encontraron a profundidades intermedias. El Eh del sondeo Z4V1S1 mostró poca variabilidad a lo largo de todo el perfil, mientras que los valores medidos entre 0.75 y 1.75 m en Z4V1S2 fueron más altos que el resto de datos del mismo sondeo. En el Z4V1S3, los datos medidos de Eh fueron, en conjunto los más altos de los tres sondeos de Z4V1 (Fig. 3.8). Este sondeo apenas tiene rasgos externos que indiquen la penetración de lixiviados (olor, manchas oscuras) y tiene el aspecto de roca arcillosa rojiza, reconocible, por otra parte, en las zonas más profundas de los otros perfiles.

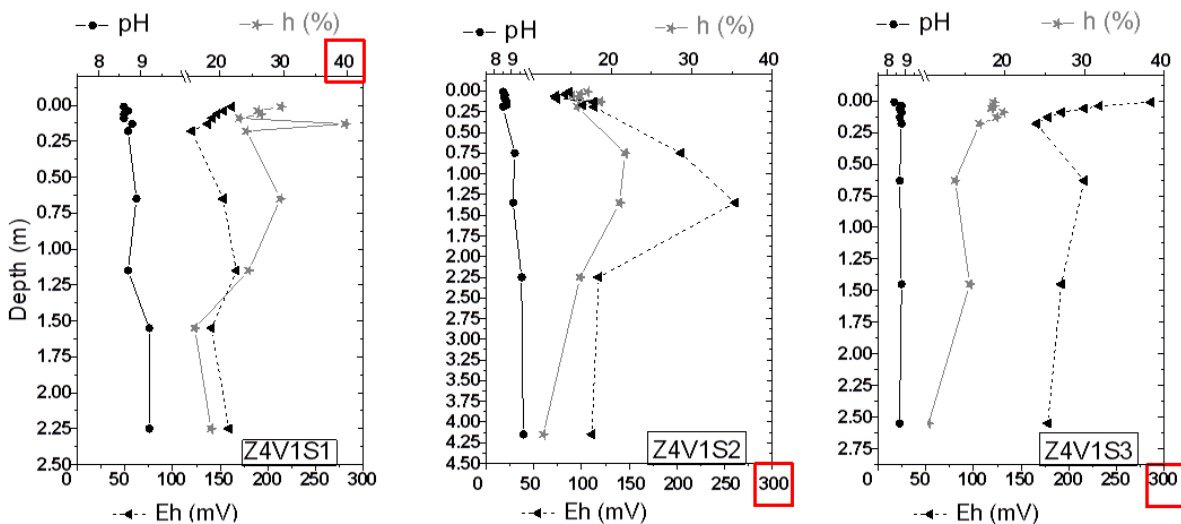


Fig. 3.8 Perfiles de pH, humedad (h) y Eh con la profundidad (depth) de Z4V1.

Los extractos de Z6V1 tuvieron un Eh medio de 149.0 ± 19.4 mV. Fueron los valores de Eh con menor variación, semejante (aunque algo inferior) a la variabilidad del Eh en las muestras de Z6V2. En el sondeo Z6V1S1, el Eh aumentó desde el contacto con los residuos hasta los 0.95 m. Entre los 0.95 m y 2.48 m, disminuyó y, a partir de esa profundidad, evolucionó de forma constante en torno a 150 mV. Sin embargo, en el sondeo Z6V1S2, el Eh aumentó con la profundidad desde 126 mV hasta 179 mV (Fig. 3.9).

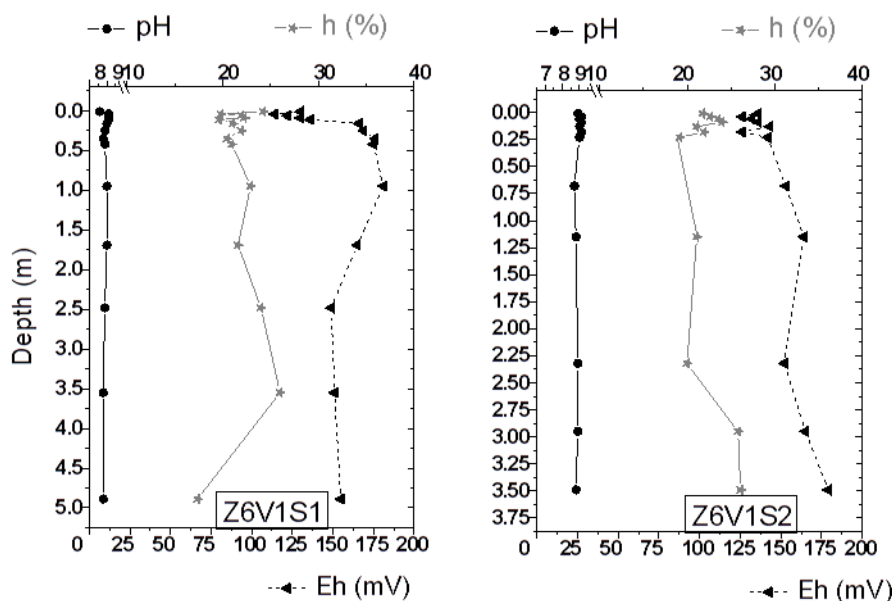


Fig. 3.9 Perfiles de pH, humedad (h) y Eh con la profundidad ($depth$) de Z6V1.

El Eh medio de las mediciones en los extractos acuosos de Z6V2 fue 157.3 ± 18.9 mV. En este sustrato, el Eh aumentó con la profundidad hasta el primer metro. A partir de ahí, la variación ha sido pequeña, con Eh en torno a 170 mV en el sondeo Z6V2S1 y a 150 mV en el sondeo Z6V2S2 (Fig. 3.10).

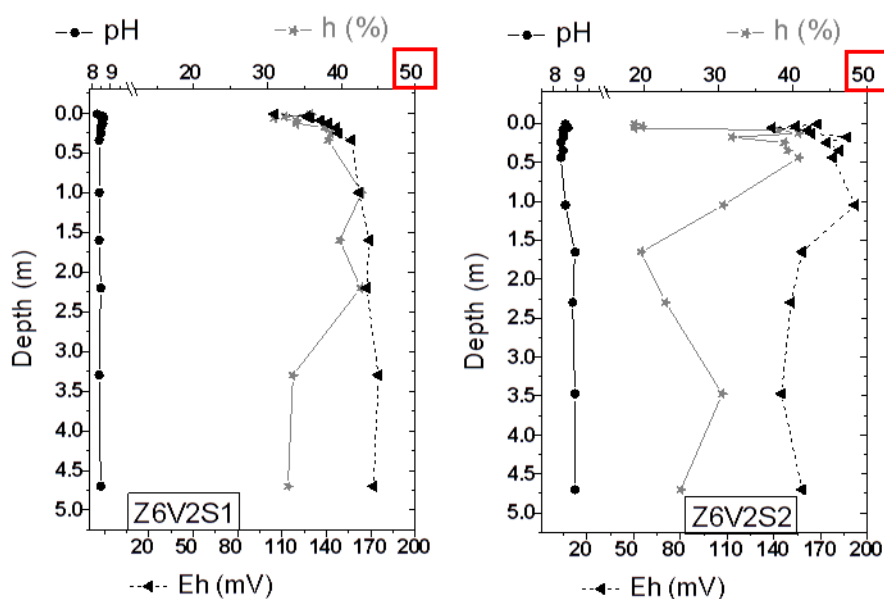


Fig. 3.10 Perfiles de pH, humedad (h) y Eh con la profundidad ($depth$) de Z6V2.

El Eh más oxidante es el del sustrato de Z1V1, con una media de 222.6 ± 60.2 mV. También es el Eh con las medidas más dispersas y diferentes, seguido de cerca por el Eh de Z4V1. El sondeo Z1V1S1 muestra dos zonas con distintos estados de oxidación: entre 0 y 1.25 m posee un Eh en torno a 240 mV, mientras que entre 1.25 m y el final del sondeo, el Eh medido está próximo a 320 mV. El sondeo Z1V1S2, muestra menores Eh y una distribución decreciente desde 220 mV en la zona más superficial, hasta 110 mV en la zona más profunda (Fig. 3.11).

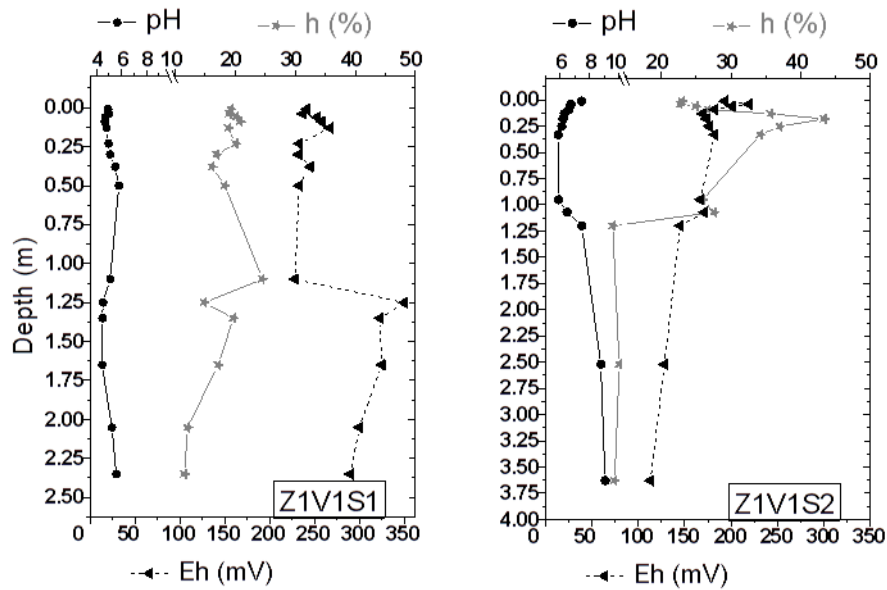


Fig. 3.11 Perfiles de pH, humedad (h) y Eh con la profundidad ($depth$) de Z1V1.

Por último, los extractos de Z5V1 muestran los menores Eh (128.1 ± 27.6 mV) y una tendencia a aumentar hacia muestras más profundas. Así, los Eh iniciales próximos a 110 mV en los tres sondeos, aumentan hasta 215 mV en Z5V1S1, hasta 140 mV en Z5V1S2 y hasta 180 mV en Z5V1S3 (Fig. 3.12).

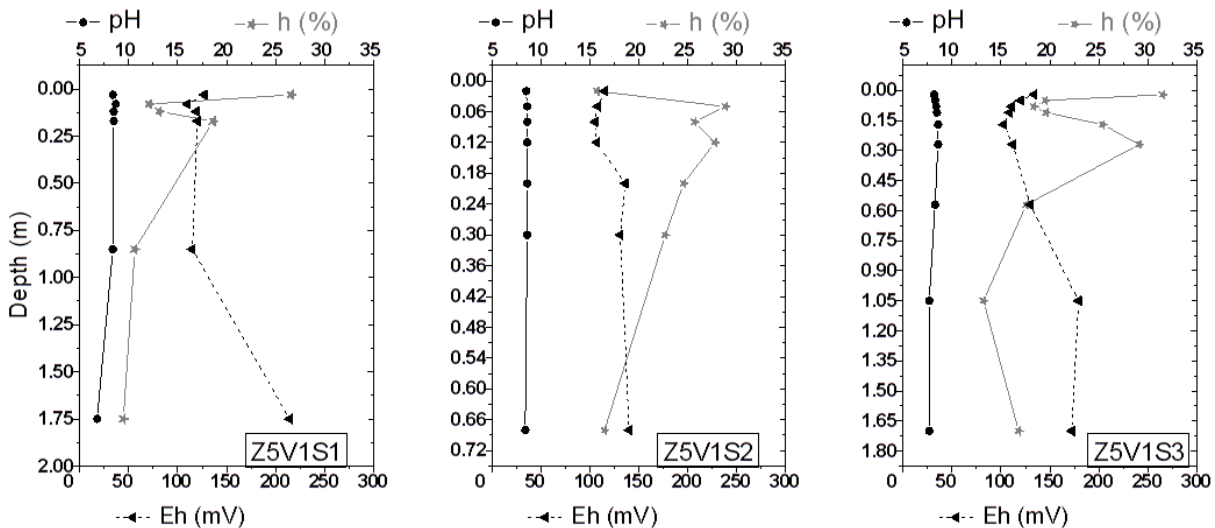


Fig. 3.12 Perfiles de pH, humedad (h) y Eh con la profundidad ($depth$) de Z5V1.

Debido a la etapa predominante en los vertederos (metanogénesis), los residuos se descomponen en un medio cada vez más reductor. Los valores de Eh por debajo de los que el sistema se hace reductor (capacidad para que compuestos oxidados capturen electrones de compuestos reducidos, semireacción de reducción) varían con el pH (ecuación de Nerst), siendo más altos a pH más bajos (por cada unidad que baja el pH de un suelo, el potencial redox a partir del cual se hace reductor aumenta entre 55 y 65 mV). Los extractos de los vertederos Z4V1, Z6V1, Z6V2 y Z5V1 presentan valores medios de Eh parecidos (entre 128

y 157 mV), teniendo pHs similares. Los extractos de Z1V1 presentan los mayores potenciales rédox (entre 113 y 350 mV, con un potencial medio de 223 mV), pero al tener pHs más bajos, las condiciones rédox se equiparan con la de los vertederos anteriores ya que los valores de Eh a los que el medio se hace igualmente reductor deben ser más altos. Las medidas de Eh dentro de cada vertedero variaron en torno a ± 25 , excepto en Z4V1 y Z1V1 que mostraron una desviación típica de ± 53 y ± 60 , respectivamente. A estos dos vertederos pertenecen el Eh mínimo (Z4V1, 73 mV) y máximo (Z1V1, 223 mV) medidos.

El Eh determina la especie química predominante de muchos compuestos inorgánicos y, por tanto, su disponibilidad y movilidad (e.g., el hierro y el manganeso en estado oxidado son insolubles, sólidos (s) , pero en su estado reducido son solubles). Los valores medidos de Eh, se han pasado a pe ($pe = -\log [e^-] = Eh/0.059$, a 25 °C y 1 atm) para ver el estado en el que se encuentran los compuestos de N, S e Fe. La Fig. 3.13 indica que el N está reducido a N_2 , el S se encuentra disuelto en forma de SO_4^{2-} y el Fe precipitado en $Fe(OH)_3$, excepto en el caso del vertedero Z1V1, que predominaría en forma soluble como Fe^{2+} . Además, en las muestras, se han medido altas concentraciones de NH_4^+ , el cual no pasa fácilmente a gas N_2 a menos que existan procesos catalíticos activados por microorganismos (vandeGraaf *et al.*, 1997). En consecuencia, los sustratos de los vertederos se encuentran en zonas intermedias de la secuencia rédox $NO_3^- \rightarrow MnO_4^- \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow SO_4^{2-}$ y han acumulado especies reducidas de nitrógeno (N_2 , NH_4^+) y consumido las correspondientes formas oxidadas (NO_2^- , NO_3^-), mientras que las especies oxidadas de hierro y azufre ($Fe(OH)_3$, SO_4^{2-}) todavía no se han reducido (Fe^{2+} , S^{2-}). Esto contrasta con el carácter metanogénico de los lixiviados y confirma la capacidad de regulación rédox producida en los sustratos. De acuerdo con la Fig. 3.13, el equilibrio rédox que predominaría en esta regulación vendría impuesto por el equilibrio entre los hidróxidos de hierro (III) y la especie soluble reducida (Fe^{2+}).

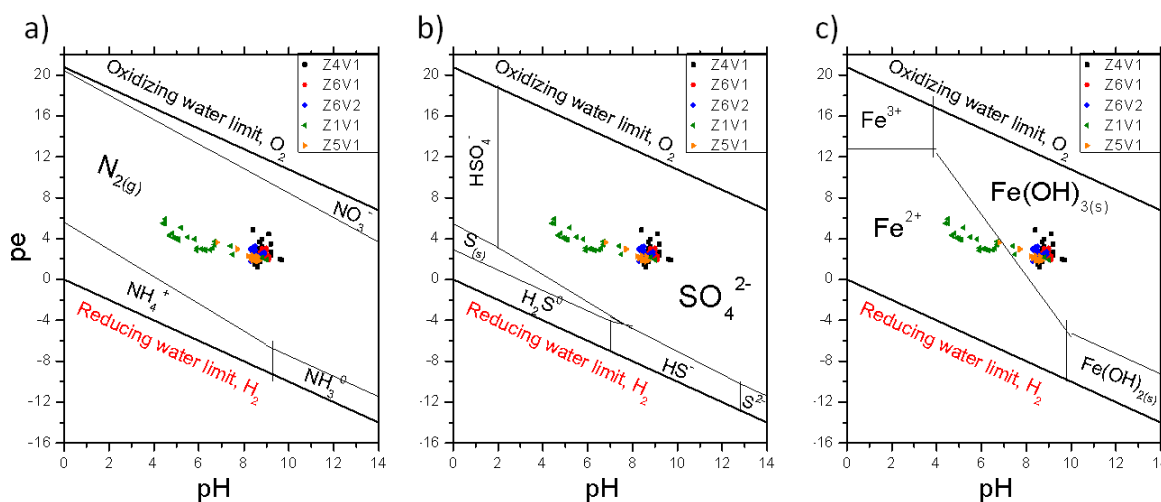


Fig. 3.13 Representación de los datos de los vertederos en diagramas pe - pH (25 °C y 1 atm): **a)** sistema N - O_2 - H_2O , **b)** sistema S - O_2 - H_2O y **c)** sistema Fe - O_2 - H_2O . Límites superior e inferior de estabilidad del agua (oxidizing and reducing water limits).

Para poder ver, de forma más clara y precisa, la relación de Eh y pH en las muestras bajo vertederos, se han representado Eh vs. pH en las *Fig. 3.14* y *Fig. 3.15*. Los vertederos Z6V2 y Z5V1 tienen valores de pH similares, pero difieren en el Eh, siendo el sustrato de Z6V2 más oxidante (*Fig. 3.14*). Los datos de Eh de los extractos de Z6V1 y Z6V2 son similares, pero al ser inferior el pH de Z6V2, éste sustrato es más reductor que el de Z6V1. Por tanto el vertedero Z6V1 es más oxidante que el Z6V2 y éste que el Z5V1. Esto coincide con la mayor concentración de SO_4^{2-} en el lixiviado de Z6V1L, (*Tabla 3.1*) lo que indica un ambiente menos reductor (y una fase metanogénica menos avanzada) que los anteriores en los que ya se ha reducido la gran parte del SO_4^{2-} (aportado por los lixiviados), a sulfuros.

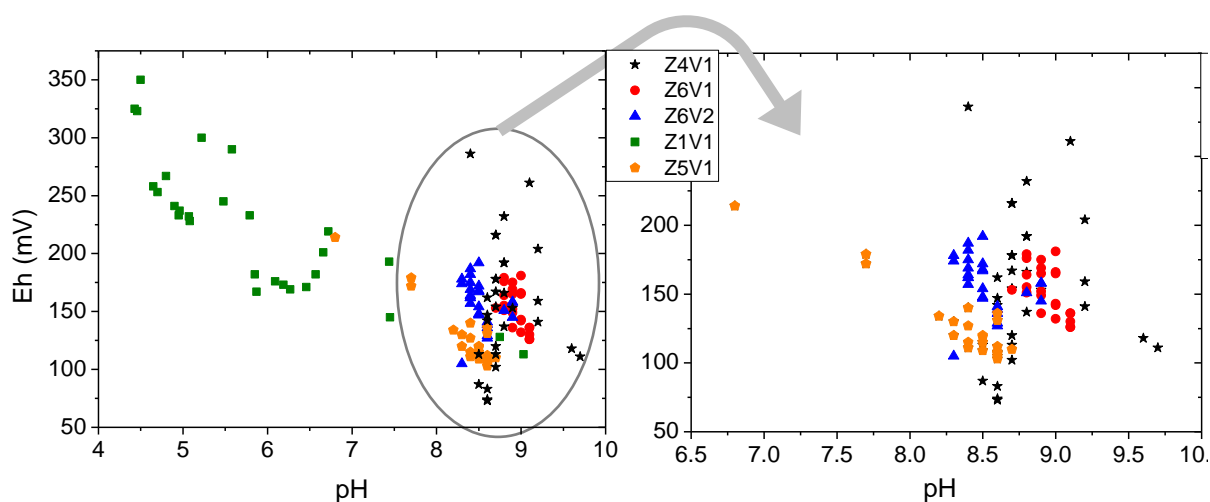


Fig. 3.14. Representación de Eh vs. pH de extractos acuosos de los sustratos bajo los vertederos.

La variabilidad en las muestras de Z4V1 y Z1V1 dificulta comparar sus condiciones redox con las del resto de sustratos. Las muestras del primer y segundo sondeo Z4V1S1 y S2 aumentan el pH manteniendo el Eh con la profundidad (*Fig. 3.15.a*), lo que significa que pierden capacidad reductora a mayores profundidades. Este cambio de zona redox: de más reductor (más próximo al contacto con los residuos) a menos reductor (más alejado) puede ser indicador del efecto del frente reductor del lixiviado. En el sondeo Z4V1S3, se corrobora el mínimo impacto de contaminación por lixiviados, pues las muestras tienen potenciales más oxidantes. En cuanto a los sustratos Z1V1 y Z5V1 se observa la correlación lineal negativa entre Eh y pH (*Fig. 3.15.b* y *c*), lo que, a diferencia del sustrato Z4V1, podría corresponderse con una capacidad reductora estable con la profundidad en las muestras tomadas. En el caso de Z1V1, el primer sondeo tiene valores mayores de pH y menores de Eh que el Z1V1S2. En éste segundo sondeo, las muestras más profundas son nuevamente menos reductoras que las más superficiales (*Fig. 3.15.b*). En el caso de Z5V1, no se aprecian diferencias significativas en la capacidad redox y, de nuevo, se distingue una cierta disminución en la capacidad reductora de las muestras más profundas (*Fig. 3.15.c*).

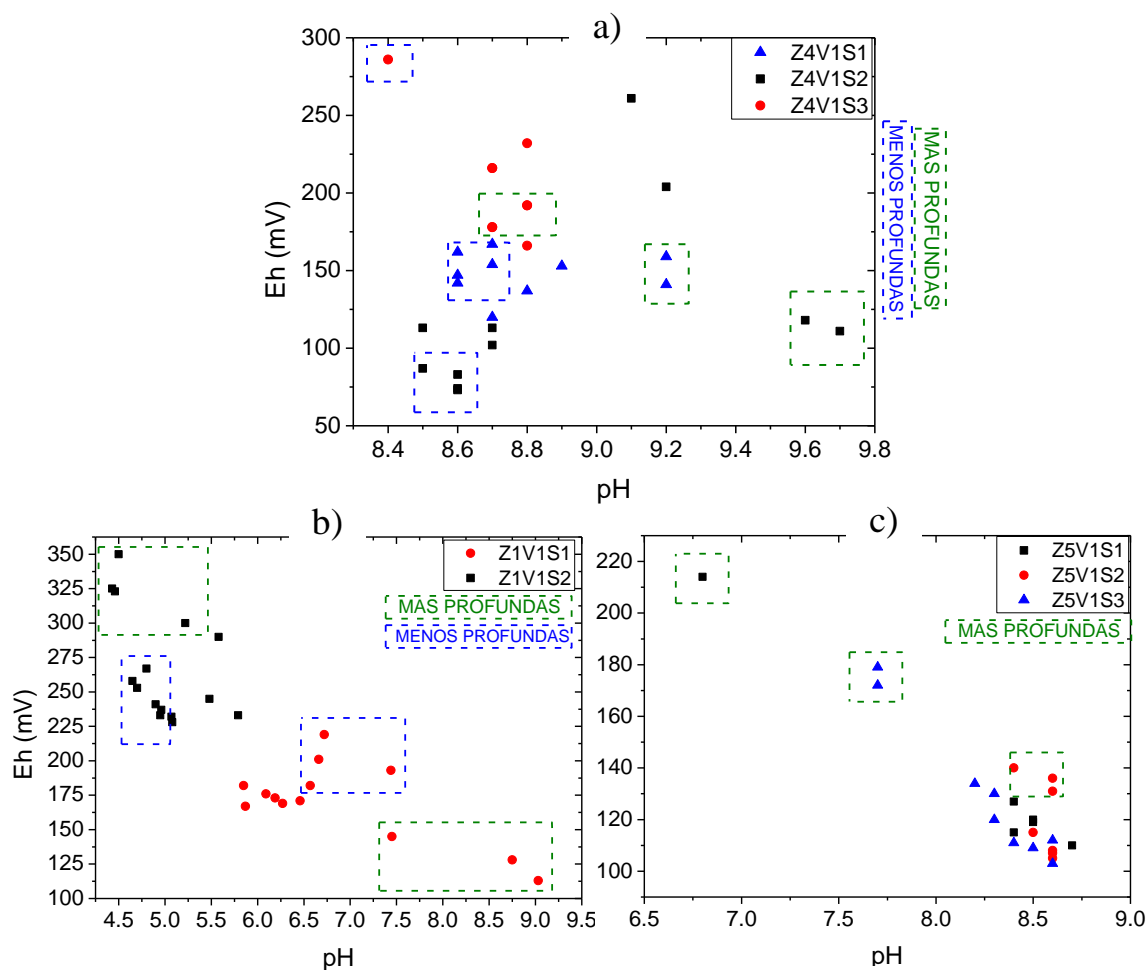


Fig. 3.15 Detalle de gráficos Eh vs. pH de a) Z4V1, b) Z1V1 y c) Z5V1.

Otro parámetro analizado fue la humedad (% del contenido en agua). La humedad potencia la actividad del suelo en las reacciones involucradas en la degradación de la materia orgánica (fase de estabilización de los residuos), como la hidrólisis. Por otra parte, es necesario que el medio esté saturado para permitir el transporte de solutos por difusión. Las humedades medidas pertenecen a condiciones próximas a la saturación. Un valor aproximado del 20% de humedad se corresponde con la saturación de un suelo con 1.7 g/cm^3 de densidad seca y 2.7 g/cm^3 en peso específico ($1 \text{ g/cm}^3 \leftrightarrow 10^3 \text{ kg/m}^3$). La humedad media entre vertederos es muy homogénea: $20 \pm 8\%$ para Z4V1, Z6V1, Z1V1 y Z5V1 (densidad promedio en Z6V1 de 1.7 g/cm^3 y en los otros tres vertederos de 2 g/cm^3) y una humedad media mayor, de $33 \pm 8\%$, para las muestras del vertedero Z6V2 (de menor densidad, $\approx 1.4 \text{ g/cm}^3$). La dispersión de los datos de humedad también es similar en todos los vertederos, excepto en el Z6V1 donde es la mitad que en el resto de sustratos. En cuanto a su variación con la profundidad, siguen las mismas tendencias que el Eh, excepto en el sustrato de Z5V1, donde la humedad disminuye con la profundidad. La humedad se representa con el pH y el Eh en las anteriores figuras: Fig. 3.8, Fig. 3.9, Fig. 3.10, Fig. 3.11 y Fig. 3.12.

C) CE, CITS y COTS de extractos acuosos, por vertederos

La CE se ha elegido como indicador de la cantidad total de sales disueltas por ser el parámetro más usado para dicho fin (frente a otros como el residuo seco o el total de sólidos disueltos). Otro parámetro que se ha medido fue el CITS para conocer la cantidad de carbono inorgánico disuelto en las muestras (principalmente bicarbonato, debido al pH del medio, Fig. 3.22). La alcalinidad también se ha analizado como medida de los iones solubles que neutralizan la acidez del medio (en *Subapartado 3.1.5. D*). Para conocer si la alcalinidad se debe fundamentalmente a los bicarbonatos, se ha representado el CITS frente a la alcalinidad. Como se observa en la Fig. 3.16, la alcalinidad medida en los sustratos bajo los vertederos Z6V1, Z6V2 y Z1V1, sería una aproximación factible para conocer la concentración de bicarbonatos en la solución, mientras que en los vertederos Z5V1 y, sobretodo, en el Z4V1, la correlación entre alcalinidad y CITS es menor, por lo que las medidas de alcalinidad en ambos vertederos no reflejan la concentración exclusiva de bicarbonatos, sino que se debe a otros componentes, principalmente aniones de ácidos orgánicos.

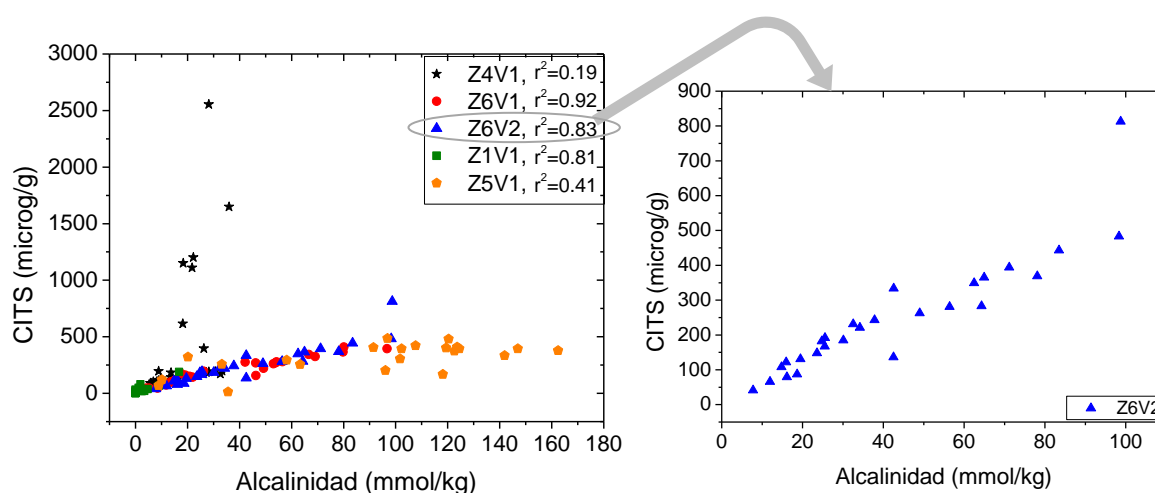


Fig. 3.16 Representación del CITS frente a la alcalinidad de los extractos acuosos de las muestras de suelo bajo los vertederos. Detalle del caso de Z6V2.

La determinación del COTS se hizo con el objetivo de cuantificar la materia orgánica disuelta. Dicha materia orgánica constituye los compuestos orgánicos que se oxidan cediendo electrones a distintos aceptores, que complementariamente se reducen. La degradación de los residuos orgánicos se basa, en gran parte, en reacciones de óxido-reducción encadenadas, donde compuestos más complejos se van transformando sucesivamente en otros más sencillos. Los tres parámetros servirán de guía para estudiar la atenuación de contaminantes orgánicos (COTS) y poder comparar su reacción con otros solutos (CE y CITS).

Las muestras más superficiales de los cinco sustratos, muestran los mayores valores de CE, CITS y COTS a lo largo del perfil (Fig. 3.17 y Fig. 3.18). Estos valores (los denominados *niveles iniciales*) disminuyen a medida que la profundidad aumenta, hasta alcanzar los *niveles de fondo*, es decir, unos valores constantes y muy inferiores a los iniciales. Este proceso corresponde al que se ha definido como de *atenuación*. Sólo el Z5V1S1 rompe con la

tendencia decreciente para la CE y el COTS en la muestra más profunda (1.75 m) donde alcanzan los valores máximos (*Fig. 3.18.b*). Sin embargo, es esperable que si se dispusiera de muestras a mayor profundidad, ambos parámetros volverían a disminuir (como ocurre en los otros dos sondeos del mismo vertedero, *Fig. 3.18.b*).

Además, en las muestras más profundas del sondeo Z6V1S1 (entre 1.7 y 3.55 m) se detectó un pequeño aumento de las tres variables, sobre todo en torno a 2.5 m. Este aumento es menos apreciable en el otro sondeo Z6V1S2 (*Fig. 3.17.b*). A esa profundidad, se determinó un mínimo de filosilicatos y de superficie específica (*Fig. 3.4*). Esta capa de material con menor contenido en filosilicatos posee mayor permeabilidad y menor capacidad de retención que el material situado por encima (de 0 a 0.5 m) y por debajo (>3.5 m). Por ello, el material ha podido actuar como medio de transporte de contaminantes en otras direcciones distintas a la vertical. Así, el aumento relativo de estos tres parámetros en este sondeo depende de la migración lateral de contaminantes, mientras que en Z6V1S2 con un contenido en filosilicatos >40% hasta 1.5 m, la CE, el COTS y el CITS permanecen en niveles de fondo (*Fig. 3.17.b*).

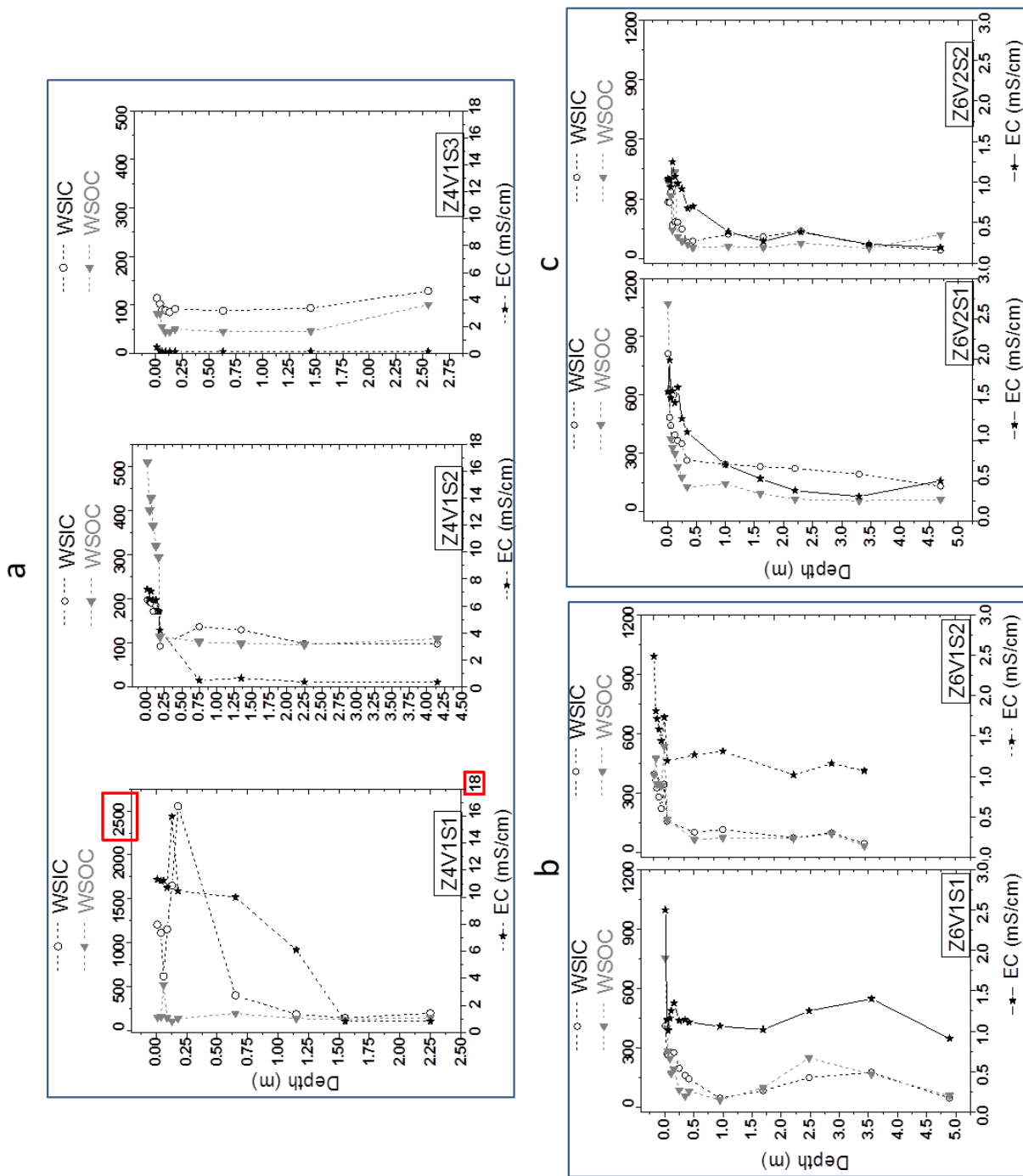


Fig. 3.17 Perfiles de CITS (WSIC), COTS (WSOC) y CE (EC) con la profundidad (depth) de a) ZAVI, b) Z6V1 y c) Z6V1. Unidades de CITS y COTS: $\mu\text{g/g}$.

Los valores de COTS superan a los de CITS en las muestras menos profundas, pero rápidamente disminuyen hasta concentraciones menores de las del CITS (Fig. 3.17 y Fig. 3.18). Sólo en ZAVI1S1 y ZAVI1S3 la cantidad de CITS es superior a la de COTS desde la primera muestra (Fig. 3.17.a) y sólo en los sondeos de Z1V1 la cantidad de COTS es mayor que la de CITS en todo el perfil (Fig. 3.18.a).

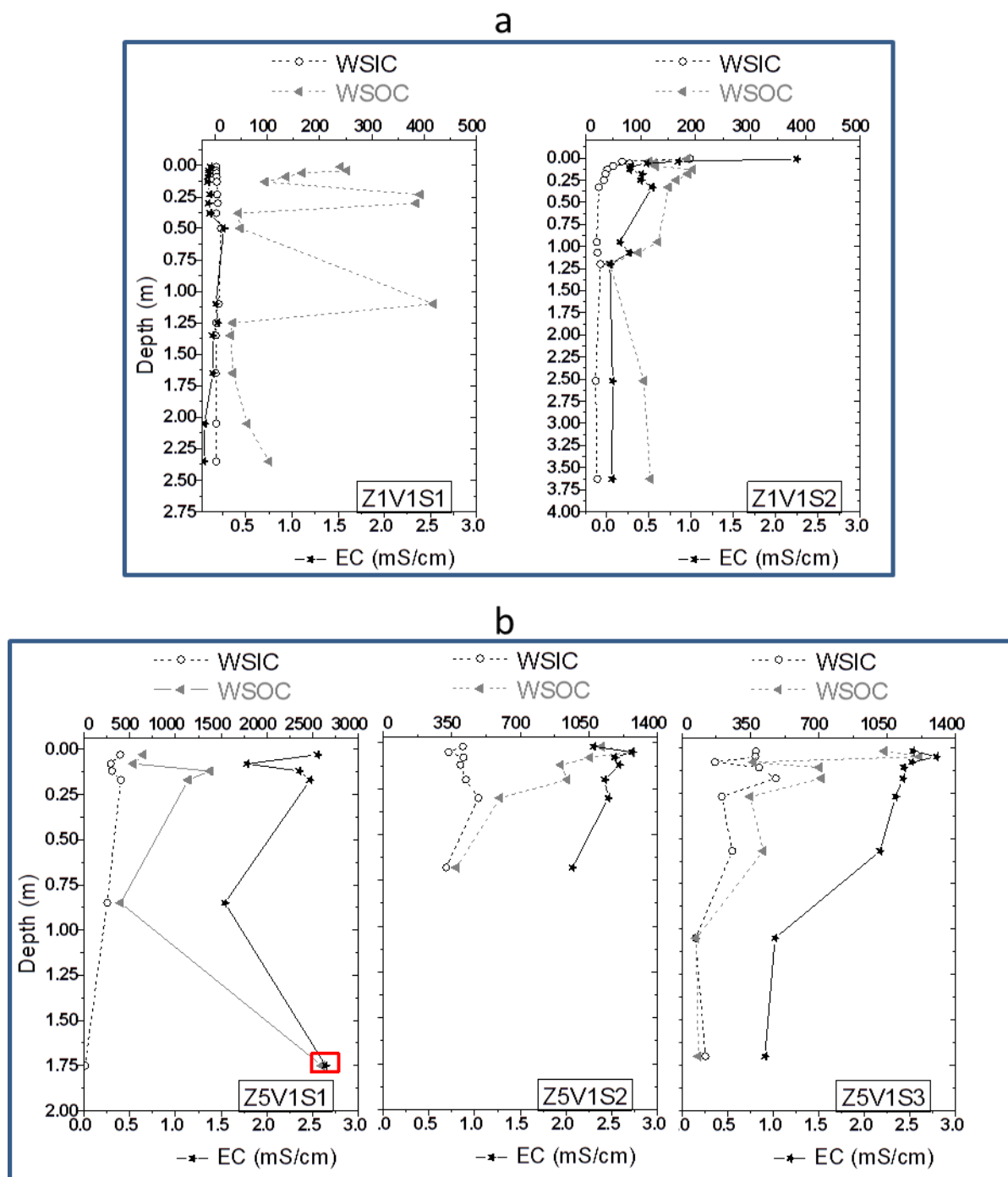


Fig. 3.18 Perfiles de CITS (WSIC), COTS (WSOC) y CE (EC) con la profundidad (depth) de **a)** Z1V1 y **b)** Z5V1. Unidades de CITS y COTS: $\mu\text{g/g}$.

El CITS está relacionado en parte con la disolución de calcita y dolomita (carbonatos) en la preparación de los extractos acuosos, por lo que es lógico que sea mayor en los sustratos con alto contenido en estos minerales (Z4V1 y Z5V1) y menor en el sustrato con pHs ácidos (Z1V1). Por otro lado, la degradación de la materia orgánica también contribuye al CITS, al generar como productos de reacción CH_4 , CO_2 y HCO_3^- . Esto se comprueba en las figuras *Fig. 3.19* y *Fig. 3.20* en las que se ve la predominante correlación positiva entre el COTS y el

3. RESULTADOS

CITS de los sustratos bajo los vertederos. En las muestras menos profundas (1, 2...) es donde más COTS hay, debido a la cercanía con la fuente de contaminación por lixiviados y; a su vez, es donde más CITS hay, debido a la serie de reacciones de degradación oxidativa de la materia orgánica. En el caso del sondeo Z5V1S1, la mineralogía (rica en carbonatos) ejerce una mayor influencia en los altos valores de CITS, más que la degradación de la materia orgánica (Fig. 3.20).

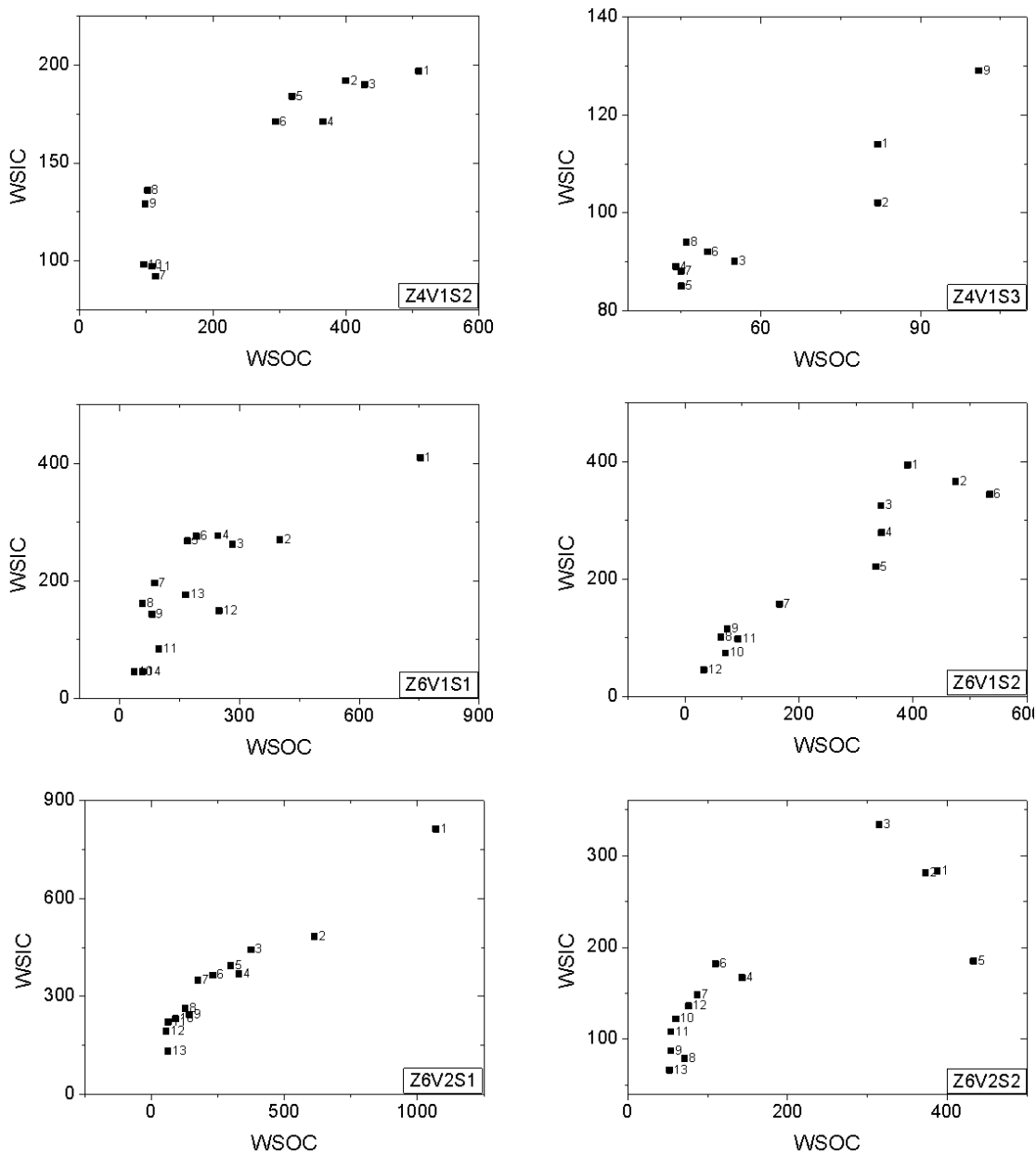


Fig. 3.19 Representación del COTS (WSOC) y CITS (WSIC) en $\mu\text{g/g}$ de los sustratos Z4V1, Z6V1 y Z6V1. Número correlativo en la toma de muestras de menor a mayor profundidad.

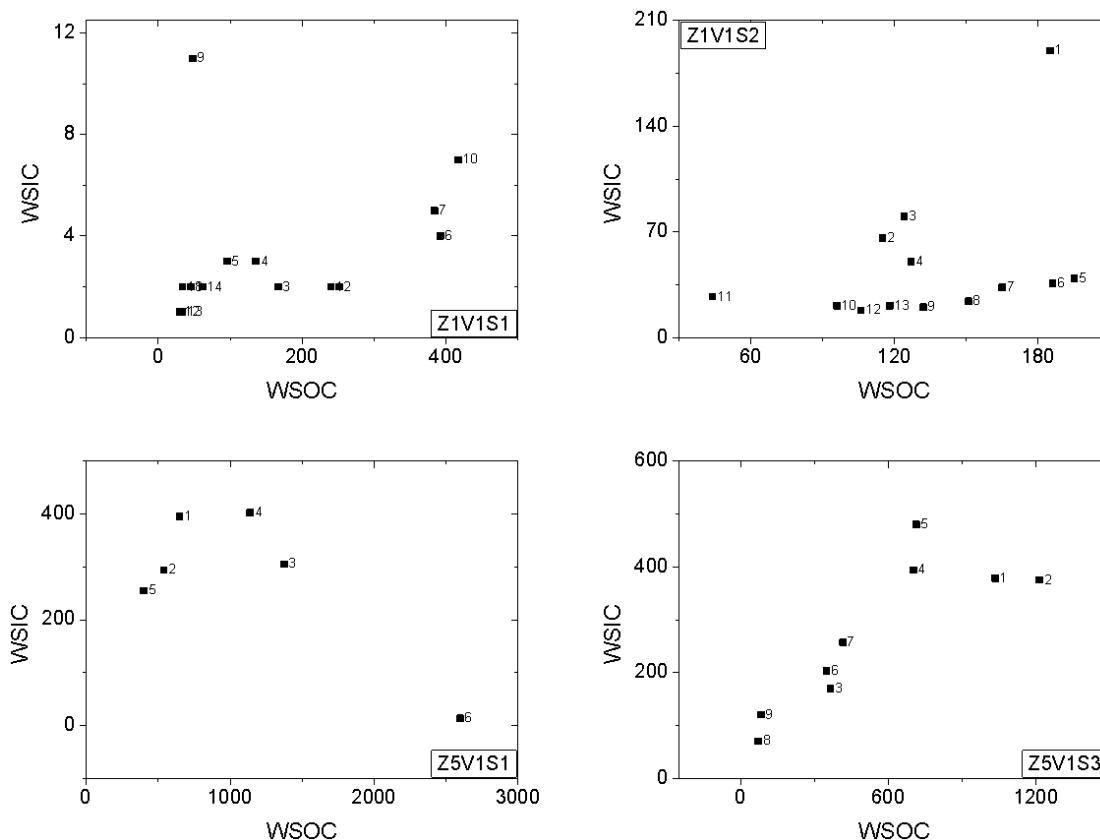


Fig. 3.20 Representación del COTS (WSOC) y CITS (WSIC) en $\mu\text{g/g}$ de los sustratos Z1V1 y Z5V1. Número correlativo en la toma de muestras de menor a mayor profundidad.

Los niveles iniciales y de fondo, junto con las profundidades de atenuación de los tres parámetros, se esquematizan en la *Tabla 3.4* por cada sondeo que presentara un perfil de atenuación. En esta tabla se excluyen los sondeos Z4V1S3 y Z1V1S1. El primero, por haber presentado valores de los tres parámetros muy bajos (0.19 ± 0.11 mS/cm, 98 ± 15 μg CITS/g y 61 ± 21 μg COTS/g), similares a los niveles de fondo (*Fig. 3.17.a*). El segundo, por no haber mostrado perfiles de atenuación claros. En el caso del CITS de Z1V1S1, éste se encuentra en muy poca cantidad (2-3 $\mu\text{g/g}$), por debajo de los niveles de fondo, debido a que a los pHs ácidos detectados, la mayor parte ha sido liberado como CO_2 (g). Por otra parte, la CE medida en Z1V1, presenta valores muy bajos (<0.26 mS/cm \leftrightarrow <26 mS/m) y los valores más altos (que sólo alcanzan de media 0.18 ± 0.05 mS/cm) están en muestras de profundidad intermedia, entre 0.5 y 1.65 m (*Fig. 3.18.a*). Por último, el perfil del COTS en Z1V1S1, dejó entrever cierta tendencia de atenuación, atenuándose desde niveles iniciales de 250-380 $\mu\text{g/g}$, hasta niveles de fondo de 30-45 $\mu\text{g/g}$ a los 0.38 m. Sin embargo, este perfil no es homogéneo, ya que posee dos zonas donde los datos de COTS medidos son extremadamente altos: la primera entre 0.18 y 0.34 m con 390 $\mu\text{g/g}$ y la segunda zona entre 0.80 y 1.18 m con 420 $\mu\text{g/g}$ (*Fig. 3.18.a*). Otro sondeo omitido en la *Tabla 3.4*, ha sido el Z5V1S2 que, aunque mostró perfiles de atenuación (*Fig. 3.18.b*), no se alcanzaron unos niveles de fondo constantes. Esto se debe a la menor profundidad del sondeo, que no permitió recoger muestras más allá de 0.68 m. Los niveles iniciales de CE, CITS y COTS (2.7 mS/cm, 490 y 1270 $\mu\text{g/g}$) disminuyeron un 22, 35 y 71% respectivamente, en los primeros 0.68 m de la capa mineral de Z5V1.

3. RESULTADOS

La atenuación de los tres parámetros estudiados en los distintos sustratos no sigue una función lineal, sino que decrece a un ritmo acelerado en función de la profundidad (cualitativamente un decrecimiento exponencial o cuadrático). Así, la atenuación más importante (donde los niveles iniciales se reducen más de la mitad) tiene lugar a lo largo de una corta distancia (normalmente <0.5 m de profundidad), mientras que para terminar el proceso se necesita una distancia mucho mayor, lo que es característico de un proceso de difusión (en el que la concentración depende del cuadrado de la distancia). Esto es menos apreciable en el caso de Z5V1.

Tabla 3.4 Niveles iniciales y de fondo de CE ($1 \text{ mS/cm} \leftrightarrow 10^2 \text{ mS/m}$), COTS ($\mu\text{g/g}$) y CITS ($\mu\text{g/g}$) y profundidades de atenuación en los vertederos

Sustrato	Niveles iniciales			Niveles de fondo			Profundidades de atenuación (m)		
	CE	CITS	COTS	CE	CITS	COTS	CE	CITS	COTS
Z4V1S1	16	2550	520	0.8	170	130	1.55	1.15	0.18
S2	7.2	200	510	0.4	98	100	0.75	0.19	0.19
Z6V1S1	2.5	410	750	1	45	50	0.25	0.95	0.95
S2	2.5	390	540	1	45	50	0.23	0.68	0.68
Z6V2S1	2	810	1070	0.5	130	130	1.60	4.7 ^a	0.50
S2	1.3	330	430	0.3	40	52	1.65	0.35	0.44
Z1V1S2	2.3	190	190	0.1	20	45	1.20	0.13	1.2
Z5V1S1	2.6	400	650	1.5 ^b	13	400 ^c	1.75	1.75	1.75
S3	2.8	480	1210	1.0	70	75	1.05	1.05	1.05

^a Posible migración lateral por intercalación de material menos arcilloso de menor densidad. No obstante, a una profundidad = 0.5 m, los niveles iniciales del CITS en Z6V2S1 disminuyen la notable proporción de un 68%.

^{b,c} No se ha llegado a niveles de fondo. Necesitaríamos muestras más profundas.

Los mayores niveles iniciales de CE se registraron en los extractos de Z4V1, mientras que los más bajos se midieron en el Z1V1 (Tabla 3.4). Después de los altos niveles iniciales de CE en Z4V1, le siguen las muestras más superficiales de Z6V1, Z5V1, Z6V2 y Z1V1S2, con CE entre 2 y 3 mS/cm (200 y 300 mS/m). Los niveles de fondo que alcanza la CE son ≤ 1 mS/cm (≤ 100 mS/m), excepto en los extractos de Z5V1S1 y Z5V1S2, donde las CEs más pequeñas son >1.54 mS/cm (>154 mS/m). Esto se debe, por un lado, a que no se ha llegado a la profundidad de atenuación, debido a la menor profundidad de las muestras recogidas en ambos sondeos y, por otro, a sus menores CIC y SSA comparados con los del tercer sondeo Z5V1S3 (Tabla IV.5.1, en Apéndice IV). En cuanto a las profundidades de atenuación de la CE, éstas varían entre 0.06 m (Z6V1S1) y >1.75 m (Z5V1S1). Se observa que las CEs de Z1V1 disminuyen muy rápidamente, alcanzando los valores más bajos en menos de 0.1 m. Este parámetro también es fuertemente atenuado y a muy poca profundidad por los sustratos de Z6V1 (<0.25 m) y Z6V2 (<0.5 m). En el resto de sustratos, la atenuación se produce a distancias mayores (1.15 m en Z4V1 y >1.05 en Z5V1).

Al igual que ocurre con la CE, **los niveles iniciales de CITS más altos** se midieron en el Z4V1 (>2500 $\mu\text{g/g}$) y los más bajos en Z1V1 (190 $\mu\text{g/g}$). Los siguientes más altos son los medidos en Z6V1, Z6V2 y Z5V1 con niveles iniciales de CITS entre 400 y 500 $\mu\text{g/g}$, aunque hay que señalar, que el sondeo Z6V2S1 presenta 810 $\mu\text{g/g}$; el doble que el otro sondeo de la misma localización Z6V2S2. Los niveles de fondo entre vertederos muestran valores entre 120 $\mu\text{g/g}$ (Z4V1) y 20 $\mu\text{g/g}$ (Z1V1), coincidiendo que a mayores niveles iniciales de CITS,

los niveles de fondo son también mayores (*Tabla 3.4*). Normalmente, los sustratos atenúan el CITS a distancias similares que en el caso de la CE, lo que implica que existe una difusión del carbono inorgánico producido en la degradación de la materia orgánica.

Los mayores niveles iniciales de COTS aparecen en los extractos de Z5V1, debido al valor máximo de $>2\ 500\ \mu\text{g/g}$ medido a poca profundidad. Por contra, los menores valores iniciales de COTS están en Z1V1 ($190\ \mu\text{g/g}$), al igual que ocurre con los de CE y CITS. El resto de los valores iniciales de COTS varía entre 400 y $700\ \mu\text{g/g}$. La misma diferencia encontrada para el CITS de Z6V2, en donde el nivel inicial en Z6V2S1 era el doble que en Z6V2S2, apareció para el COTS (*Tabla 3.4*). A pesar de las grandes variaciones en los niveles iniciales de COTS entre vertederos, los niveles de fondo mostraron menor variabilidad, con concentraciones de COTS entre 30 y $90\ \mu\text{g/g}$.

Con el fin de profundizar en el conocimiento de la naturaleza de la materia orgánica, se analizaron muestras de Z6V1 y Z6V2 (visiblemente teñidas en colores pardos) por FTIR y con analizador de C, H y N total. Los análisis se realizaron durante una estancia en el Natural History Museum de Londres (a cargo del Dr. Javier Cuadros). No se incluyeron en el *Capítulo II de Materiales y métodos* por no haberse realizado de forma sistemática en un número amplio de muestras.

En el caso de la FTIR, se preparó una pastilla compuesta por $1\ \text{mg}$ de muestra seca y $200\ \text{mg}$ de KBr, que se analizó en un Perkin Elmer Spectrum One FT-IR Spectrometer (espectros entre $4\ 000$ y $300\ \text{cm}^{-1}$, resolución de $4\ \text{cm}^{-1}$, promedio de ocho barridos y análisis de datos con software Spectrum v5.0.1). La identificación de los minerales y la materia orgánica se basó en Dohrmann & Kaufhold (2009). Los espectros obtenidos de Z6V1 no muestran bandas de absorción en los números de onda característicos de compuestos orgánicos (i.e., entre 3150 y $2750\ \text{cm}^{-1}$, en la zona de *tensión*). En el espectro de Z6V2, se pueden observar picos de absorción entre esas bandas que son de muy poca intensidad, lo que no hizo posible la identificación concluyente de compuestos por no apreciarse valles característicos. Lo que ha confirmado el análisis, es que las muestras contienen poca materia orgánica incorporada con el material arcilloso, y que una parte importante se corresponde a la fracción soluble analizada (*Fig. 3.21*).

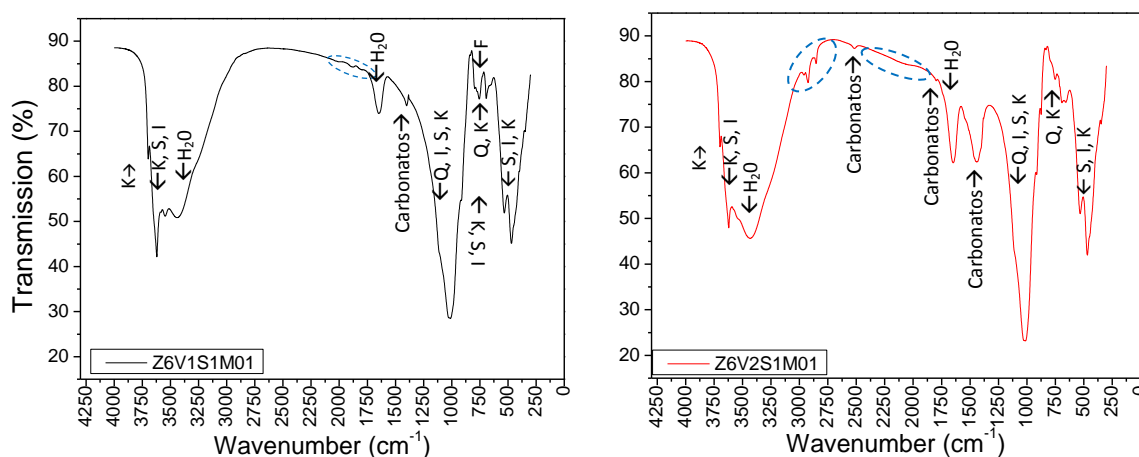


Fig. 3.21 Espectros de absorción de IR de las muestras más superficiales de Z6V1S1 y Z6V2S1. La materia orgánica corresponde a los valles marcados con --- . K: caolinita, Q: cuarzo, I: illita, S: esmectita, F: feldespatos.

Para analizar el contenido de C, H y N se midieron 20-30 mg de muestra en un equipo Thermo Finnigan Flash EA1112 (software Eager 300). El orden de abundancia fue, dentro de la normalidad, C, H y N. Las muestras de Z6V1 presentaron 3.09, 0.53 y 0.17%, respectivamente, y las de Z6V2, un 3.42, 1.25 y 0.30%.

D) Iones solubles de extractos acuosos y cationes de intercambio del suelo, por vertederos

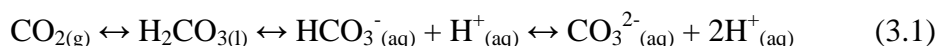
Estos análisis se agrupan para describir una aproximación de la composición química del agua de poro de las muestras. Al conocer los componentes iónicos disueltos y los cationes adsorbidos potencialmente intercambiables en el complejo de intercambio catiónico de las arcillas, se puede obtener información relacionada con la propagación de los contaminantes que componen los lixiviados.

El **sodio** es el elemento del grupo de los metales alcalinos más abundante en el medio natural. Forma compuestos iónicos con una gran solubilidad, por lo que tiende a permanecer en disolución. El Na^+ disuelto suele ir asociado con Cl^- . Otros cationes importantes son el Ca^{2+} y el Mg^{2+} , cuya cantidad es proporcional a la dureza del agua. El Ca^{2+} suele ser el catión principal por su amplia presencia en todo tipo de rocas. Es entre moderadamente soluble y muy soluble por lo que su forma predominante es el Ca^{2+} en disolución. Su química está asociada a la de los aniones HCO_3^- y CO_3^{2-} , ya que bajo altas concentraciones de HCO_3^- puede formar la especie CaHCO_3^+ , que al aumentar el pH y desprotonarse precipita como CaCO_3 . El Mg^{2+} es similar al Ca^{2+} pero más soluble y difícil de precipitar, ya que el catión Mg^{2+} tiende a mantener una esfera de moléculas de agua de solvatación que dificulta su precipitación. Su forma predominante es Mg^{2+} , pero puede formar complejos como MgOH^+ , MgSO_4^0 , HCO_3Mg^+ . El **potasio**, al igual que el sodio, forma compuestos con una solubilidad muy elevada y es difícil que precipite. Abunda en la corteza pero es escaso en el agua por ser fijado irreversiblemente en las arcillas.

El **nitrógeno** puede aparecer en formas reducidas (gas: NH_3 , catión: NH_4^+) y oxidadas (gas: NO_2 , aniones: NO_2^- , NO_3^-). Las formas reducidas se retienen fácilmente en el terreno por intercambio catiónico y permanecen reducidas en forma metaestable. Para su oxidación es necesario el concurso de microorganismos que realizan dicha transformación. Estos microorganismos abundan en la flora edáfica, lo que hace que el NH_3 y el NH_4^+ aparezcan como trazas (bajas concentraciones) en aguas subterráneas y, que cuando las cantidades son significativas, indiquen contaminación.

El **cloro** es el elemento más abundante entre los halógenos. Forma compuestos muy solubles en agua y de difícil precipitación, por lo que permanece estable en disolución, normalmente en forma de Cl^- . No se oxida ni se reduce en aguas naturales y, como se comentó anteriormente, suele estar asociado al Na^+ . El **bicarbonato** (HCO_3^-) y **carbonato** (CO_3^{2-}) son especies que constituyen el CITS (el cual, por motivos de comparación con el COTS, se ha descrito en el subapartado anterior) y también son los componentes que suelen contribuir en mayor medida a la alcalinidad del agua. El sistema $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ crea un

efecto tampón, regulando el pH del agua, al distribuir el protón entre las distintas especies (3.1).



La distribución de especies carbonatadas presentes en agua depende del pH y de la temperatura (Fig. 3.22) en función de las tres constantes de equilibrio asociadas a las ecuaciones (3.1). En aguas naturales, estas especies de C no son oxidables ni reducibles.

En este subapartado, se incluyen las medidas de alcalinidad, es decir, de la capacidad que tiene un medio para neutralizar protones. Por tanto, la alcalinidad incluye la medida de ambos aniones HCO_3^- y CO_3^{2-} , pero también cualquier componente presente que posea actividad ácido-base (comúnmente, aniones de ácidos orgánicos de baja masa molecular). Como se vio unas líneas más arriba (Fig. 3.16), sólo en los sustratos Z4V1 y Z5V1 gran parte de la alcalinidad es no carbonatada.

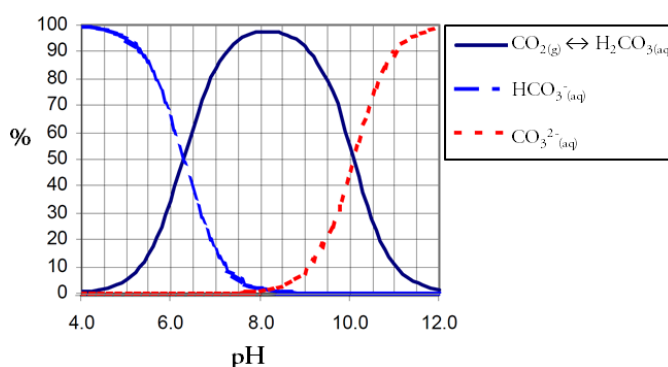


Fig. 3.22 Distribución de las especies de C en disolución a 25 °C.

El **sulfato** (SO_4^{2-}) es una de las especies estables del azufre a 25 °C y 1 atm (junto con HSO_4^- , S^0 , HS^- , SH_2 y S^{2-}), concretamente es la forma más oxidada y la que normalmente aparece disuelta en agua. Es de moderadamente soluble a muy soluble. En medios reductores con abundante materia orgánica, puede sufrir reducción bacteriana de SO_4^{2-} a SH^- , acoplada con la oxidación de componentes orgánicos de carbono. Por último, el **Flúor** (F) suele encontrarse como anión F^- y precipita fácilmente con los cationes de elementos alcalino-térreos que condicionan su baja solubilidad a pHs próximos a la neutralidad.

Al igual que ocurría con la CE, el CITS y el COTS, los sustratos de los vertederos muestran perfiles de atenuación diferentes tanto para los iones solubles como para los cationes intercambiables. Así, las muestras más superficiales presentan las mayores concentraciones en estos iones, concentraciones que disminuyen al aumentar la profundidad de las muestras. Esta disminución, del mismo modo que ocurría con la CE, el COTS y el CITS, también se produce de forma no lineal, primero muy drásticamente y luego, a mayor profundidad, con una pendiente menor (Fig. 3.23, Fig. 3.24, Fig. 3.25, Fig. 3.26 y Fig. 3.27).

Las altas concentraciones de calcio intercambiable (Ex_Ca^{2+}) en las muestras recogidas bajo todos los sondeos del vertedero Z4V1, hacen que la suma de los cationes de cambio medidos en ellas, exceda considerablemente a la CIC analizada siguiendo la metodología

descrita en el *Subapartado 2.3.3*. De forma similar, pero en menor grado, ocurre con el Ex_Ca^{2+} y el Ex_Mg^{2+} en el sondeo Z6V1S1 y en las últimas muestras de los tres sondeos de Z5V1. Esto coincide con que se trata de las localizaciones con mayor cantidad en minerales de carbonato cálcico (calcita y/o dolomita, *Apéndice IV*) por lo que las medidas de Ex_Ca^{2+} (y en menor medida de Ex_Mg^{2+}) están sobreestimadas debido a la disolución de carbonatos durante los lavados que se realizaron en la extracción de los cationes de cambio (*Subapartado 2.3.3*). Es más, el único sustrato que no poseía minerales de carbonato cálcico (i.e., Z1V1, de pHs ácidos), el sumatorio de las concentraciones de los cationes de cambio está próximo o incluso ligeramente por debajo de la CIC medida en laboratorio, siendo las concentraciones de Ex_Ca^{2+} y el Ex_Mg^{2+} mucho más bajas y del mismo orden que el resto de cationes intercambiables (*Fig. 3.26*). De todas formas, esta premisa debe tomarse con cautela en el sustrato de Z5V1, pues en este caso también aumentan con la profundidad las cantidades de Sol_Ca^{2+} y Sol_Mg^{2+} . Este problema analítico todavía no está resuelto, recogiendo en los distintos métodos estándar disponibles (e.g., ASTM D7503-10 o Rhoades, 1982), los cuales admiten la liberación de Ca^{2+} en suelos con cantidades apreciables de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) o calcita (CaCO_3), sin que se pueda distinguir la fracción soluble y la intercambiable.

Los cationes intercambiables que ocupan la mayoría de las posiciones de cambio, coinciden con los que se encuentran en mayor proporción entre los componentes solubles. A lo largo de un sondeo, estos cationes pueden cambiar si la naturaleza del agua de poro en equilibrio con el sustrato natural es muy diferente a la de los lixiviados. Así, los cationes predominantes en las zonas más superficiales (las más afectadas por los componentes de los lixiviados) son: el sodio en el sustrato del Z4V1, el amonio en los del Z6V1, Z6V2 y Z5V1 y el calcio en el Z1V1. Es importante también la cantidad de sodio en Z6V1 y en Z5V1, aunque sea en menor proporción que el amonio. Las muestras de Z4V1 fueron las únicas, de las cinco localizaciones, donde se detectó F^- ; si bien era en concentraciones bajas (1.37 ± 1.66 mmol/L). Este sondeo también es diferente al resto de casos porque el anión predominante, en las muestras afectadas por el frente de contaminación, es el Cl^- en lugar de los componentes de la alcalinidad (fundamentalmente HCO_3^- a pH entre 4.5-8.3 en Z6V1, Z6V2 y Z1V1). Los niveles iniciales más altos de iones corresponden a Z4V1, seguido por Z5V1. Las muestras de Z6V1 muestran concentraciones de SO_4^{2-} más importantes que en el resto de sustratos, coincidiendo con los mayores valores de SO_4^{2-} en el lixiviado Z6V1L (*Tabla 3.1*) y un estado redox menos reductor que el resto de vertederos.

Después de ver las particularidades más singulares de los cinco sustratos, a continuación se analizan los resultados por cada vertedero. Los niveles iniciales y de fondo, junto con las profundidades de atenuación se resumen en la *Tabla 3.6*.

D.1. Z4V1

En el caso de las muestras de Z4V1, de nuevo, el sondeo Z4V1S3 muestra, desde la posición más superficial, concentraciones de iones muy bajas (<5 mmol/L para el Sol_Na^+ , <3 mmol/L para el Sol_Cl^- y <0.2 cmol(+)/kg para el Ex_Na^+ , los componentes dominantes en el sustrato Z4V1, como se verá a continuación), que no siguen un perfil de atenuación (*Fig. 3.23*). La diferencia entre los sondeos en este vertedero es que el Z4V1S1 presenta mayor carga salina

que el Z4V1S2 y éste, a su vez, mayor que en el Z4V1S3. Esto es debido a la localización de los sondeos y la morfología del vaso del vertedero: los sondeos se realizaron en una zona de pendiente suave, en el orden S3, S2 y S1, de menor a mayor altura de residuos depositados y situación pendiente abajo. Así, la cantidad de residuos y el tiempo de permanencia del lixiviado disminuye desde la zona más alta de la pendiente (S3) hasta la zona más baja (S1) (*Fig. 2.2*).

Las muestras de Z4V1 presentan como iones solubles mayoritarios el Na^+ y el Cl^- , estando éste último siempre en mayor cantidad que el Sol_Na^+ . La atenuación de los iones solubles se produce antes en el Z4V1S2 (0.75 m) que en el Z4V1S1 (1.55 m). Respecto al complejo de cambio, el catión predominante es el Ex_Na^+ . Debido a sus altos niveles iniciales (*Tabla 3.6*) constituye el componente característico del frente de contaminación. El Ex_Na^+ cae hasta los niveles de fondo (*Tabla 3.6*) después de una distancia igual en ambos sondeos (1.55 m). En el Z4V1S1 tanto los iones solubles como los intercambiables se atenúan a la misma distancia, mientras que en el Z4V1S2 la distancia de atenuación de Ex_Na^+ es 0.8 m mayor que la estimada para los iones solubles.

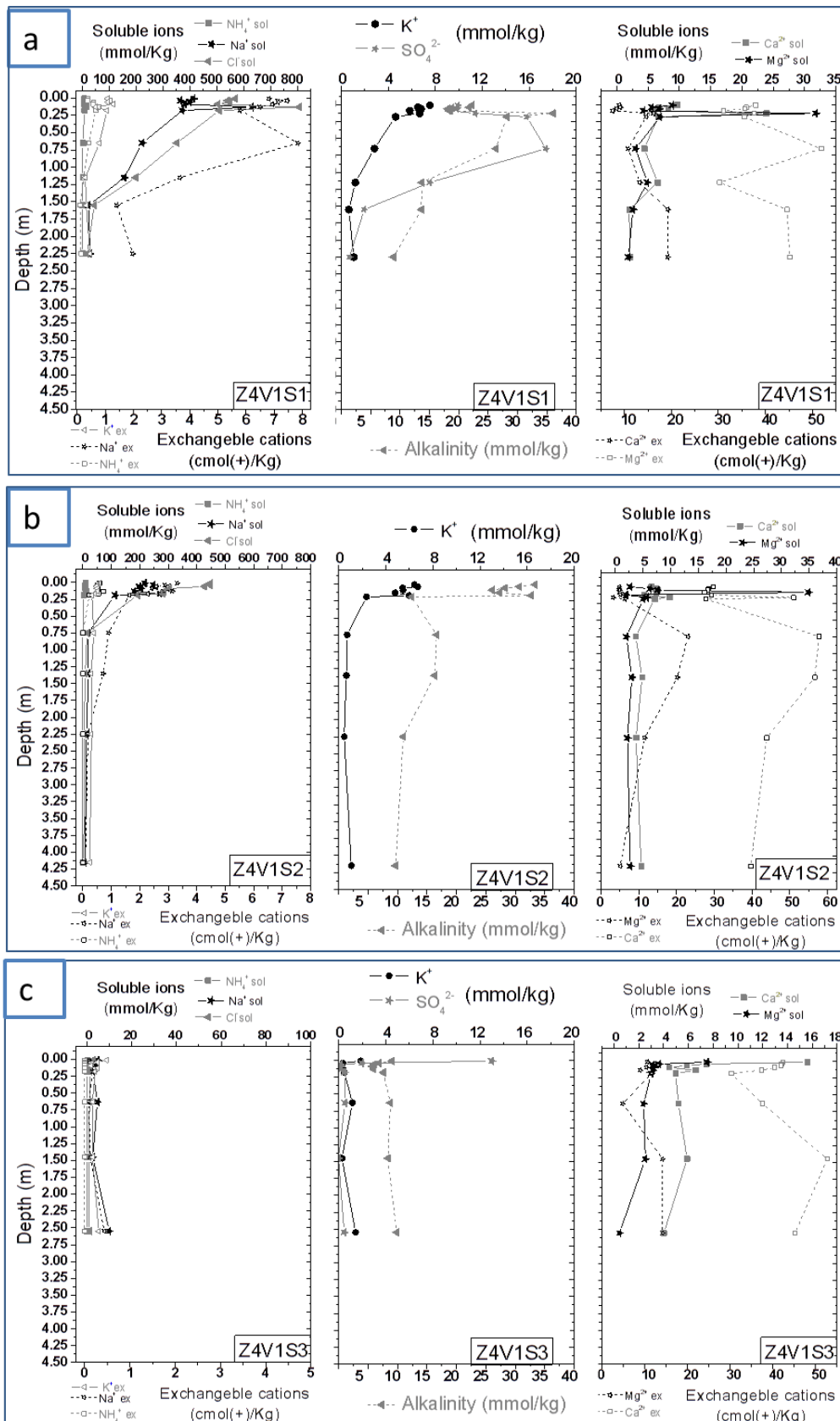


Fig. 3.23 Perfiles de iones y alcalinidad con la profundidad (depth) de Z4V1: a) S1, b) S2 y c) S3.

D.2. Z6V1

En el caso de las muestras de Z6V1, la concentración de los iones y su evolución con la profundidad en ambos sondeos es semejante (*Fig. 3.24*). De todas formas, los niveles iniciales de Z6V1S1 son algo más pequeños que los del sondeo Z6V1S2, lo que repercute en que en éste último sondeo, la atenuación de los parámetros se produjera 0.2 m después del Z6V1S1 (*Tabla 3.6*). Esto puede ser consecuencia de la mayor altura de residuos en la localización de Z6V1S2 (*Fig. 2.3*).

Todos los iones (excepto el Sol_SO_4^{2-}) disminuyen con la profundidad. En el sondeo Z6V1S1, los iones solubles muestran un aumento a 2.5 m de profundidad y los cationes intercambiables a 3.5 m (*Fig. 3.24.a*). En el primer caso, coincide con la CE, el CITS y el COTS analizados en el apartado anterior (pág. 127) y es consecuencia de la disposición de una capa permeable menos arcillosa situada a la misma profundidad (*Fig. 3.4*). En el caso de los cationes intercambiables, el pico a los 3.5 m coincide con un máximo de filosilicatos (*Fig. 3.4*), indicando la capacidad de retención de las fases minerales de arcillas por reacciones de intercambio catiónico. Sólo el Sol_SO_4^{2-} aumenta con la profundidad a partir de 0.04 m (la segunda muestra). En ambos sondeos, el perfil de Sol_SO_4^{2-} es semejante, aumentando de 2.7 a 13.8 mmol/kg en el Z6V1S1 y de 4.3 a 12.0 mmol/kg en el Z6V1S2. Los iones solubles mayoritarios en Z6V1 son el Sol_NH_4^+ seguido del Sol_Na^+ y, como aniones que neutralizan la carga positiva, los componentes de la alcalinidad (mayoritariamente HCO_3^- , como se vio en la *Fig. 3.16*). La atenuación de los iones solubles ocurre a la misma profundidad que la de los cationes de intercambio (*Tabla 3.6*). El Sol_NH_4^+ , Sol_Na^+ , Sol_K^+ , Sol_Cl^- , Alk, Ex_NH_4^+ , Ex_Na^+ y Ex_K^+ presentan un comportamiento similar a lo largo de los perfiles (*Fig. 3.24*).

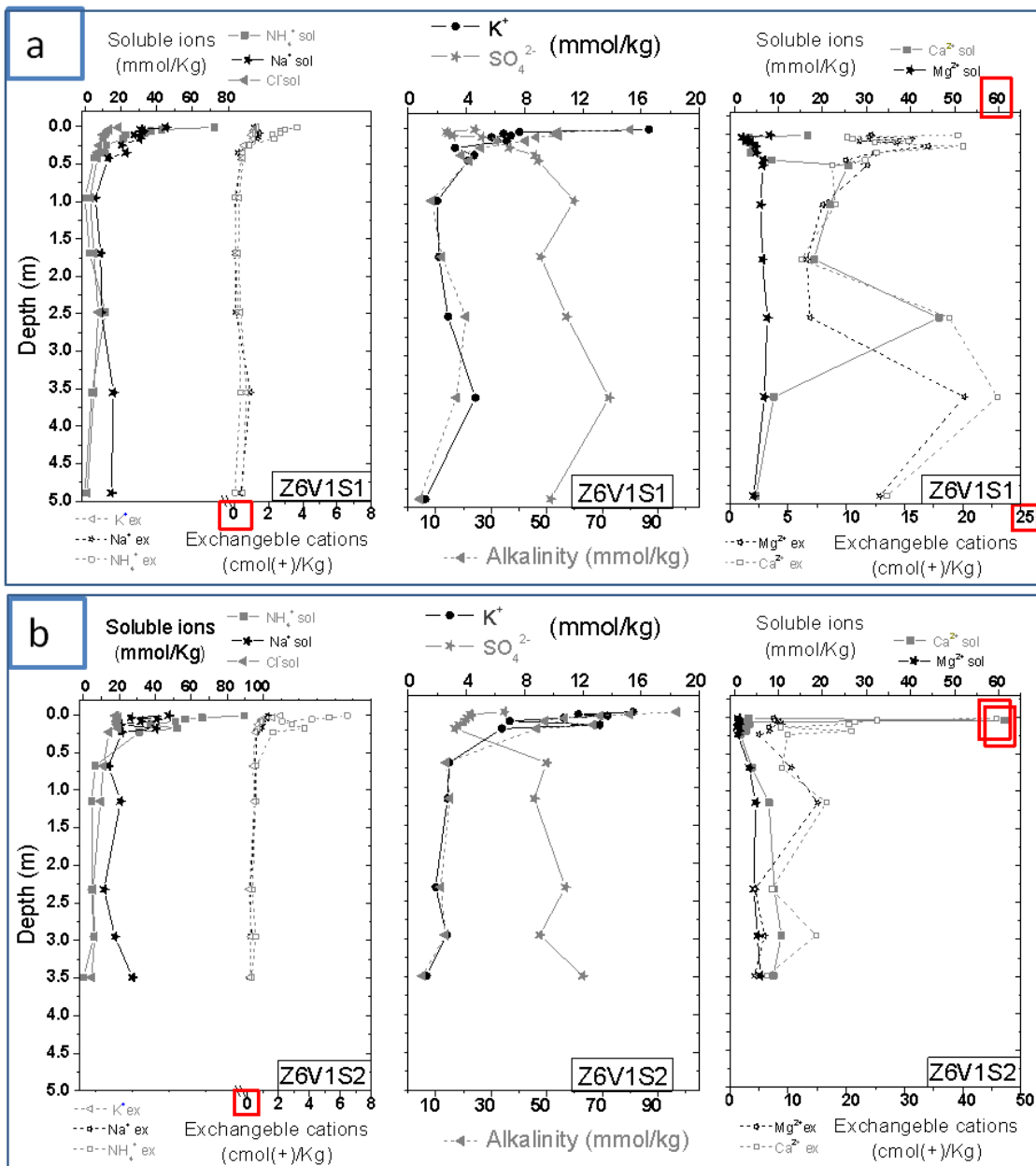


Fig. 3.24 Perfiles de iones y alcalinidad con la profundidad (depth) de Z6V1: a) S1 y b) S2.

D.3. Z6V2

En el vertedero Z6V2, los dos sondeos atravesaron una base de vertido morfológicamente inclinada, localizándose el Z6V2S1 en una zona de la pendiente más baja que el Z6V2S2. Así, el Z6V2S1 ha recibido mayor cantidad de lixiviado y soporta más basura en superficie que el Z6V2S2 (Fig. 2.4). Ésta es la causa de que los niveles iniciales de iones en disolución y de cationes en las posiciones de cambio sean más elevados (casi el doble) en Z6V2S1 (Fig. 3.25.a) que en el sondeo Z6V2S2 (Fig. 3.25.b). Esto coincide con lo previamente observado de que los niveles iniciales de CE, CITS y COTS en Z6V2S1 casi doblan los de Z6V2S2 (Subapartado 3.1.5.C)). La mayor CE en Z6V2S1 está relacionada con la mayor concentración de iones solubles en este sondeo. Además, la atenuación de los iones en cada sondeo sigue el mismo perfil de atenuación que el de la CE correspondiente al mismo sondeo.

Otra diferencia entre ambos sondeos que está relacionado con lo anterior, es que las distancias de atenuación del Sol_NH_4^+ y Ex_NH_4^+ son mayores en el Z6V2S1 que en el S2, debido a los mayores niveles iniciales de estos iones en Z6V2S1. Por otra parte, la alcalinidad en el sondeo Z6V2S2 mostró un pico puntual en la muestra tomada a 2.3 m que la aleja del nivel de fondo y que no se aprecia en Z6V2S1 (Fig. 3.25). Al igual que en Z6V1, la alcalinidad de este sustrato Z6V2 se corresponde principalmente con los HCO_3^- (Fig. 3.16).

Los iones medidos en las muestras recogidas bajo el vertedero Z6V2 disminuyen con la profundidad de forma brusca, con una importante caída en los primeros 0.5 m. A diferencia del caso anterior (Z6V1), en Z6V2 el Sol_SO_4^{2-} (presente en concentraciones más bajas) disminuye con la profundidad desde niveles iniciales de 2 mmol/kg hasta <0.2 mmol/kg. Los iones predominantes en Z6V2 fueron el Sol_NH_4^+ y el HCO_3^- (alcalinidad carbonatada). El Sol_Cl^- se encuentra en bajas concentraciones (menores de las que se suelen encontrar en el resto de los sustratos) por lo que en este caso no son indicadoras de la progresión del frente de contaminación.

La profundidad de atenuación estimada de los cationes intercambiables ha sido mayor que la de sus homólogos solubles (Tabla 3.6). En general, el frente de cationes intercambiables indicadores de contaminación (representado por el amonio) alcanza 0.6 (Z6V2S1) y 0.19 m (Z6V2S2) más de profundidad que sus equivalentes solubles, lo que, en términos porcentuales, equivale a una profundidad de atenuación 37.5 y 76% mayor.

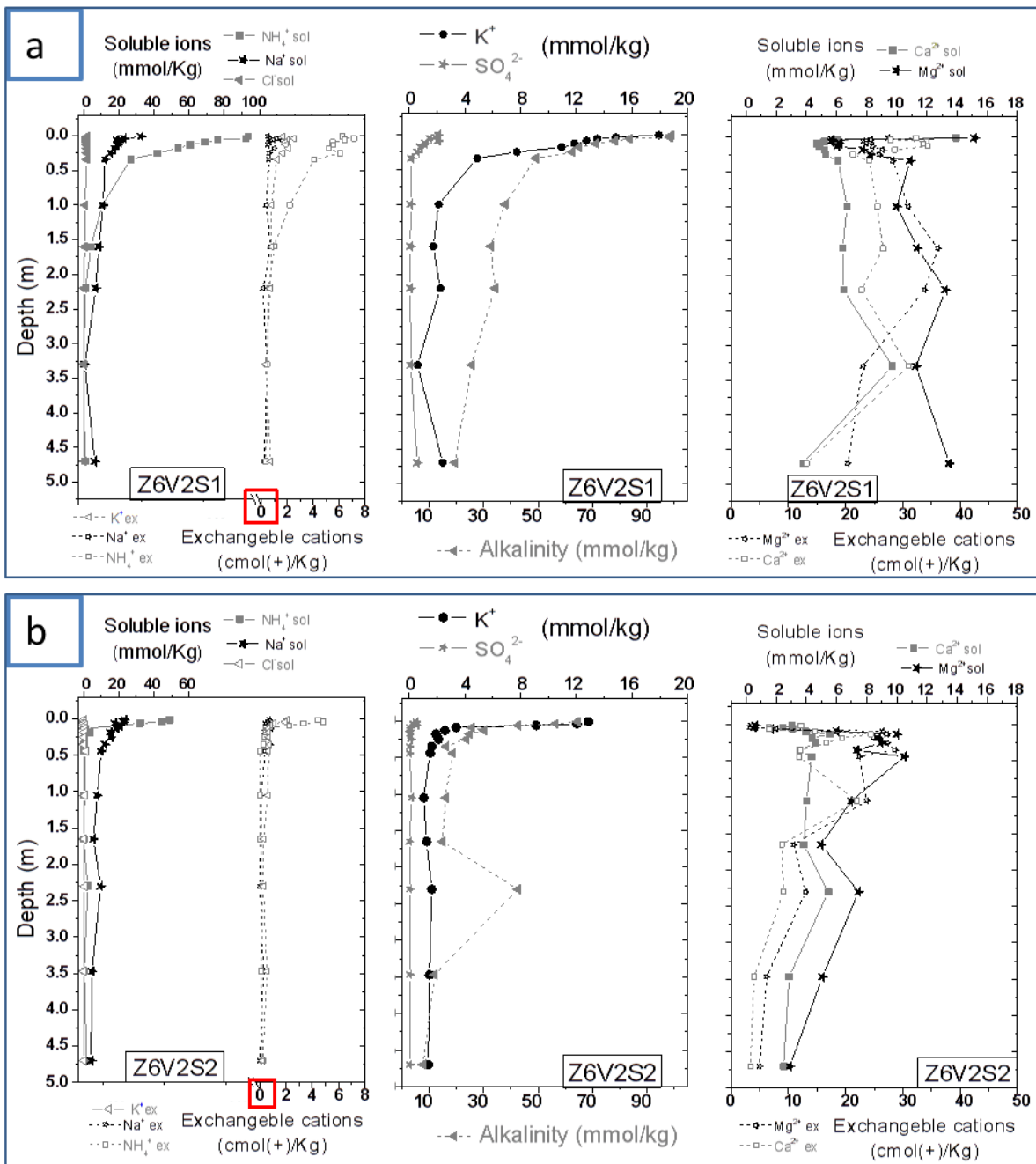


Fig. 3.25 Perfiles de iones y alcalinidad con la profundidad (depth) de Z6V2: a) S1 y b) S2.

D.4. Z1V1

Las muestras provenientes de Z1V1 muestran concentraciones de iones solubles muy bajas (<8 mmol/kg), con la única excepción del Sol_Ca²⁺ en uno de los sondeos (el Z1V1S2) (Fig. 3.26). En este caso, el Sol_Ca²⁺ tiene un nivel inicial de 81.4 mmol/kg, que rápidamente (a una profundidad de sólo 0.06 m) disminuye hasta concentraciones <8 mmol/kg. Lo mismo ocurre con los cationes de cambio, que están en bajas concentraciones, excepto el Ex_Ca²⁺ de las muestras menos profundas de Z1V1S2 (Fig. 3.26). Dicho sondeo presenta pH >6, más altos en comparación con el sonde S1 (pH <5). Esto ha hecho que la alcalinidad del lixiviado Z1V1L, que, a diferencia de la alcalinidad de los lixiviados del resto de vertederos es debida sobre todo a los bicarbonatos (Tabla 3.1), influya significativamente en el sustrato Z1V1S2,

frente a su ausencia en el sondeo más ácido S1 (*Fig. 3.16*). En el Z1V1S2, la alcalinidad parte de niveles iniciales de 17 mmol/kg, que bajan a <2 mmol/kg a partir de los 0.06 m de profundidad. Estos valores iniciales de alcalinidad son mucho menores que los 80-100 mmol/kg registrados en los dos vertederos anteriores Z6V1 y Z6V2, con pHs y cargas orgánicas sensiblemente mayores.

El sondeo Z1V1S1 no muestra perfiles de atenuación claros para los iones, al igual que sucedía con los parámetros de CE, CITS y COTS medidos en el mismo sondeo (*Subapartado 3.1.5.C*). El Sol_{Cl}⁻, el Sol_{SO₄²⁻, el Ex_{Ca²⁺}, el Ex_{Mg²⁺} y el Ex_{K⁺} de Z1V1S1 han mostrado concentraciones bajas y constantes a lo largo de todo el perfil (0.55 ± 0.51 mmol/kg, 0.01 ± 0.03 mmol/kg, 0.98 ± 0.59 cmol(+)/kg, 0.93 ± 0.93 cmol(+)/kg y 0.12 ± 0.08 cmol(+)/kg, respectivamente). El resto de iones, solubles e intercambiables (Sol_{Na⁺}, Sol_{NH₄⁺}, Sol_{K⁺}, Sol_{Ca²⁺}, Sol_{Mg²⁺}, Ex_{Na⁺} y Ex_{NH₄⁺}) sufrieron un aumento en dos zonas de profundidades intermedias (entre 0.18 y 0.34 m y entre 0.80 y 1.18 m), dentro de las bajas concentraciones en las que se encontraban. La misma evolución fue observada anteriormente cuando se analizó el COTS del mismo sondeo Z1V1S1 (*Fig. 3.18.a*).}

El sondeo Z1V1S2 sí muestra unos perfiles de atenuación más claros, sin olvidar que los niveles iniciales son mucho menores que los de los demás sustratos, por lo que los porcentajes de disminución con respecto a los niveles iniciales son menores. Debido a estas bajas concentraciones, no hay una predominancia clara entre los iones. El Sol_{Ca²⁺}, junto con el Sol_{NH₄⁺}, el Sol_{Na⁺} y el Sol_{K⁺}, son los cationes mayoritarios en Z1V1S2, cuya carga se encuentra neutralizada mayoritariamente por HCO₃⁻ y Sol_{SO₄²⁻}. Estos componentes solubles mayoritarios, se atenúan a la misma distancia (1.2 m), que los perfiles, mucho más moderados, del Ex_{NH₄⁺}, Ex_{Ca²⁺} y Ex_{K⁺} (*Tabla 3.5*). Por otro lado, el Sol_{Cl}⁻, el Sol_{Mg²⁺}, el Ex_{Mg²⁺} y el Ex_{Na⁺} permanecieron en concentraciones muy bajas y constantes a lo largo del perfil (0.65 ± 0.41 mmol/kg, 1.0 ± 0.9 mmol/kg, 0.9 ± 0.5 cmol(+)/kg y 0.04 ± 0.02 cmol(+)/kg, respectivamente).

En los estudios de microscopía sobre las zonas superficiales de este vertedero se observaron gravas de carbonato, siendo un material muy heterogéneo. Es posible que estos niveles no retengan bien la humedad y que los solutos se hayan perdido parcialmente durante la extracción de la muestra por sondeo. De esta forma, los niveles iniciales puede que no sean muy fiables y que sea más importante ver cuándo disminuyen drásticamente las concentraciones de los iones solubles de Z1V1S2. En el sondeo Z1V1S1 no se detectan frentes y es muy ácido comparado con todos los demás, lo que implica posiblemente que la barrera no ha cumplido su función como tal, lo que es achacable a la falta de capacidad en la regulación del pH y, presumiblemente, al carácter caolínico del sustrato.

Tabla 3.5 Atenuación de los iones solubles e intercambiables en ZIVIS2

Ión	Niveles iniciales			Niveles de fondo			Profundidades de atenuación (m)		
	Soluble		Intercam-biable	Soluble		Intercam-biable	Soluble		Intercam-biable
	Ca ²⁺	Alc	Ca ²⁺	Ca ²⁺	Alc	Ca ²⁺	Ca ²⁺	Alc	Ca ²⁺
	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
	Na ⁺		K ⁺	Na ⁺		K ⁺	Na ⁺		K ⁺
	K ⁺			K ⁺			K ⁺		
ZIV1S2	81	17	23	2.4	2.4	3.3			
	4.3	2.7	0.4	0.0	0.0	0.0	1.2	1.2	1.2
	5		0.3	0.9		0.0			
	6			0.4					

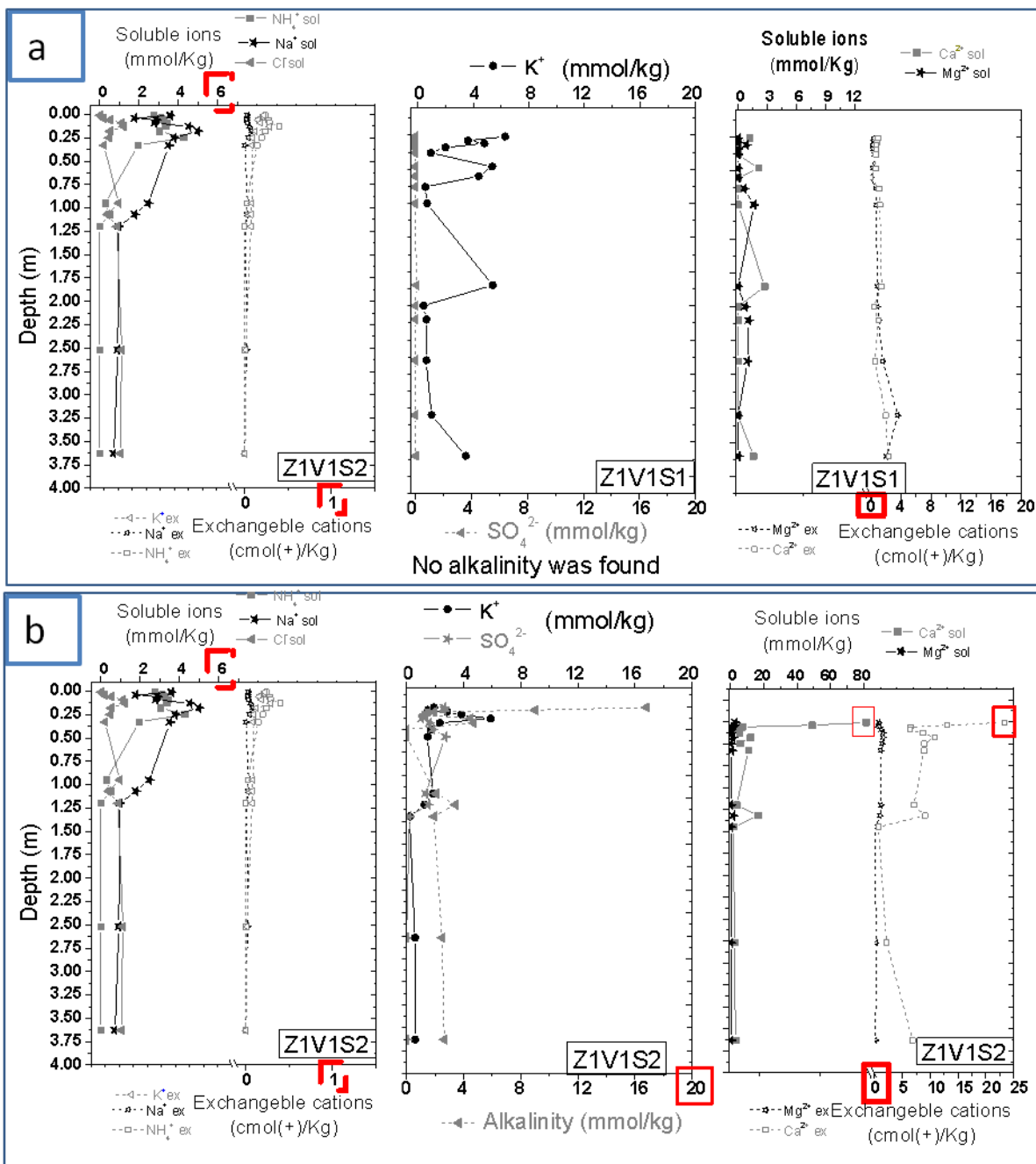


Fig. 3.26 Perfiles de iones y alcalinidad con la profundidad (depth) de ZIV1: **a)** S1 y **b)** S2.

D.5. Z5V1

El sondeo Z5V1S2 tiene niveles de concentración iniciales muy similares a los del Z5V1S3, los cuáles son algo superiores a los del sondeo Z5V1S1. De nuevo se demuestra la influencia de la capa de residuos y de la localización, ya que los sondeos Z5V1S2 y Z5V1S3 atravesaron una mayor capa de residuos y se realizaron pendiente abajo del Z5V1S1, que además tenía menos de la mitad de altura de residuos que el S2 y el S3. Las muestras del sondeo Z5V1S2 sólo llegan hasta 0.68 m lo que no es suficiente para ver los niveles de fondo de los parámetros, aunque sí para observar una importante disminución progresiva de los valores iniciales. Así, en la última muestra de dicho sondeo (a 0.68 m de profundidad), todos estos parámetros habían disminuido sus niveles iniciales en más de un 80%. Debido a esta gran disminución, el sondeo se incluye en la *Tabla 3.6*.

En el sustrato del vertedero Z5V1 se midieron los niveles de concentración iniciales de los iones más altos, después de los de Z4V1 (*Tabla 3.6*). Por otro lado, es el único, junto con el sondeo Z4V1S2, en el que no se detectó Sol_SO_4^{2-} . Al igual que ocurría en los perfiles de CE, CITS y COTS de Z5V1, la atenuación de los iones sigue un ritmo más homogéneo que en el resto de sustratos, sin observarse una disminución tan drástica, en los primeros centímetros de profundidad. Este sustrato presenta perfiles de atenuación en todos los iones, excepto en los componentes de calcio y magnesio (*Fig. 3.27*), los cuales aumentan a mayores profundidades, debido al tramo carbonatado caracterizado en profundidades intermedias (*Tabla IV.5.6, Apéndice IV*). Por esto, no se deben considerar iones característicos del frente de contaminación. Los iones solubles e intercambiables se atenúan a la misma profundidad, que difiere según el sondeo (1.75 m en el Z5V1S1 y 1.05 en Z5V1S3). A diferencia del Z4V1, Z6V1 y Z6V2, donde el sondeo con mayores niveles de concentración iniciales era el que tenía la mayor profundidad de atenuación, en el Z5V1 ocurre lo contrario, atenuándose en el Z5V1S1 más tarde que en el Z5V1S3, de mayor contenido en sales. Esto demuestra la importancia de valores más altos de CIC, SSA y contenido en filosilicatos en Z5V1S3 que en Z5V1S1. En los sondeos Z5V1S2 y S3, existen varios niveles intermedios de mayor contenido en arcilla, próximos al 50%, de carácter esmectítico, que no hay en el Z5V1S1. La mayor superficie específica es lo que en esta ocasión ha podido ser determinante en la contención del frente de contaminación en los sondeos Z5V1S2 y Z5V1S3, con respecto al Z5V1S1, en el cual la mayoría de las muestras contienen menos de un 35% de arcilla y una superficie específica baja.

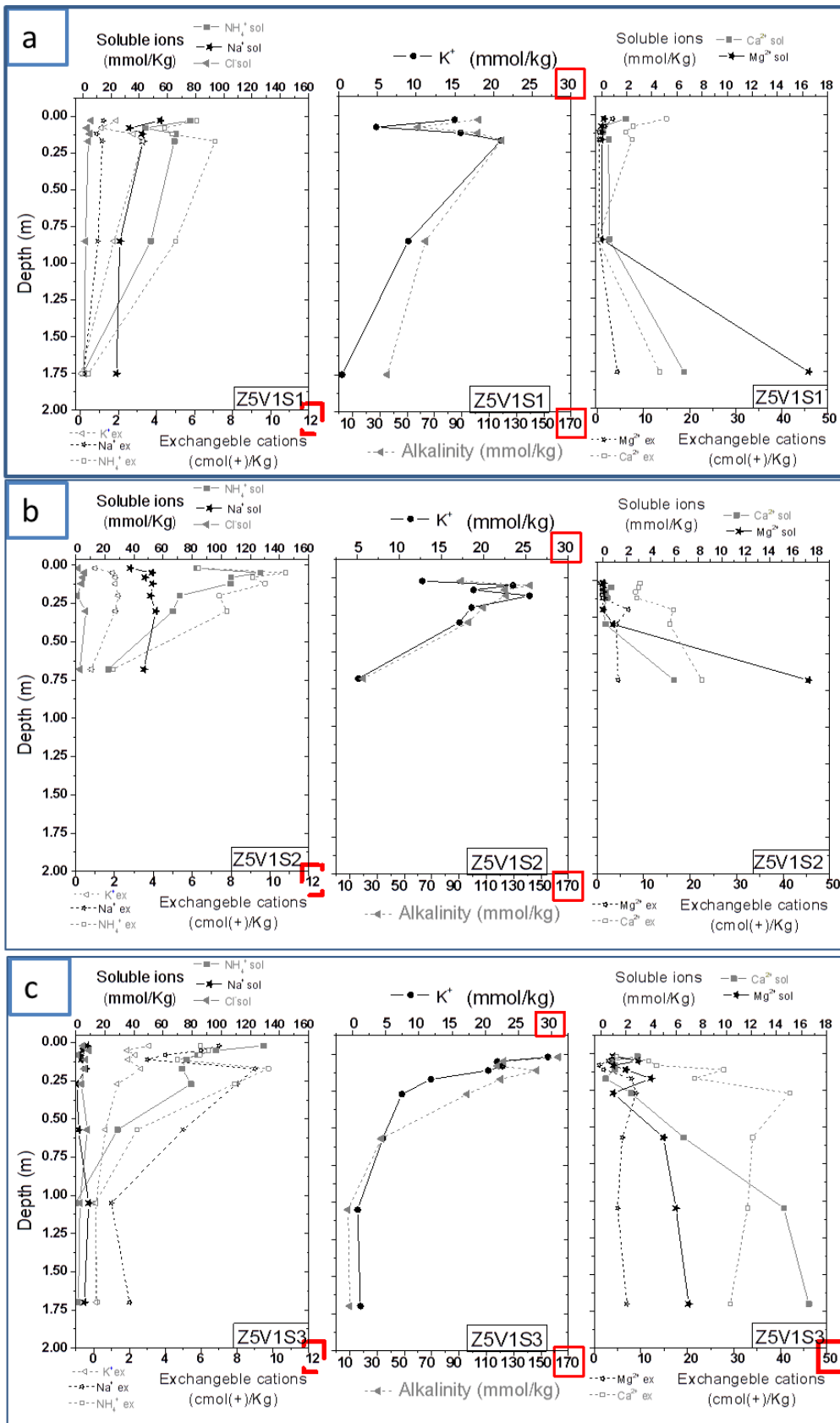


Fig. 3.27 Perfiles de iones y alcalinidad con la profundidad (depth) de Z5V1: a) S1, b) S2 y c) S3.

Tabla 3.6 Niveles iniciales y de fondo de iones solubles mayoritarios, alcalinidad (mmol/kg) y cationes intercambiables dominantes (cmol(+)/kg) en los vertederos. Profundidades de atenuación

Ión dominante	Niveles iniciales						Niveles de fondo						Profundidades de atenuación (m)					
	Sol_Catión		Sol_Anión		Ex_Catión		Sol_Catión		Sol_Anión		Ex_Catión		Sol_Catión		Sol_Anión		Ex_Catión	
	Sol_Na ⁺	Sol_Cl ⁻	Sol_NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	Ex_NH ₄ ⁺	Ex_Na ⁺	Sol_Na ⁺	Sol_Cl ⁻	Sol_NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	Ex_NH ₄ ⁺	Ex_Na ⁺	Sol_Na ⁺	Sol_Cl ⁻	Sol_NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	Ex_NH ₄ ⁺	Ex_Na ⁺
Z4V1S1	600	800	7.8	27	30	1.4	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55
S2	270	450	3.3	15	8	0.2	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Ión dominante	Sol_NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	Ex_NH ₄ ⁺	Sol_NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	Ex_NH ₄ ⁺	Sol_NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	Ex_NH ₄ ⁺	Ex_NH ₄ ⁺	Sol_NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	Ex_NH ₄ ⁺	Ex_NH ₄ ⁺	Sol_NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	Ex_NH ₄ ⁺	Ex_NH ₄ ⁺
Z6V1S1	72	80	3.7	3	10	0.1	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
S2	90	97	6.5	3	10	0.1	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15
Ión dominante	Sol_NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	Ex_NH ₄ ⁺	Sol_NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	Ex_NH ₄ ⁺	Sol_NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	Ex_NH ₄ ⁺	Ex_NH ₄ ⁺	Sol_NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	Ex_NH ₄ ⁺	Ex_NH ₄ ⁺	Sol_NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	Ex_NH ₄ ⁺	Ex_NH ₄ ⁺
Z6V2S1	95	100	7.2	4	20	0.5	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
S2	50	65	4.8	0.5	7	<0.1	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Ión dominante	Sol_Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	Ex_Ca ²⁺	Sol_Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	Ex_Ca ²⁺	Sol_Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	Ex_Ca ²⁺	Ex_Ca ²⁺	Sol_Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	Ex_Ca ²⁺	Ex_Ca ²⁺	Sol_Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	Ex_Ca ²⁺	Ex_Ca ²⁺
Z1V1S2	81	17	23	2.4	2.4	3.3	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Ión dominante	Sol_NH ₄ ⁺	Alcalinidad	Ex_NH ₄ ⁺	Sol_NH ₄ ⁺	Alcalinidad	Ex_NH ₄ ⁺	Sol_NH ₄ ⁺	Alcalinidad	Ex_NH ₄ ⁺	Alcalinidad	Ex_NH ₄ ⁺	Sol_NH ₄ ⁺	Alcalinidad	Ex_NH ₄ ⁺	Sol_NH ₄ ⁺	Alcalinidad	Ex_NH ₄ ⁺	Ex_NH ₄ ⁺
Z5V1S1	76	120	7	0	35	0.4	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
S2	130	140	11	22	20	1.9	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68
S3	130	162	10	0.1	10	0.1	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05

^a A los 0.34 m, los niveles iniciales de la alcalinidad (HCO₃⁻) en Z6V2S1 ya habían disminuido en un 50%.

E) Metales pesados (MP) e hierro (Fe) del suelo, por vertederos

Los datos obtenidos se recogen en las *Tablas IV.1.4, IV.2.4, IV.3.4, IV.4.4 y IV.5.4 (Apéndice IV)*. Las concentraciones de los MP medidos (Cd, Cu, Cr, Pb, Zn) son bajas (del orden de $\mu\text{g/g}$) comparadas con los límites establecidos según la comunidad autónoma correspondiente (ORDEN 2770/2006, Comunidad de Madrid, PROYECTO DE DECRETO 2012, Comunidad de Andalucía), ya que los niveles genéricos de referencia de los metales en suelos deben definirlos cada región en función de su geología.

Estos componentes se encuentran precipitados debido al pH básico y al ambiente reductor que prima en los sustratos bajo los vertederos. Así, se ve favorecida la presencia de las especies reducidas de los metales, las cuales precipitan fácilmente como sulfuros, hidróxidos y carbonatos. Esto no es así en el sustrato de Z1V1S1 cuya ausencia de carbonatos, pH ácido y carácter caolínico, favorece la movilización de los metales. Se puede observar la importancia del pH en la retención de los MP al comparar ambos sondeos del mismo vertedero: Z1V1S1 con un pH de 5 y perfiles de MP heterogéneos, mientras que Z1V1S2 con un pH de 7.4 en la muestra más superficial, presenta una fuerte atenuación después de esta primera muestra, en tan sólo 0.04 m (*Fig. 3.28*).

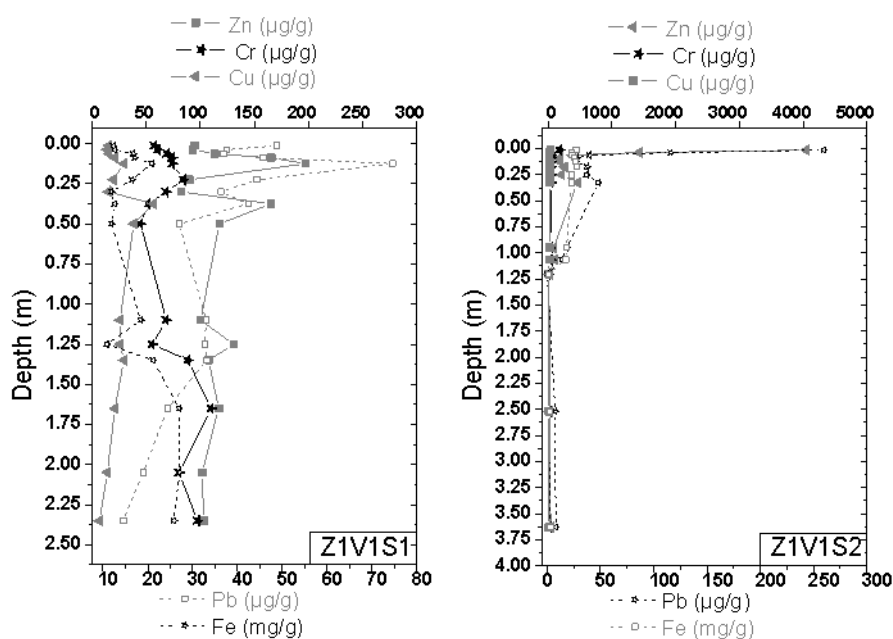


Fig. 3.28 Perfiles de Zn, Cr, Cu, Pb e Fe en Z1V1S1 (izquierda) y Z1V1S2 (derecha).

En general, los metales poseen una escasa variación y, en el caso de presentar un perfil de atenuación, las concentraciones de los MP están en niveles muy bajos (*Fig. 3.29 izquierda*) o se atenúan en los primeros cm (*Fig. 3.29 derecha*). Debido a esto, en general no se describen estos resultados, aunque se tienen en cuenta para el tratamiento estadístico.

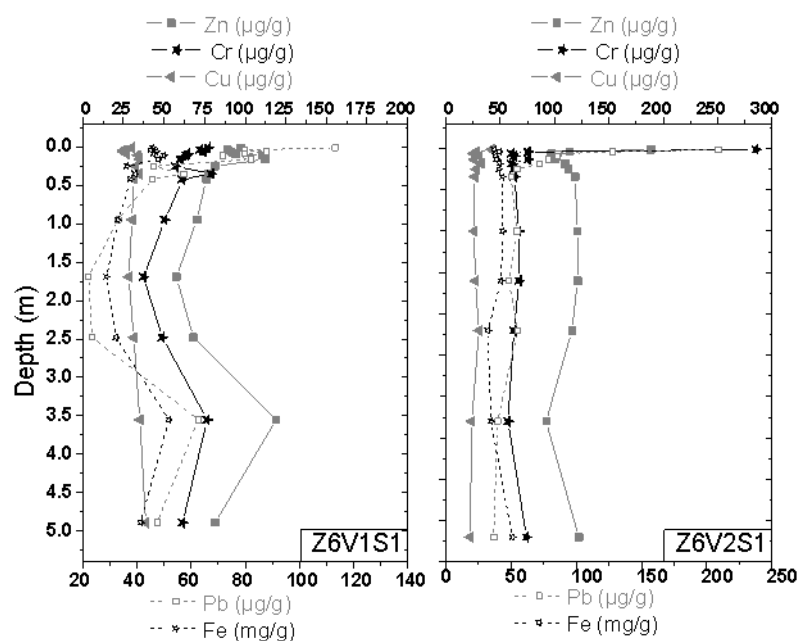


Fig. 3.29 Perfiles de Zn, Cr, Cu, Pb e Fe en Z6V1 (izquierda) y Z6V2 (derecha).

3.1.6 Análisis de componentes principales (ACP)

Los resultados fueron analizados estadísticamente por medio de un análisis de componentes principales (ACP) que redujo la dimensionalidad de los datos. Los datos de partida para realizar el análisis son los valores de 34 parámetros estudiados (variables) para cada una de las muestras. La lista de variables incluidas se muestra en la *Tabla 3.7*. El ACP calcula la matriz de correlaciones de las variables y, posteriormente, su matriz diagonal, que es la que reduce la dimensión de los datos (aplicación del álgebra lineal). La matriz de correlaciones se recoge en la *Tabla V.1* y la matriz diagonal en la *Tabla V.2*, ambas en el *Apéndice V*.

Tabla 3.7 Variables de partida para el ACP

1. pH	9. Sol_K ⁺	17. Ex_Na ⁺	25. Feldespato-K	33. Cu
2. Eh	10. Sol_Ca ²⁺	18. Ex_K ⁺	26. Calcita	34. Fe
3. CE	11. Sol_Mg ²⁺	19. Ex_Ca ²⁺	27. Dolomita	
4. COTS	12. Sol_Cl ⁻	20. Ex_Mg ²⁺	28. Superficie específica	
5. CITS	13. Alcalinidad	21. CIC	29. Zn	
6. h	14. Sol_SO ₄ ²⁻	22. Filosilicatos	30. Cd	
7. Sol_NH ₄ ⁺	15. Sol_F ⁻	23. Cuarzo	31. Pb	
8. Sol_Na ⁺	16. Ex_NH ₄ ⁺	24. Feldespato-Na	32. Cr	

Como resultado de la matriz diagonal (*Tabla V.2, Apéndice V*), las 34 variables iniciales (*Tabla 3.7*) se transformaron en 34 variables ortogonales; i.e., sin correlación entre ellas, llamadas componentes principales (CPs). Los CPs se muestran ordenados del que tiene mayor autovalor al que tiene menos, en la *Tabla 3.8*. Los autovalores representan la variabilidad de los datos explicada por los CPs. A mayor autovalor, más varianza recoge ese CP y más representativo es de la distribución que sufren los datos con las variables. De acuerdo con el criterio de Cattell & Jaspers (1967), los CPs que tengan un autovalor >1, contienen más información que las variables originales (*Tabla 3.7*). Así, se escogen los siete primeros CPs

3. RESULTADOS

(Fig. 3.30) de los 34 CPs (Tabla 3.8). Las cargas que tienen las 34 variables originales en cada uno de los siete CPs más significativos calculados por el ACP, se recoge en la Tabla V.3 (Apéndice V).

Tabla 3.8 Componentes principales (nuevas variables) y autovalores (varianza que explican)

CP	Autovalores		
	Varianza total	Varianza (%)	Varianza acumulada (%)
1	8.17	24.04	24.04
2	6.09	17.91	41.94
3	4.88	14.36	56.30
4	2.78	8.19	64.49
5	2.19	6.43	70.92
6	1.62	4.76	75.68
7	1.16	3.42	79.10
8	0.98	2.87	81.97
9	0.77	2.25	84.22
10	0.71	2.09	86.31
11	0.66	1.93	88.24
12	0.56	1.66	89.90
13	0.49	1.45	91.35
14	0.47	1.37	92.72
15	0.39	1.15	93.87
16	0.35	1.04	94.91
17	0.31	0.91	95.82
18	0.29	0.85	96.68
19	0.25	0.74	97.41
20	0.18	0.52	97.94
21	0.16	0.47	98.40
22	0.12	0.36	98.76
23	0.10	0.29	99.05
24	0.07	0.22	99.27
25	0.06	0.16	99.43
26	0.05	0.14	99.58
27	0.04	0.11	99.68
28	0.03	0.10	99.78
29	0.03	0.08	99.86
30	0.02	0.06	99.91
31	0.01	0.04	99.95
32	0.01	0.03	99.99
33	0.00	0.01	100.00
34	0.00	0.00	10.00

Método de extracción: ACP

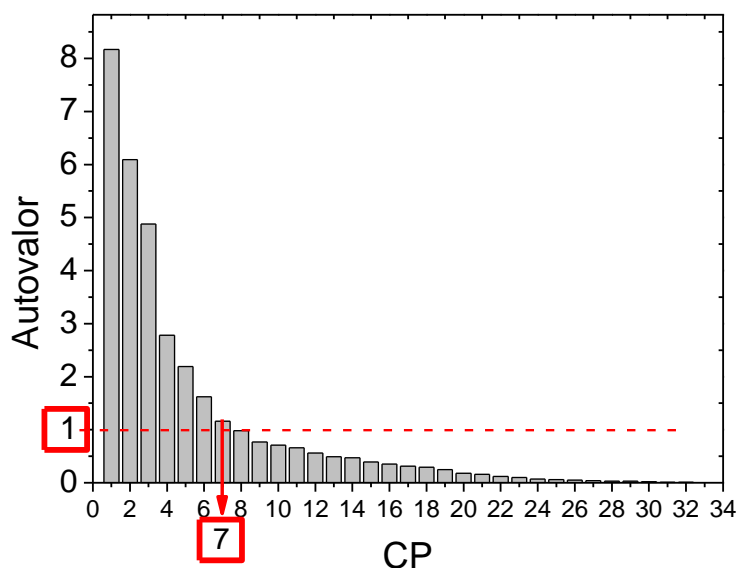


Fig. 3.30 Extracción de los CPs más representativos

Este método de extracción (ACP) ha permitido reducir el número de variables iniciales en siete CPs que explicaban el 80% de la varianza de los datos. Este porcentaje es muy bueno, teniendo en cuenta el número considerable de variables de distinta naturaleza (tanto químicas, como físicas). Los CPs más importantes son el 1, 2 y 3, que incluyen más del 50% de la

varianza total. Así se consigue reducir el gran número inicial de variables sin perder mucha información, lo que facilitará la discusión de resultados.

Para saber las variables originales que más contribuyen en cada CP y de qué forma, se aplicó una rotación Varimax Kaiser (*Tabla 3.9*). Esta técnica resaltó la partición de las variables originales que más influyeron en los CPs y eliminó la participación de las que menos contribuyeron a su formación. Además, el cálculo permitió asociar las variables iniciales que están correlacionadas.

Tabla 3.9 Participación de las variables más importante en los CPs (Método de rotación: Varimax Kaiser)

CP	Varianza (%)	Variables (correlación)	
		Correlación <0	Correlación >0
1	24.04		Sol_Na ⁺ (0.976) CE (0.960) Sol_Cl ⁻ (0.955) Sol_F ⁻ (0.941) Ex_Na ⁺ (0.915) CITS (0.783) Cr (0.655) Cu (0.643) Cal (0.570)
2	17.91	Eh (-0.551)	Sol_NH ₄ ⁺ (0.969) Alcalinidad (0.964) Sol_K ⁺ (0.950) Ex_NH ₄ ⁺ (0.947) Ex_K ⁺ (0.908) COTS (0.704) Fe (0.502)
3	14.36	Qtz (-0.761)	SSA (0.928) Filosilicatos (0.904) Ex_Mg ²⁺ (0.873) h (0.761) CIC (0.581) Pb (0.518)
4	8.19		Zn (0.941) Cd (0.927) Sol_Ca ²⁺ (0.817)
5	6.43		Dol (0.757) Ex_Ca ²⁺ (0.705) pH (0.668)
6	4.76		Kfs (0.745) Nfs (0.602)
7	3.42	Sol_SO ₄ ²⁻ (-0.509)	Fe (0.672)

h: humedad, Ex_cación: catión intercambiable, CIC: capacidad de intercambio catiónico, CE: conductividad eléctrica, Sol_ion: ión soluble, Eh: potencial rédox, Cal: calcita, Dol: dolomita, SSA: superficie específica, Kfs: feldespatos potásicos, Nfs: feldespatos sódicos.

Con el objetivo de hacer la exposición más comprensible, los CPs más importantes (1, 2 y 3) se nombrarán en función de las variables en vez del número que los ordena según la varianza que explican. Así, en futuras ocasiones, nos referiremos al CP 1, como el *componente inorgánico*; al CP 2, como el *componente orgánico*; y al CP 3, como el *componente litológico*.

Para clarificar el significado de la *Tabla 3.9*, se expone como ejemplo el CP 3 (*litológico*). Dicho componente explica el 14% de la varianza total de los datos y fue resultado de todas las variables iniciales (*Tabla V.3*, en *Apéndice V*), pero sólo siete de las 34 contribuyeron de forma más significativa a sus valores. Así, el componente litológico está relacionado negativamente con el cuarzo, mientras que la superficie específica, los filosilicatos, el Ex_Mg^{2+} , la humedad, la CIC y el Pb contribuyen de forma positiva a este CP.

Por último, los valores de las 133 muestras analizadas de los vertederos para cada uno de los siete CPs se muestran en la *Tabla V.4* (*Apéndice V*).

3.2 Experimento de demostración sobre una barrera geológica añadida

La arcilla de Bailén es una arcilla convencional cuyo uso principal es la fabricación de cerámica estructural. Esta arcilla, junto a otras arcillas de uso similar, fue caracterizada en ensayos de estudios previos (Cuevas et al., 2009 y Rogel et al., 2009) cuyo objetivo era cumplir con el criterio de permeabilidad que exige la normativa de vertederos. La arcilla de Bailén se seleccionó entre otras arcillas estudiadas para un experimento de demostración. El criterio de selección es que presenta una composición mineralógica heterogénea, con un contenido en arcilla próximo al 50%, mostrando un compendio de características, a priori, frecuentes en un material arcilloso disponible en el entorno próximo de vertederos sobre rocas sedimentarias arcillosas en España. Estas características son la presencia de carbonatos, trazas de pirita y materia orgánica y cierto contenido en sales solubles, principalmente sulfatos. Se pretende así evitar seleccionar arcillas de elevada pureza que las hicieran singulares y poco representativas, además de probar a largo plazo un material relativamente desfavorable.

A continuación, se describen los resultados del experimento de demostración, correspondiente a la interacción durante cuatro años entre distintos lixiviados y el modelo de la barrera geológica añadida. Las características iniciales de la arcilla y el diseño del experimento se encuentran descritos en el *Subapartado 2.1.2*.

3.2.1 Observaciones in situ, medidas del lixiviado L4 y del fango superficial

Aproximadamente a los tres años del transcurso del experimento, por causas de fuerza mayor, fue necesario el traslado de las columnas instaladas en una caseta de obra climatizada de un polígono industrial. Durante el transporte se produjeron algunas grietas microscópicas en el tramo de cilindro de metacrilato que no se encontraba relleno de arcilla, de tal forma que se perdió parte del lixiviado, quedando apenas 2 cm de líquido en la parte superior de la arcilla con aspecto fangoso. Afortunadamente, la columna A2L4, correspondiente al lixiviado con mayor carga orgánica y el que representa estrictamente a un caso real, sufrió pocas pérdidas.

Las grietas se sellaron y se dejó interaccionar el material hasta completar los cuatro años para el desmantelamiento, como se había planeado. Se asumió que gran parte de la reactividad superficial ya habría tenido lugar.

El aspecto que presentó la superficie de las arcillas de Bailén (A2) en el momento en que se desmanteló el experimento (*Subapartado 2.2.2*) difirió en cada una de las columnas de arcilla (*Foto 3.30*). En las columnas con los lixiviados L1, L2 y L3, la superficie era de color marrón claro y sólo se distinguía una fina película de carácter arcilloso. No había restos de biopelículas, detectadas en casos similares con otras arcillas (Cuevas *et al.*, 2009) y se apreció la selección de los materiales granulométricamente más gruesos, hecho que fue más claramente observable en la arcilla con el lixiviado ácido L3 (*Foto 3.1.c*) debido a posibles fenómenos de disolución selectiva. En la arcilla en contacto con el agua destilada (A2L1) se observaron algunos crecimientos de algas (*Foto 3.1.a*). La superficie de la arcilla A2L4 (lixiviado real de El Garraf) mostró un tono más oscuro (*Foto 3.1.d*) probablemente causado por la reducción de sulfatos como reacción complementaria a la oxidación de la materia orgánica. El hueco que se observa en las *Foto 3.30.d* y *e*, es debido a la introducción de la sonda multi-paramétrica empleada en la medida de las condiciones finales del lixiviado.

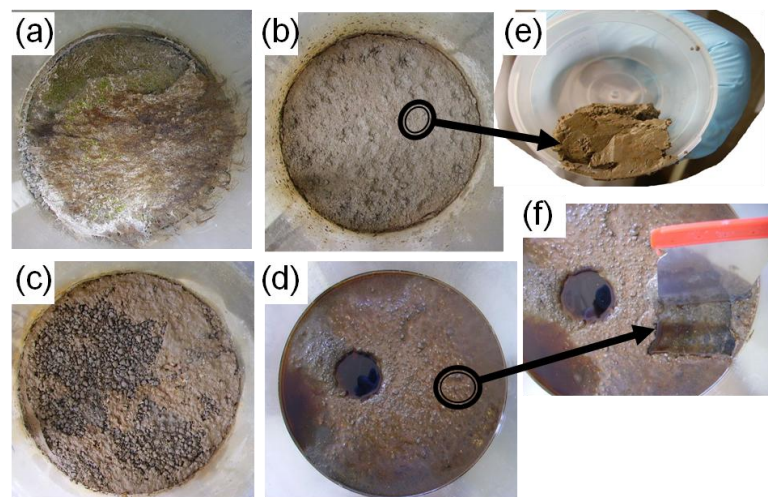


Foto 3.30. Superficie de la arcilla: **a)** con agua destilada, L1; **b)** con lixiviado básico, L2; **c)** con lixiviado ácido, L3; **d)** con lixiviado real El Garraf, L4; **e)** detalle de la superficie con L2, **f)** detalle de la superficie con L4.

En la muestra superficial de la arcilla A2L2 (lixiviado metanogénico sintético) se pueden ver manchas de óxidos de hierro que evidencian fenómenos de oxidación en superficie (*Foto 3.1.e*). En la columna de arcilla A2L4 se observa un cambio de coloración (de marrón a negro) en una zona de escaso espesor, inmediatamente debajo de la primera lámina superficial, lo que indica condiciones reductoras (*Foto 3.1.f*).

Las columnas de arcilla A2L3 y A2L4 muestran manchas más oscuras a lo largo del perfil de la arcilla (*Foto 2.7*), que no se limitan a la zona superficial en contacto con los lixiviados, lo que encaja con la suposición inicial de la precipitación de sulfuros producidos al reducirse los sulfatos cuando las condiciones son anaerobias. En el caso de la arcilla con el lixiviado acetogénico sintético (L3), el frente de color negro es irregular, profundizando en la arcilla hasta 0.12 m en algunas zonas, mientras que en otras no se aprecia. En el caso de la

3. RESULTADOS

columna A2L4, el frente es más homogéneo y tiene un mayor alcance, desde los 0.19 m en algunas zonas, hasta los 0.31 m en otras (*Foto 2.7*).

La *Tabla 3.10* y la *Fig. 2.13* recogen los datos observados en el momento previo al desmantelamiento del ensayo de demostración. Todas las columnas de arcilla se expandieron ligeramente con respecto a los 0.50 m de altura iniciales: la del lixiviado L4 en mayor medida, seguida por la del L1, la del L3 y la del L2, en ese orden.

Tabla 3.10 Observaciones de visu en las columnas de Bailén después de cuatro años

Columna	Altura de la arcilla (m)	Expansión (m)	Espesor del lixiviado (m)	Alcance medio del oscurecimiento en la arcilla (m)
A2L1	0.54	0.04	Fango (<0.01)	No detectado
A2L2	0.52	0.02	Fango (<0.01)	No detectado
A2L3	0.535	0.035	Fango (<0.01)	0.06
A2L4	0.55	0.05	0.105	0.25

Los resultados analíticos determinados en la muestra L4M01aq (fase líquida filtrada de la muestra L4M01) y en el lixiviado L4 al inicio y al final del ensayo, se comparan en la *Tabla 3.11*.

Tabla 3.11 Parámetros del lixiviado L4 al inicio y al final del experimento y de L4M01aq

Parámetros	L4 inicial	L4 final ensayo	L4M01aq
Eh (mV)	–	153.3 ^a	–
T (°C)	–	17.6 ^a	–
OD (% saturación)	–	52.6 ^a	–
pH	8.6	8.9 ^a 9.4 ^b	9.16
CE (mS/cm)	37.8	29.7	27.9
OD (mg/L)	–	4.4 ^b	–
COTS	2272	2 410	2 145
CITS	–	1 151	1 071
NH ₄ ⁺	4 575	2 773	1 741
K ⁺	2 300	1 650	–
Na ⁺	4 500	4 350	–
Mg ²⁺	111	31	–
Ca ²⁺	4.7	3.6	–
Cl ⁻	8 966	9 205	–
SO ₄ ²⁻	75.7	1 360	–
Alcalinidad	19 140	8 220	5 360
Cr	0.48	0.34	–
Pb	0.21	<0.10	–
Zn	0.32	0.10	–
Cd	<0.02	<0.02	–
Cu	–	0.05	–
Fe	27	8.1	–

Unidades mg/L, excepto potencial redox (Eh), temperatura (T), oxígeno disuelto (OD), pH y conductividad eléctrica (CE en mS/cm \leftrightarrow 10⁻² mS/m). ^a In situ, ^b Seis días después del desmantelamiento.

El pH en el L4 ha aumentado después de los cuatro años de interacción con la arcilla lo que coincide con la evolución natural de la fase más reductora (metanogénica) bajo un vertedero. Durante la metanogénesis, se produce más CO_2 y CH_4 a causa de la degradación de ácidos orgánicos, los cuales disminuyen su cantidad con el consecuente aumento del pH. En cambio, la CE, los iones que contribuyen a la alcalinidad, el NH_4^+ , el K^+ , el Mg^{2+} y, en menor medida, la concentración de Ca^{2+} y de Na^+ , han disminuido.

Teniendo en cuenta las características de la arcilla natural de Bailén (*Tabla 2.5*) que posee un agua de poro de composición sulfatada-cálcica y un complejo de cambio ocupado principalmente por calcio, los cationes del L4 (principalmente NH_4^+ , Na^+ y K^+) pueden haberse incorporado en las posiciones de cambio, desplazando a la disolución Ca^{2+} y Mg^{2+} (los que saturan principalmente y de forma natural el complejo de cambio en la arcilla) siguiendo la ley de acción de masas. Además, los cationes del lixiviado L4 (NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+}) pueden ser adsorbidos en los bordes o superficie interna con carga negativa de las arcillas y la concentración de sulfatos y carbono inorgánico disminuir por reacciones de reducción y precipitación respectivamente, disminuyendo así, su concentración en el lixiviado. La posibilidad de que los carbonatos hayan precipitado podría explicar la disminución de la alcalinidad y del Ca^{2+} . En el pH básico medido, el CO_2 liberado en solución está presente en forma de HCO_3^- el cual puede reaccionar con el exceso de Ca^{2+} (proveniente del L4, del agua de poro de la arcilla y de las posiciones de cambio al reemplazarse por los cationes mayoritarios del lixiviado) y precipitar como carbonatos.

Sin embargo, el SO_4^{2-} en el L4 ha aumentado. El predominio de iones Ca^{2+} y SO_4^{2-} de forma natural en el agua de la arcilla de Bailén, indica un posible equilibrio disolución-precipitación de sulfato cálcico (yeso) en esta arcilla (De Soto, 2011). En el difractograma de Bailén, no se ha detectado yeso (*Fig. 2.8*), por lo que se encuentra en forma de trazas y está totalmente disuelto cuando se satura la arcilla. El aumento del SO_4^{2-} en L4 podría venir dado por la propia difusión del SO_4^{2-} del agua de poro sulfatada hacia el lixiviado. Por otra parte, sí se ha detectado en DRX pirita (sulfuro de hierro). Durante la oxidación de la materia orgánica, es posible que se utilice el SO_4^{2-} como oxidante, ya que el hierro se encuentra en bajas concentraciones (*Tabla 3.11*). Si la pirita presente en la arcilla de Bailén se disuelve, aumentaría el sulfuro disuelto y desplazaría la reacción de reducción del sulfato en el sentido inverso, aumentando la cantidad de SO_4^{2-} y contribuyendo también, al aumento de su concentración en la solución.

La materia orgánica (estimada a través del COTS) y el Cl^- no han mostrado una variación importante. En el primer caso puede deberse a que el COTS no distingue entre materia orgánica más compleja (inicio del experimento) de la materia orgánica menos compleja, como resultado de la degradación (final del experimento). En el caso del Cl^- , su elevada concentración inicial y el hecho de ser una especie conservativa, no reaccionante, hace que su concentración no se vea afectada.

Finalmente, cabe destacar que los datos medidos en L4M01aq son consistentes con los datos del L4 después del ensayo.

3.2.2 Mineralogía de filosilicatos en las muestras más superficiales de la arcilla de Bailén

En este subapartado se compara la mineralogía de arcillas del material de partida (Bailén) y de las muestras en contacto con los lixiviados durante el experimento de demostración. Para ello se utilizaron los tres métodos indicados en el *Subapartado 2.3.4*: secado al aire, solvatación con glicerol (en las muestras: Bailén, L3M01crust, L3M01, L3M02, L3M03, L4M01, L4M02, L4M03) o etilenglicol (en las muestras: Bailén, L1M05, L2M04, L4M5.1 y L4M5.2) y calentamiento a 550 °C.

En cuanto a la arcilla original de Bailén, las muestras secadas al aire muestran tres picos principales en la región de 2 a 15 $2^\circ\theta$ (*Fig. 3.31*, representación en negro). El primero a 1.43 nm (con una anchura a mitad de altura de 1.47 $2^\circ\theta$ y asimétrica), el segundo, a 1.00 nm (más intenso, estrecho y simétrico, con una anchura a mitad de altura de 0.41 $2^\circ\theta$) y el tercero, de las mismas características que el segundo, pero menos intenso, a 0.71 nm (y con una anchura de 0.33 $2^\circ\theta$).

El pico más importante es el que aparece a 1.00 nm en los distintos tratamientos (*Fig. 3.31*), reflejando la naturaleza no expansiva (no varía el espaciado bajo los tratamientos de etilenglicol y glicerol) y la resistencia a cambiar la posición del espaciado basal en la calcinación (tratamiento térmico) características de la illita. Así, este filosilicato es el que compone la mayor parte de la fracción arcilla de Bailén. El pico a 1.47 nm en la muestra secada al aire (el segundo mineral de la arcilla en mayor proporción, después de la illita a 1.00 nm) puede corresponder a clorita, vermiculita y/o esmectita. En los difractogramas con etilenglicol y con glicerol, la mayor parte del pico ha expandido a 1.74 y 1.77 nm, respectivamente y en los difractogramas sometidos al tratamiento térmico (550 °C) ha disminuido bruscamente su intensidad (*Fig. 3.31*). Ambos procesos demuestran que la esmectita (mineral expandible) es uno de los minerales presentes. Al mismo tiempo, se ha detectado otra pequeña parte (de poca intensidad) que no expande con glicerol o etilenglicol, permaneciendo a ≈ 1.4 nm, lo que indica la existencia de clorita. Este pico es más intenso en el tratamiento térmico de 550 °C (1.38 nm) que en los otros (*Fig. 3.31*), lo que es típico de cloritas (Brown & Brindley, 1984).

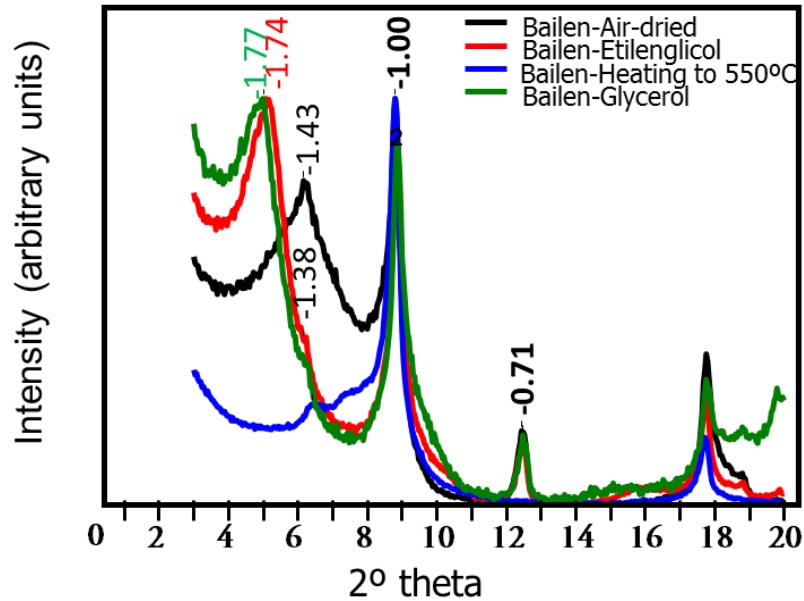


Fig. 3.31 Difractogramas de la arcilla original de Bailén secado al aire (air-dried), con etilenglicol o glicerol, y tratamiento térmico (heating to 550 °C), en el que se marcan sobre los picos los valores del espaciado (nm).

Por último, el pico en el difractograma secado al aire de 0.7 nm, se hace menos intenso con el glicerol y desaparece con el tratamiento térmico. Aunque, como se ha señalado unas líneas más arriba, las cloritas en general son estables frente al calentamiento, las cloritas férricas (donde la proporción de Fe en las posiciones octaédricas es >30%) sí cambian a 550 °C. Tanto la clorita rica en hierro como la caolinita dan lugar a estos comportamientos en cada tratamiento. Para diferenciarlas se examinó el difractograma de polvo desorientado en la región de 24 a 26 2 θ y se observó que el pico diagnóstico correspondiente a estos filosilicatos, está en torno a 0.354 nm en vez de 0.358 nm, lo que indica el predominio de clorita (Fig. 3.32).

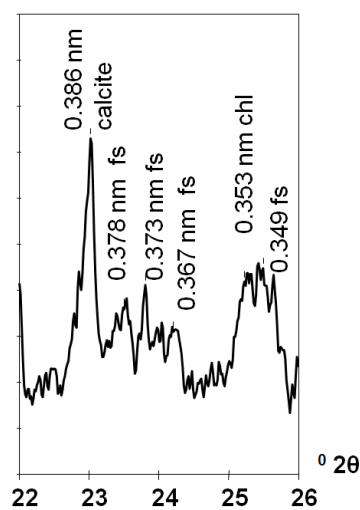


Fig. 3.32 Detalle del difractograma de polvo desorientado de Bailén y valores del espaciado (nm). Calcite: calcita, fs: fedespatos, chl: clorita.

Las características cristaloquímicas de los filosilicatos presentes (ilitas, esmectitas y cloritas en este caso), se pueden determinar cualitativamente observando las reflexiones correspondientes al espaciado 060 en el difractograma de polvo desorientado. Si la reflexión de 060 está próxima 0.150 nm se trata de un filosilicato dioctaédrico alumínico (ilita o montmorillonita, la esmectita dioctaédrica más común). Si la reflexión está a 0.151-0.152 nm puede ser debido a una importante incorporación de hierro en la estructura dioctaédrica (ilitas férricas, fengita o, si es una esmectita, nontronita). Entre 0.152 y 0.153 nm se sitúan esmectitas trioctaédricas de tipo saponita-estevensita, que incorporan magnesio en su estructura; y a 0.154 nm estarían biotitas (mica trioctaédrica) y cloritas trioctaédrica. Como se muestra en la *Fig. 3.33*, hay varios picos que se pueden asignar a filosilicatos: el primero, es un hombro a 0.1537 nm sobre el pico de cuarzo a 1.540 nm, correspondiente a cloritas de tipo trioctaédrico; el segundo, próximo a 0.1525 nm, pertenece a esmectitas trioctaédricas ($Mg^{2+[VI]}$) y, finalmente el pico a 0.150 nm indica la predominancia de filosilicatos dioctaédricos ($Al^{3+[VI]}$) y el pico a 0.151 nm cierta incorporación de hierro ($Fe^{3+[VI]}$). Por tanto, la arcilla de Bailén estudiada se compone predominantemente de ilitas y esmectitas dioctaédricas, en menor medida también trioctaédricas y seguido de cloritas ricas en hierro.

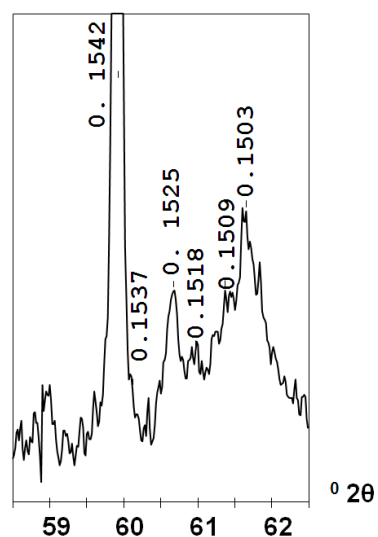


Fig. 3.33 Detalle del difractograma de polvo desorientado de Bailén y valores del espaciado (nm) en la región de 060.

Las muestras de Bailén del experimento donde se estudiaron las características de la fracción arcilla y su posible alteración por la interacción con los distintos lixiviados corresponden a A2L1M5, A2L2M04, A2L3M01crust, A2L3M01, A2L3M02, A2L3M03, A2L4M01, A2L4M02, A2L4M03, A2L4M5.1 y A2L4M5.2 (*Fig. 3.34*). Los difractogramas se muestran en las *Figs. de VI.5 a VI.15* (Apéndice VI).

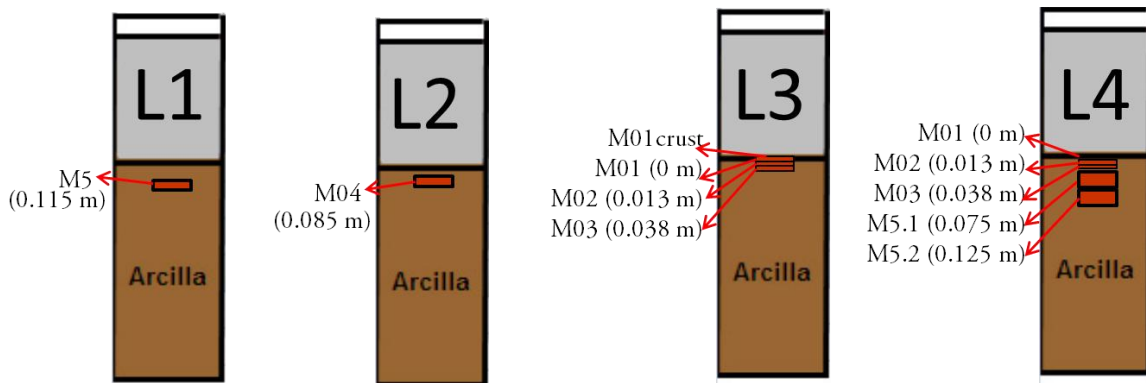


Fig. 3.34 Representación y profundidad de las muestras en las columnas de Bailén analizadas en DRX.

Estas arcillas en contacto con los lixiviados, produjeron difractogramas parecidos al de la arcilla inicial, de naturaleza mayoritariamente ilítica.

Al comparar la región 060 de los difractogramas de mineralogía global, se aprecian cambios muy pequeños en las muestras en contacto con los lixiviados con respecto a la muestra original de Bailén. Estas variaciones consisten en una ligera disminución de filosilicatos tipo dioctaédrico **férricos** y aluminicos (0.150-0.151 nm), el incremento de la intensidad de los picos a 0.1518 y 0.1525 nm, probablemente debido a la presencia de fases **férricas** dioctaédricas (tipo nontronita) o trioctaédricas (tipo estevensita); y, finalmente, la práctica desaparición del pico de las cloritas férricas a 0.154 nm (*Fig. 3.35*). La presencia de nontronita es menos probable ya que implicaría un predominio de la fase expandible, lo que no se ha observado de forma clara en los difractogramas con etilenglicol y glicerol.

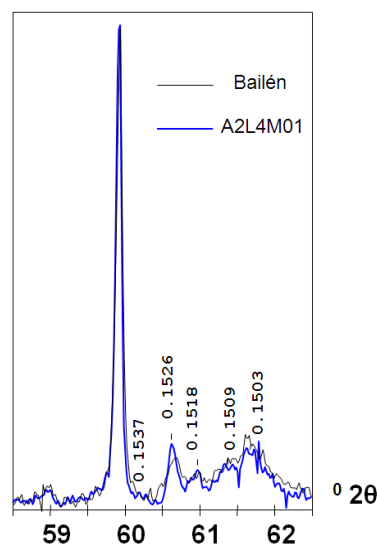


Fig. 3.35 Muestras de Bailén y A2L4 de DRX de polvo desorientado y valores del espaciado (nm) (detalle en la región de 060).

Los orientados de las muestras M5.1 y M5.2 de la arcilla de Bailén en contacto con el lixiviado real L4 (el de mayor alcalinidad y CE, y con una alta carga orgánica) se secaron siguiendo un procedimiento ligeramente distinto, ya que con el procedimiento general, la suspensión pipeteada sobre el porta de vidrio se cuarteaba, despegándose en varios

fragmentos (*Foto 2.18.b*). Para evitar esto se usó un recipiente cerrado dividido en dos partes separadas por una superficie porosa, en donde se colocó una solución saturada de NH_4Cl (80% humedad relativa) en la parte inferior. Las muestras se depositaron sobre la superficie porosa, en la parte superior y, al estar la atmósfera saturada, se fueron secando lentamente.

Los difractogramas que dieron lugar estas muestras (afectadas por el lixiviado de mayor carga orgánica), mostraron un aspecto menos claro que los demás (*Fig. 3.36*) aunque, al igual que en el resto de muestras con los distintos lixiviados, la interpretación de resultados no difiere mucho de la muestra original (*Fig. 3.31*).

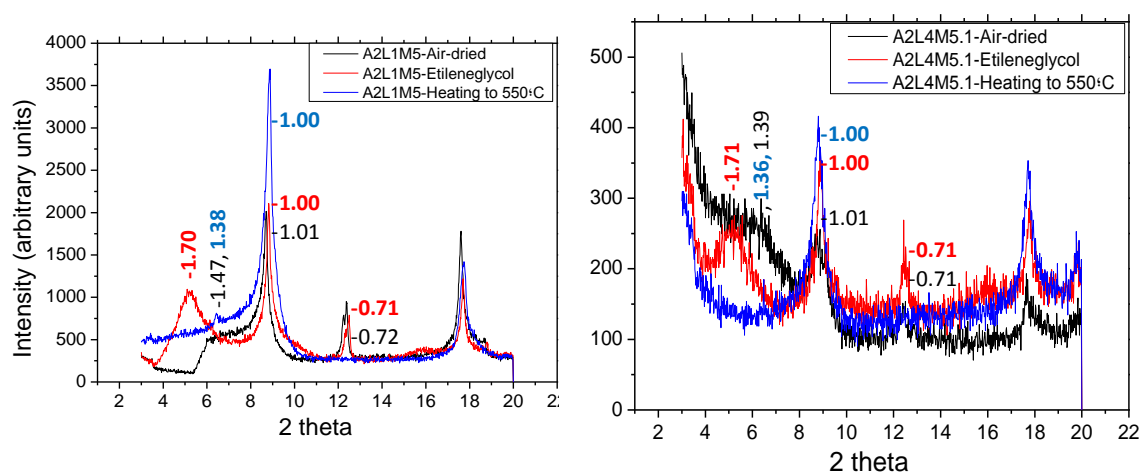


Fig. 3.36 Difractogramas orientados de A2L1 (agua destilada) y A2L4 (lixiviado real) y valores del espaciado (nm).

Para completar la caracterización de las muestras y con el fin de profundizar en el estudio de la mineralogía y de la posible incorporación de la materia orgánica en la arcilla, se usó la técnica de FTIR durante la misma estancia realizada en el Natural History Museum de Londres. Las muestras analizadas se corresponden con A2L3M01crust, A2L3M01, A2L3M02, A2L3M03, A2L4M01, A2L4M02 y A2L4M03 (*Fig. 3.34*) y los espectros de absorción se muestran en las *Figs. de VI.17 a la VI.23 (Apéndice VI)*.

Primeramente se identificaron los picos siguiendo la interpretación de Dohrmann & Kaufhold (2009), como se ilustra en la *Fig. 3.37*.

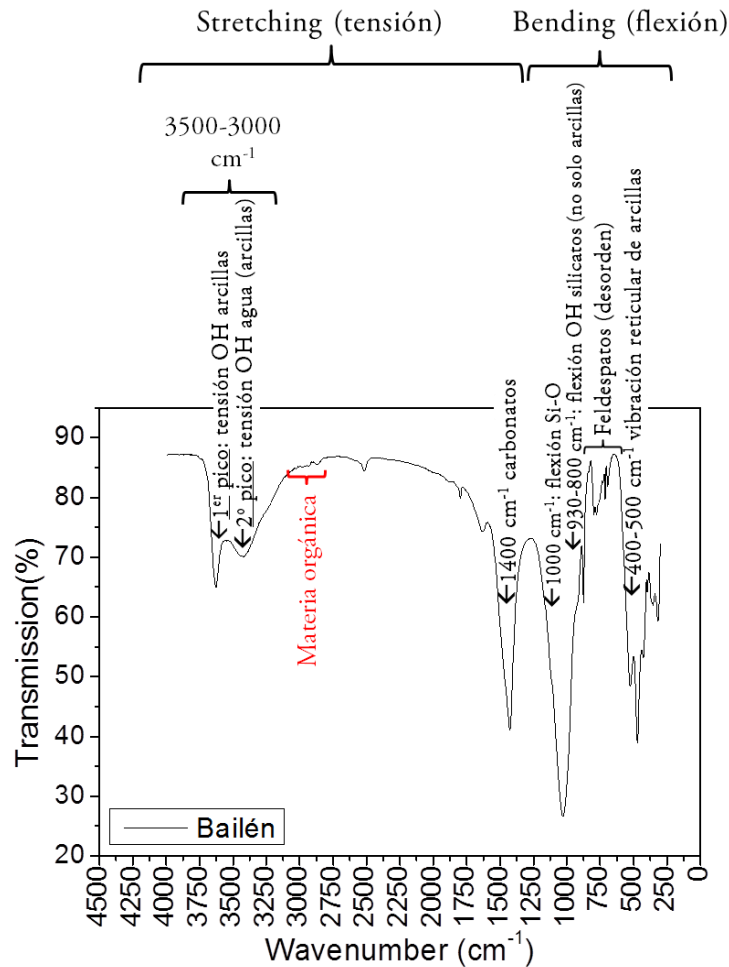


Fig. 3.37 Interpretación del espectro de FTIR en números de onda (wavenumber) de la arcilla de Bailén original.

Los filosilicatos producen bandas anchas de absorción en FTIR. En el caso de la caolinita, las bandas (en las dos regiones, tensión y flexión de las arcillas) son más agudas que las bandas anchas características de las arcillas (al igual que ocurre al utilizar la técnica de DRX). En la primera región (O-H tensión), la caolinita tiene dos bandas de absorción claras: una a 3700 cm^{-1} y otra a 3620 cm^{-1} . La primera se debe fundamentalmente a este mineral, mientras que la segunda está compartida con la ilita y la esmectita (*Fig. 3.38*). En ninguno de los espectros de la arcilla de Bailén A2 (*Apéndice VI*) se detectó absorción a 3700 cm^{-1} , por lo que se puede afirmar que el pico a 0.7 nm de los difractogramas de RX pertenece principalmente a clorita.

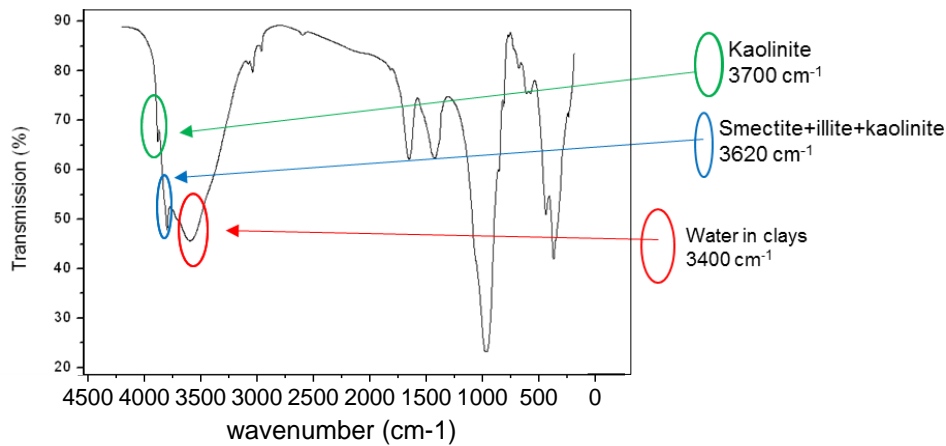


Fig. 3.38 Bandas de absorción características de caolinita (kaolinite), esmectita (smectite) e illita (illite) en la región de tensión.

La relación de intensidades entre las bandas a 3620 y 3400 cm^{-1} da información sobre el mineral de la arcilla predominante (Fig. 3.39): se trata de esmectita, cuando hay poca diferencia entre las intensidades en ambas bandas, mientras que si la diferencia es acusada, el mineral que predomina de las tres arcillas es la illita. En general (Figs. VI.17 a la VI.23, Apéndice VI), se ve un predominio de la illita, excepto en la muestra de A2L3M01, en la que pudiera haber algo más de esmectita. De todas formas, el estudio de DRX es más preciso para este tipo de determinaciones estructurales.

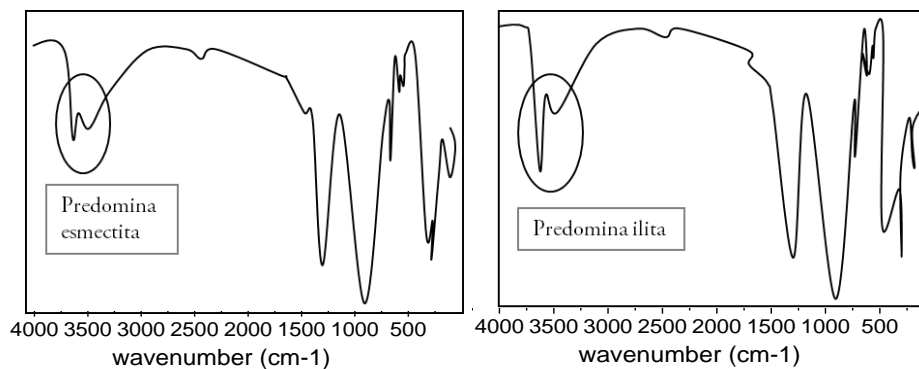


Fig. 3.39 Bandas de absorción características de arcillas ricas en esmectita o en illita (región de tensión).

Un dato que merece la pena destacar es que se distingue un pequeño aumento en la proporción de illita con la profundidad (profundidad de L4M03 > L4M02 > L4M01), en función de la evolución de las bandas de tensión a $3620\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 3.40).

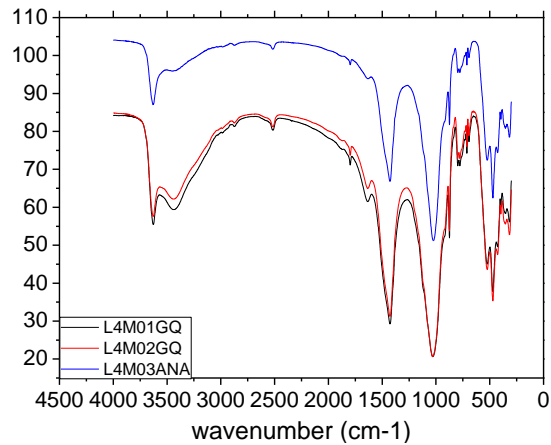


Fig. 3.40 Espectros de absorción de FTIR en números de onda (wavenumber) de las muestras superficiales de la columna A2L4.

También se ha analizado la región de flexión de las arcillas, concretamente entre los números de onda $500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ para determinar el carácter di- o trioctaédrico del mineral de la arcilla predominante en las muestras de Bailén. Según Dohrmann (2006), las esmectitas dioctaédricas suelen dar picos más afilados y de mayor intensidad que las trioctaédricas (*Fig. 3.41*). No obstante, hay que diferenciar correctamente el número de onda para evitar la fácil confusión de estas bandas con otras muy cercanas e intensas (680 cm^{-1}) pero que son debidas a esmectitas trioctaédricas.

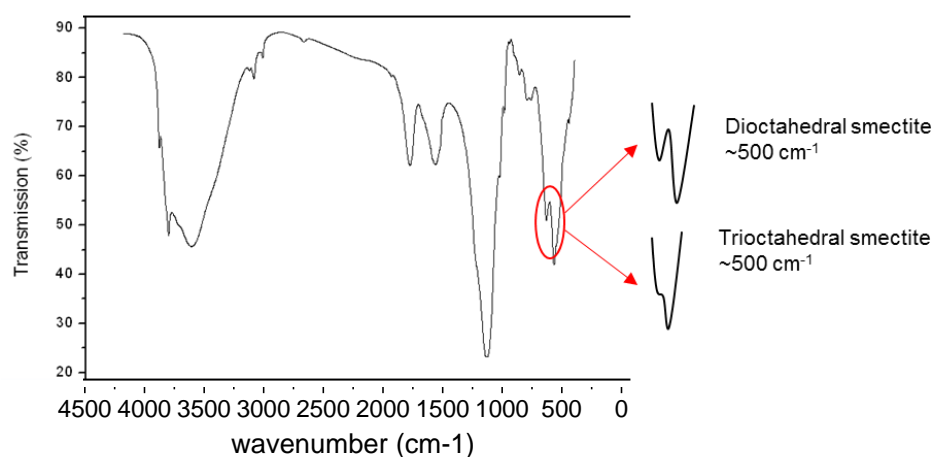


Fig. 3.41 Bandas de absorción características de esmectitas dioctaédricas o trioctaédricas (dioctahedral or trioctahedral smectite) en la región de flexión.

De acuerdo con esto, se observó que los filosilicatos presentes son fundamentalmente dioctaédricos (*Fig. 3.42*), lo que corrobora el análisis previo de los difractogramas de RX.

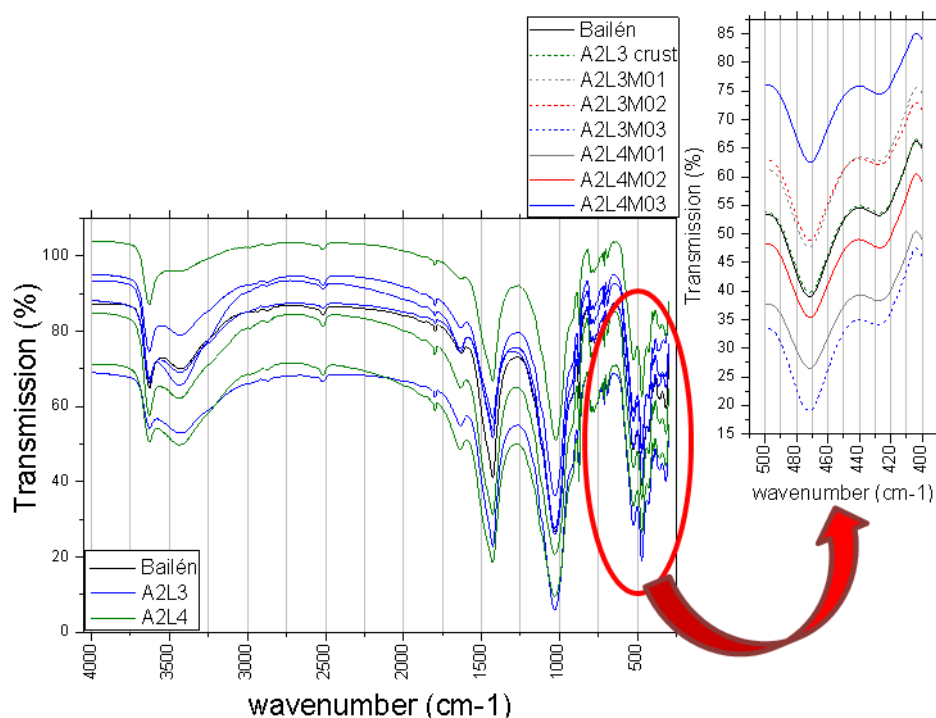


Fig. 3.42 Bandas de absorción de las muestras de Bailén original y después del experimento con los lixiviados L3 y L4. Detalle en la región de flexión.

Los espectros de FTIR también muestran bandas de todos los cationes enlazados dos a dos compartiendo un grupo hidroxilo (e.g, los cationes de la capa octaédrica de las arcillas). Estas bandas aparecen en el IR medio o cercano según el orden que se muestra en la Fig. 3.43. Del mismo modo, en la región de flexión, los enlaces catión – catión siguen un orden: los primeros en aparecer (a mayor número de onda) son los enlaces Al-Al (918 cm^{-1}), luego Al-Fe (875 cm^{-1}), luego Al-Mg y luego Fe-Fe.

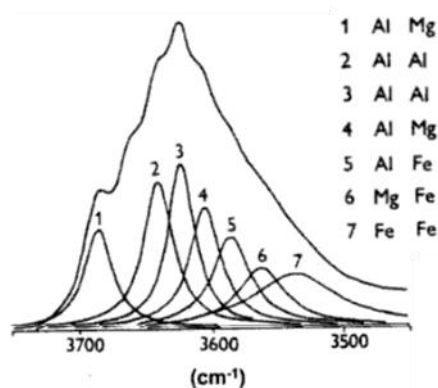


Fig. 3.43 Deconvolución del espectro entre 3700 y 3500 cm^{-1} para la montmorillonita (Madejová & Cícel, 1992).

En las muestras de A2L3, se observa el pico a $\approx 3580\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a enlaces Al-Fe (Fig. 3.44.a). En el caso de A2L4 (Fig. 3.44.b), hay una evolución desde la muestra A2L4M03, donde la banda aparece a 3560 cm^{-1} (Mg-Fe); a la muestra menos profunda (A2L4M01), a 3590 cm^{-1} (enlaces Al-Fe). En todos los casos se detecta Fe o Mg como cationes octaédricos, que están sustituyendo parcialmente al Al. La presencia de hierro en entornos octaédricos es consistente con la existencia de clorita férrica.

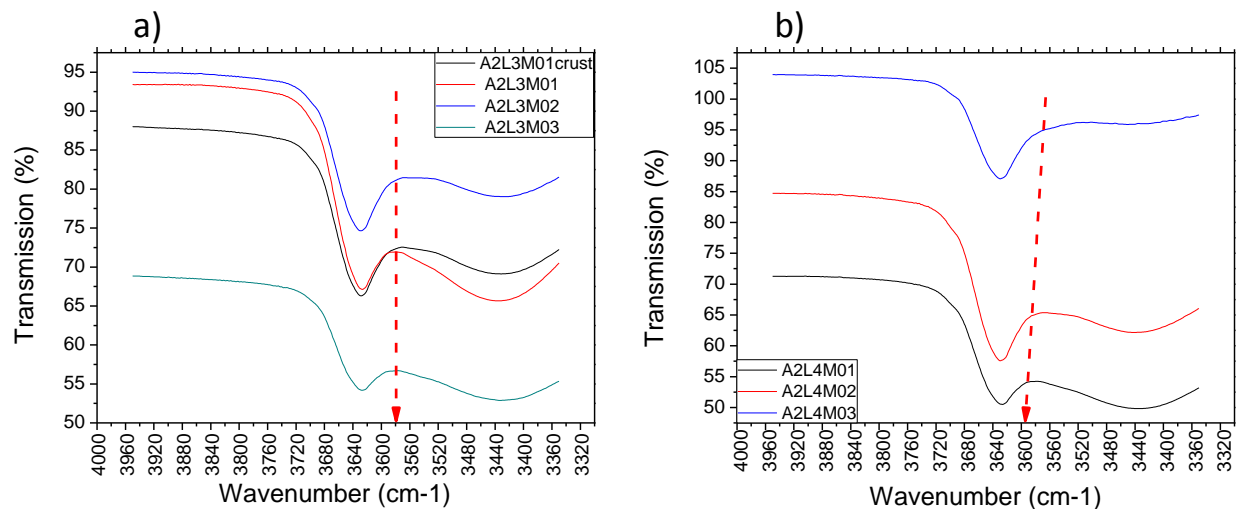


Fig. 3.44 Detalle de los espectros con números de onda (wavenumber) de las muestras de **a)** A2L3 y **b)** A2L4.

Comparando los espectros de las muestras con los de arcillas de alta pureza (Madejova, 2003), se observa que en la arcilla de Bailén predominan los entornos dioctaédricos a 3630 cm^{-1} , aunque las bandas son anchas y asimétricas indicando cierto carácter heterogéneo en los entornos de coordinación de los filosilicatos predominantes. En la región de tensión (*Fig. 3.45.a*), existe un pequeño efecto a 3567 cm^{-1} que pudiera ser de nontronita (esmectita dioctaédrica que también posee hierro como catión mayoritario en la posición octaédrica) y que aparece en todas las muestras. Sin embargo, en la región de flexión (*Fig. 3.45.b*) no es posible hacer comparaciones.

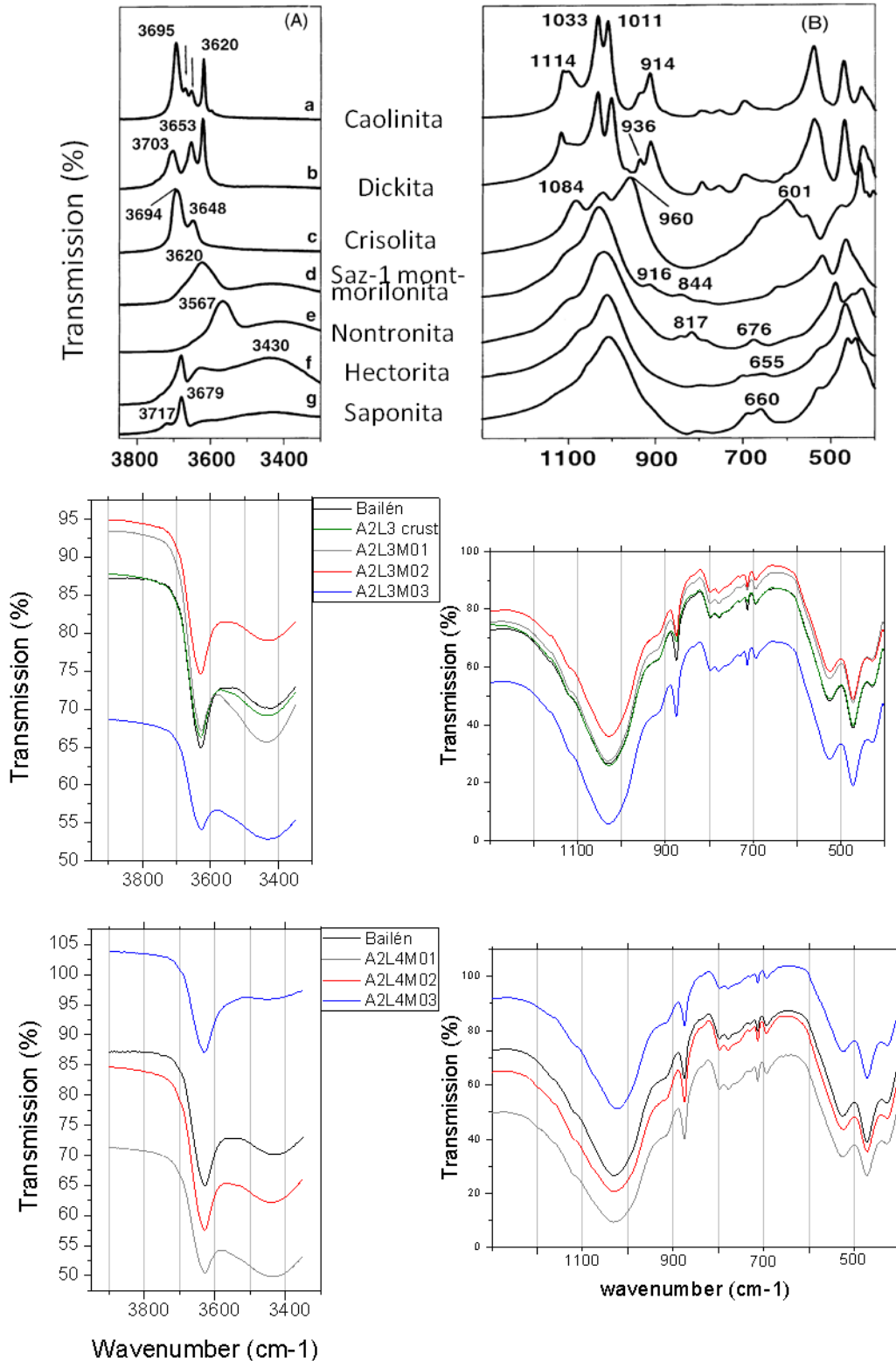


Fig. 3.45 Espectros de FTIR en la región de (A) tensión y (B) flexión de minerales de la arcilla (Madejova, 2003:3) y de muestras superficiales de las columnas A2L3 y A2L4.

Terminada la identificación, se observó que en todas las muestras (Fig. VI.17 a la VI.23) se repetían las mismas bandas con pequeñas diferencias, lo que implica que desde el punto de vista mineralógico la alteración no ha sido significativa.

En cuanto a la cantidad de los filosilicatos identificados, se calculó el % semicuantitativo de masa con respecto al total de la mineralogía global (*Tabla 3.12*) sobre los difractogramas orientados. Las muestras en contacto con los lixiviados sintéticos (L2 y L3) y con el lixiviado real (L4) disminuyeron el contenido en esmectita, con respecto a la muestra en contacto con el agua destilada (L1). Por contra, las muestras de A2L3 y A2L4 tenían mayor cantidad de illita que la A2L1. En cuanto a la clorita, no se aprecian diferencias significativas (el error relativo que se asume a esta cuantificación es de un 10%, *Subapartado 2.3.4*) y no se puede por tanto confirmar su alteración tal y como parece deducirse de los difractogramas de la región 060 en las muestras superficiales con el lixiviado L4.

Los difractogramas orientados presentan bandas anchas a bajos ángulos que indica la presencia de fases desordenadas. En el tratamiento con glicerol, la esmectita no expande de la misma forma en todas las muestras y, en general, no se alcanza la expansión máxima (1.8 nm con glicerol). Sin embargo, la arcilla en contacto con el agua destilada expande de forma completa con etilenglicol (EG) (*Tabla 3.12*).

Tabla 3.12 Semicuantificación de filosilicatos y espaciado e intensidad del pico de la esmectita y clorita férrica en los distintos tratamientos.

Muestra	Líquido orgánico	% Filosilicato			Líquido		Aire		550 °C	
		Esmectita	Illita	Clorita	Esmectita		Esmectita		Clorita-Fe	
					d	w	d	w	d	w
<u>A2 original:</u>	EG	12	33	7	1.74	1.30	1.43	1.5	1.38	0.65
	Gly				1.78	1.39				
<u>A2L1:</u>										
M5	EG	12	32	6	1.70	1.4	1.47	2.6	1.38	0.4
<u>A2L2:</u>										
M04	EG	5	30	7	1.68	2	1.47	2.1	Muy poca	
<u>A2L3:</u>										
M01crust	Gly	3	37	4	1.78	1.4	1.42	2.1	1.39	0.5
M01	Gly	3	44	8	1.75	1.6	1.42	1.9	1.38	0.2
M02*	Gly	6	45	7	1.73	1.6	1.40	1.6	1.39	0.2
M03	Gly	3	40	7	1.75	1.6	1.43	2.2	1.39	0.2
<u>A2L4:</u>										
M01	Gly	3	34	4	1.75	1.6	1.43	1.3	1.43	0.5
M02 ^a	Gly	1	37	9	1.77	1.6	1.43	1.2	1.37	0.2
M03	Gly	6	35	4	1.81	2.1	–	–	–	–
M5.1 ^b	EG	4	39	7	1.71	1.8	1.39	2.1	1.36	0.3
M5.2	EG	6	35	4	1.69	2.5	1.44	2.2	1.39	0.3

EG: etilenglicol, Gly: glicerol, d: espaciado basal (nm), w: ancho a mitad de altura ($2^{\circ}\theta$).

^{a, b} Muy poca esmectita.

Estas pequeñas diferencias en la expansión pueden ser debidas a la existencia de distintos grados de hidratación según la muestra, a lo largo de un intervalo de ángulos entre 4.5 y 7 $2^{\circ}\theta$ (*Fig. 3.46*). Cuando se superponen los difractogramas normalizando su intensidad con respecto al pico de illita se aprecian las diferencias de intensidad, anchura y simetría del pico ancho correspondiente a las fases de esmectita.

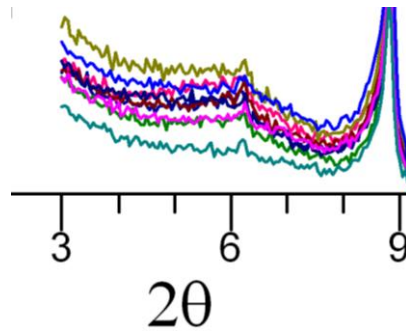


Fig. 3.46 Detalle de difractogramas tratamiento al aire de A2, A2L3M01, A2L3M02, A2L3M03, A2L4M01, A2L4M02 y A2L4M03.

Se estimaron las diferencias de hidratación, calculando (en los difractogramas de secado al aire) el área de la mitad del pico de la esmectita más hidratada (la que se encuentra a menores ángulos) y el área de la otra mitad, la más deshidratada (la mitad del pico de la esmectita del lado derecho en el difractograma) como se muestra en la Fig. 3.37.

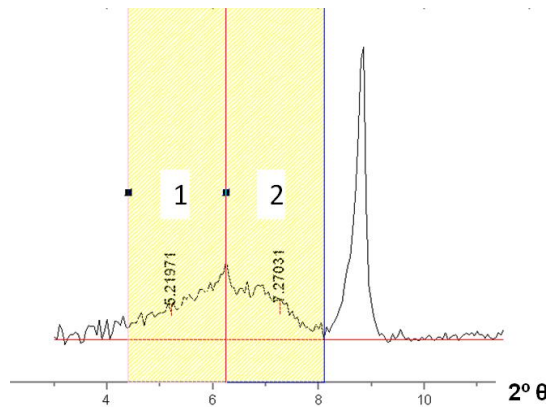


Fig. 3.47 Ilustración del 1) área del pico de la esmectita más hidratada y 2) área de la esmectita menos hidratada utilizadas para el cálculo del estado de hidratación.

Los resultados (Tabla 3.13) muestran que la esmectita en las muestras de las columnas de arcilla con los lixiviados L3 y, especialmente L4, ha perdido agua. En general, esta pérdida se va haciendo menos notable con la profundidad de la muestra.

Tabla 3.13 Grados de hidratación de la esmectita en las muestras de Bailén: porcentaje del área del pico y razón cationes deshidratados/hidratados

Muestra	Área de > hidratación	Área de < hidratación	% área deshidratada
A2 (Bailén)	61.32	38.68	38.7
A2L3M01 _{crust}	56.74	43.26	43.3
A2L3M01	51.46	48.54	48.5
A2L3M02	53.52	46.48	46.5
A2L3M03	70.01	29.99	30.0
			$\mu = 41.7$
A2L4M01	54.75	45.25	45.3
A2L4M02	56.07	43.93	43.9
A2L4M03	53.85	46.15	46.2
$\mu = \text{media}$			$\mu = 45.1$

3.2.3 Microfábrica de la arcilla de Bailén

El estudio de las láminas delgadas con el microscopio óptico de polarización no detectó grandes diferencias entre las láminas de A2L1, A2L2 y A2L3, con respecto a una muestra compactada sin alteración, encontrándose las diferencias más destacables en las muestras de A2L4.

La microfábrica de la arcilla original natural de Bailén (*Foto 3.31*) está formada por granos muy finos, entre los que se distinguen, en una proporción relativamente alta, carbonatos (colores de alta birrefringencia bajo XP). Además, presenta algo de materia orgánica estructurada en glóbulos dispersos a lo largo de la preparación (*Foto 3.31*).

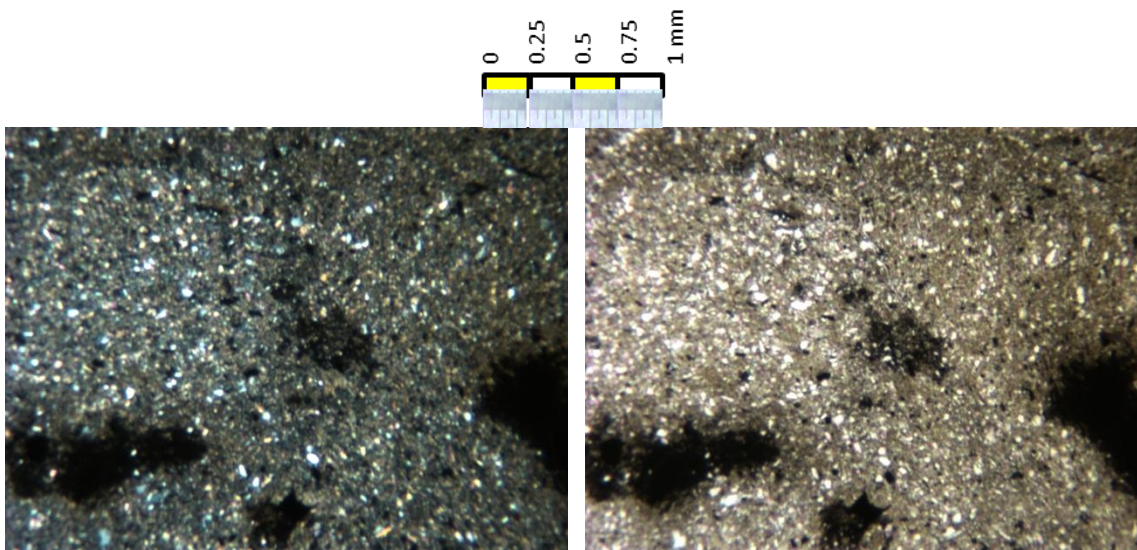


Foto 3.31 Bailén original (XP y PP, x39). Materiales de grano fino con materia orgánica dispersa.

Al analizar la muestra en contacto con el lixiviado L4, se observa que se han creado agregados, dejando huecos entre sí y aumentando la porosidad (*Foto 3.32*). En el caso anterior (*Foto 3.31*), el material estaba constituido por un continuo de granos adheridos, sin espacios apreciables entre ellos; mientras que en A2L4, se han formado poros. Esto pudo ser debido a la disminución del espaciado basal de esmectitas (filosilicato más abundante en Bailén, después de la illita) que al contraerse, disminuiría el volumen ocupado. Este proceso sucede cuando el NH_4^+ y/o K^+ (el L4 era el lixiviado que poseía mayor concentración en estos iones) se intercambian con los cationes interlaminares (en Bailén, Ca^{2+} y Mg^{2+}). También es posible que se produjera una mayor agregación de materiales como materia orgánica u óxidos. Las distintas coloraciones que se observan en A2L4 (*Foto 3.32*) más vivas que en la muestra original de Bailén (*Foto 3.31*), indican esta probable incorporación de óxidos o materia orgánica en los granos de arcilla, produciendo la separación de agregados e incrementando la porosidad.

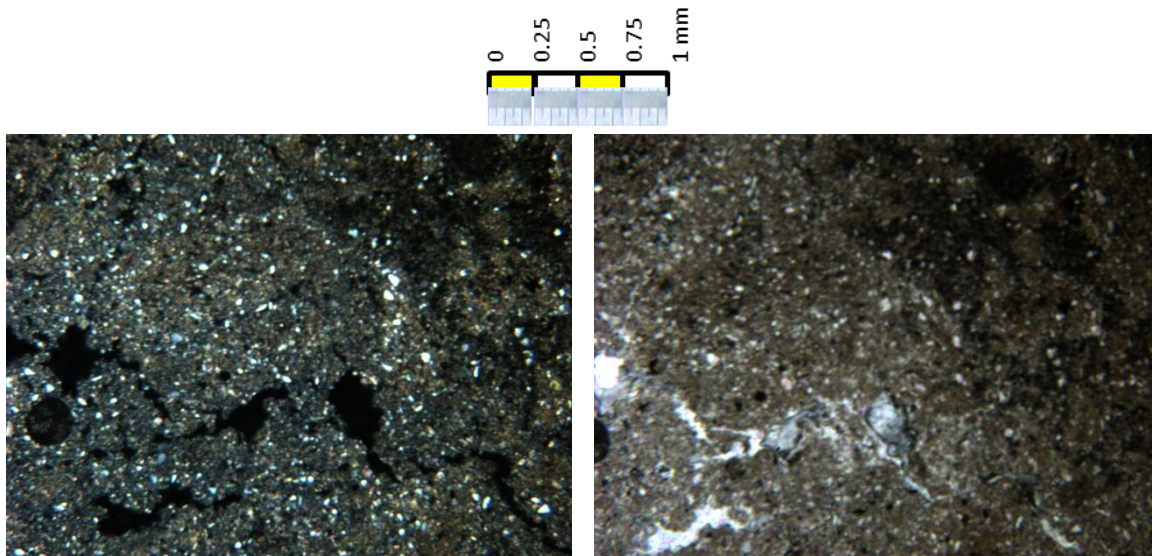


Foto 3.32 A2L4M02 (XP y PP, x39). Materiales de grano fino, con alternancia de canales y espacios vacíos. Zonas de distinta intensidad de coloración pardo-rojiza.

3.2.4 Densidad de la arcilla de Bailén

La densidad de las probetas se ha determinado en algunas de las muestras más superficiales para comprobar si difiere de la densidad de la arcilla compactada al inicio del experimento, a valores próximos de 1.7 g/cm^3 ($\leftrightarrow 1.7 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$) de densidad seca. Sólo se pudo hacer en aquellos casos en los que se logró conservar algún fragmento con integridad suficiente. Los primeros 0.10 m más superficiales se ven afectados por una fuerte disminución en el valor de la densidad. Esta diferencia es más notable en el caso de la arcilla A2L4, donde se midieron las densidades más bajas ($1.51 \text{ g/cm}^3 \leftrightarrow 1.51 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$). A partir de los 0.10 m, las densidades son similares, sufriendo un ligero aumento con la profundidad desde 1.65 hasta 1.70 g/cm^3 (Fig. 3.48).

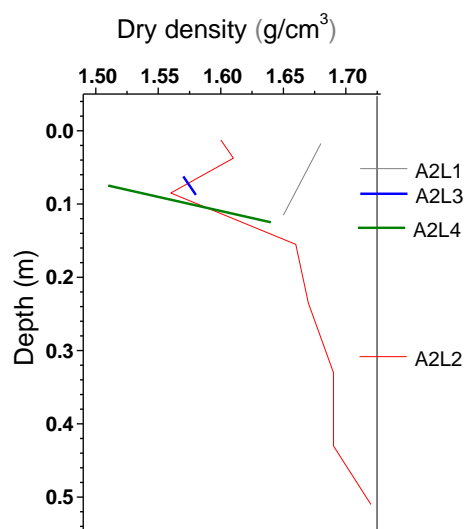


Fig. 3.48 Evolución de la densidad seca (dry density) con la profundidad (depth), según las columnas de arcilla. ($1 \text{ g/cm}^3 \leftrightarrow 10^3 \text{ kg/m}^3$)

3.2.5 Infiltración de lixiviados a través de la arcilla de Bailén: parámetros físico-químicos y perfiles de contaminación

Con el objetivo de poder establecer una comparación entre los perfiles de contaminación estudiados en los casos reales y los perfiles obtenidos en el ensayo de demostración, a continuación se describen los resultados correspondientes a las columnas de arcilla A2L2, A2L3 y A2L4, cuyas condiciones iniciales se muestran en el *Subapartado 2.1.2 y 2.1.3*. La estructura de datos es semejante a la descripción de resultados en vertederos. Por otra parte, los valores de las muestras de la arcilla A2L1 (ensayo de agua destilada) se han utilizado como niveles de fondo para establecer las profundidades de atenuación.

A) Porcentaje de filosilicatos, superficie específica y CIC de la arcilla de Bailén, por columnas

Los datos de cada muestra se presentan en las *Tablas VI.5 y VI.6 (Apéndice VI)*. El contenido en filosilicatos varió entre el 40 y 50% en las muestras de Bailén en contacto con los lixiviados L2 y L4 (*Fig. 3.49.a y c*) y entre el 46 y 60% en A2L3 (*Fig. 3.49.b*). Teniendo en cuenta que las muestras de A2L1 conservan un 51% de filosilicatos con un error relativo de $\pm 4\%$, se aprecia una ligera disminución en la proporción relativa de estos minerales en A2L2 y A2L4, especialmente en los primeros 0.04 m de profundidad en ambas columnas (40-47%), y a cotas intermedias entre 0.24-0.33 m en A2L2 y entre 0.13-0.22 m en A2L4, con un 43-45% de filosilicatos. Por otro lado, se registran dos zonas con mayores cantidades de filosilicatos en las tres columnas de lixiviados y a las mismas profundidades: una entre 0.05 y 0.10 m y otra entre 0.35-0.45 m (*Fig. 3.49*).

En cuanto a la superficie específica, las arcillas A2L2 y A2L3 no sufrieron grandes variaciones, mostrando valores muy próximos a los de la arcilla original ($29.7 \text{ m}^2/\text{g}$) y el ensayo del blanco A2L1 ($32.0 \pm 0.8 \text{ m}^2/\text{g}$). En ambas columnas de arcilla, los valores más bajos se encontraron en las muestras más cercanas a la superficie de contacto con el lixiviado (*Fig. 3.49.a y b*). Sin embargo, la arcilla A2L4 sufre una notable disminución (mayor cuanto menor es la profundidad de las muestras) en su superficie específica, con un promedio de $23 \pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$, considerablemente inferior al valor de $32 \pm 0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ de A2L1 (*Fig. 3.49.c*).

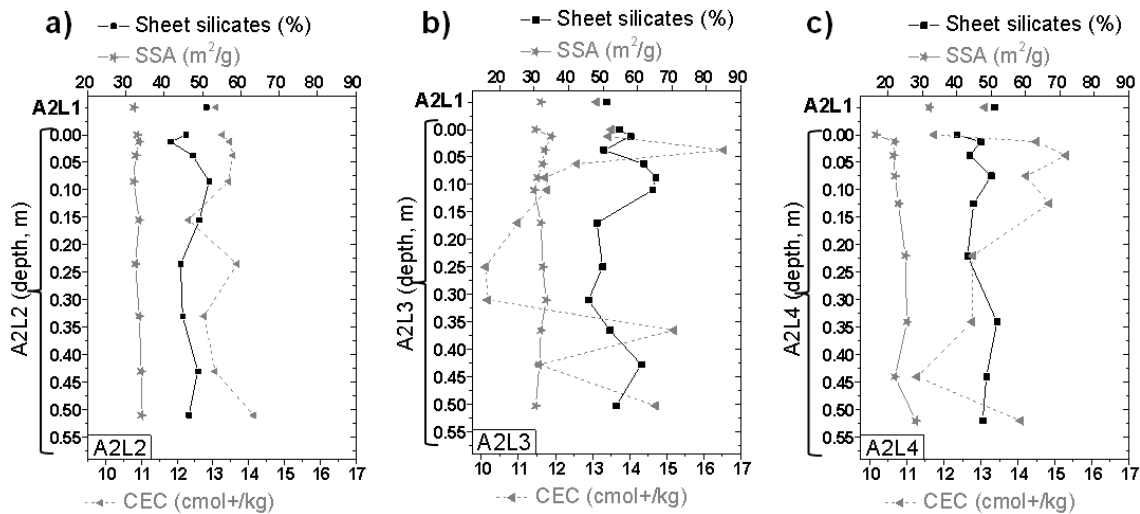


Fig. 3.49 Niveles de fondo (A2L1) y perfiles de filosilicatos (*sheet silicates*), superficie específica (SSA) y CIC (CEC) con la profundidad (*depth*) de **a)** A2L2, **b)** A2L3 y **c)** A2L4.

La CIC a lo largo del perfil de A2L2 (*Fig. 3.49.a*) mostró pequeñas variaciones con respecto a los niveles de fondo, es decir, semejantes al valor de la columna A2L1 (13.1 ± 1 cmol(+)/kg). En cambio, los valores de CIC en A2L3 y A2L4 oscilaron de forma más significativa. En el caso de A2L3, la franja de arcilla entre los 0.17 y 0.31 m, posee una CIC \approx 10-11 cmol(+)/kg, menor que los niveles de A2L1, mientras que, en dos puntos (a 0.04 m y a 0.37 m), alcanza los valores máximos de 15-16 cmol(+)/kg (*Fig. 3.49.b*). Por último, la CIC de A2L4 sufre un notable incremento en los 0.04 m más superficiales desde 11.7 a 15.3 cmol(+)/kg. A partir de ese punto, parece estabilizarse en torno al nivel de fondo y hasta el final de la columna de arcilla (*Fig. 3.49.c*).

B) pH y Eh de extractos acuosos y humedad de la arcilla de Bailén, por columnas

Los datos aparecen en las *Tablas VI.2 (Apéndice VI)*. El pH medido en A2L1 (blanco) es de 7.7 ± 0.3 . En las columnas A2L2, A2L3 y A2L4, el pH aumenta ligeramente en la zona más superficial y, a continuación, disminuye en torno al valor medido en A2L1. El aumento del pH inicial fue mayor en A2L4 (hasta pH = 9), le siguió A2L3 (con pH = 8) y en último lugar A2L2 (pH = 7.8). A pesar de la pequeña magnitud de esta variación, se comprueba que es proporcional a la distancia en la que el pH alcanza el nivel de fondo; i.e., mayor distancia, cuanto mayor fuese el incremento inicial de pH (*Fig. 3.50*).

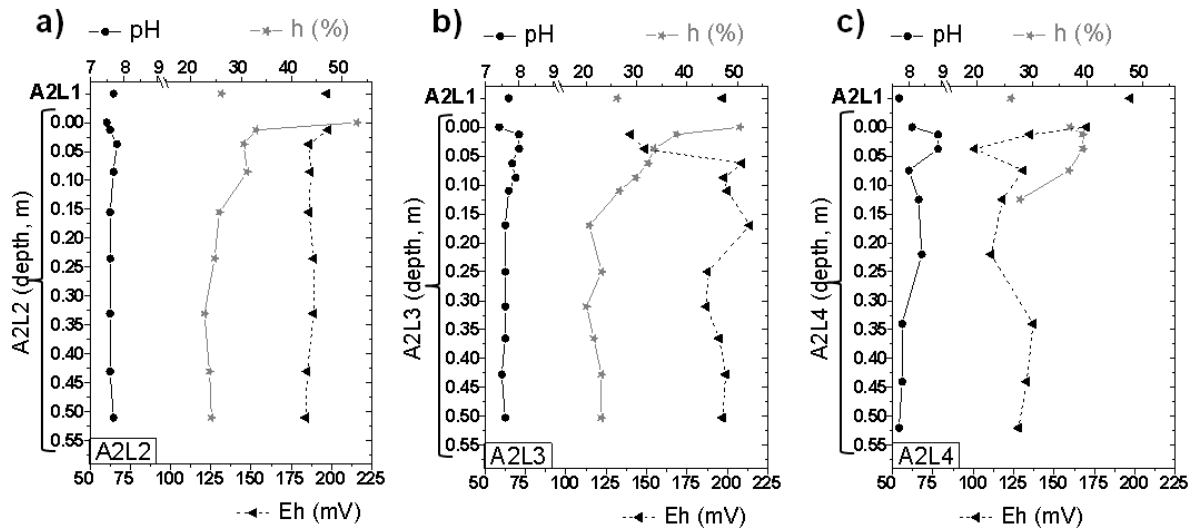


Fig. 3.50 Niveles de fondo (A2L1) y perfiles de pH, humedad (h) y Eh con la profundidad (depth) de **a)** A2L2, **b)** A2L3 y **c)** A2L4.

El Eh de A2L2 es prácticamente constante y ligeramente más reductor que el valor de 197 ± 13 mV en A2L1 (Fig. 3.50.a). En A2L3, el Eh de la muestra más superficial es bastante más pequeño (140 mV), pero aumenta rápidamente y, a partir de 0.06 m, toma valores en torno a los niveles de fondo (197 mV) (Fig. 3.50.b). No ocurre lo mismo con el Eh de las muestras de A2L4, que en los primeros 0.07 m disminuye de 175 a 115 mV, estabilizándose en torno a 130 mV (por debajo del valor de referencia de A2L1) (Fig. 3.50.c).

Al igual que en los vertederos, los valores medidos de Eh se han pasado a pe ($pe = -\log [e^-] = Eh/0.059$, a 25 °C y 1 atm) para poder representar los diagramas pe -pH de los sistemas de N, S e Fe. Así, el estado redox en el que se encuentran los compuestos de N, S e Fe es similar en las cuatro columnas (Fig. 3.51) y menos variable que en los casos reales (Fig. 3.13). Las especies químicas que predominarían (bajo estas condiciones teóricas de equilibrio) son el hierro (III) precipitado, el N_2 gas y el SO_4^{2-} disuelto, y se corresponden con las mismas de los sustratos en vertederos (excepto el Z1V1). No obstante, los datos experimentales de ambas actividades (vertederos y columnas de Bailén) muestran importantes concentraciones de NH_4^+ en disolución.

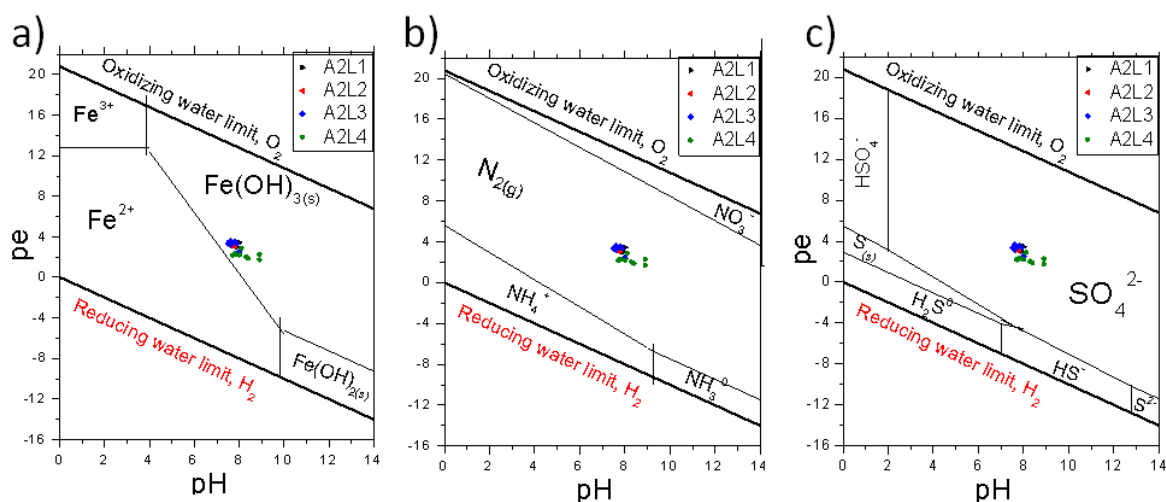


Fig. 3.51 Representación de los datos de las columnas de Bailén en diagramas pe - pH ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 1 atm): **a)** sistema $\text{Fe}-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$, **b)** sistema $\text{N}-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$, **c)** sistema $\text{S}-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$. Límites superior e inferior de estabilidad del agua (oxidizing/reducing water limits).

Finalmente, la humedad sufre un rápido descenso en las muestras más superficiales, hasta que se hace constante (con valores próximos a $26 \pm 2\%$ de A2L1) a partir de 0.15 m .

C) CE, CITS y COTS de extractos acuosos de la arcilla de Bailén, por columnas

Los datos pueden ser consultados en las *Tablas VI.2 (Apéndice VI)*. En primer lugar, hay que destacar que existe una diferencia importante entre esta arcilla y los vertederos, ya que la CE no sigue un perfil de atenuación, como el que se definió en la pág. 114 (*Subapartado 3.1.5*). Por ejemplo, las muestras M01 de A2L2 y A2L3 (las que estaban en contacto directo con los lixiviados, *Tabla 2.8*) tuvieron una CE como la del blanco A2L1 ($1.2 \pm 1.0\text{ mS/cm}$). Sin embargo, en las muestras inmediatamente inferiores, la CE aumentaba hasta hacerse constante (3.2 mS/cm en A2L2 y 3.8 mS/cm en A2L3) a partir de los 0.10 m (*Fig. 3.52.a y b*). La CE de A2L4, aunque sufre subidas y bajadas entre 3 y 7 mS/cm (300 y 700 mS/m), mostró una tendencia más estable que creciente (*Fig. 3.52.c*). Los valores en torno a los que la CE se estabiliza, son más altos en las muestras en contacto con los lixiviados que tenían las CE mayores al inicio del experimento (9.6 , 30 y 37.8 mS/cm en L2, L3 y L4, respectivamente). En las muestras de A2L1 (con el agua destilada) también aumenta la CE con la profundidad (*Apéndice VI: Tabla VI.2*). El incremento que sufre la CE en las cuatro columnas de arcilla con la profundidad se debe, en gran medida, a la difusión de iones más concentrados en el agua de poro de las arcillas (Ca^{2+} y SO_4^{2-}) hacia el lixiviado, donde están en menor cantidad, sobre todo en el L1 (*Tabla 3.17*), aunque no se puede descartar la sulfatorreducción que se ha anticipado. La reducción de los sulfatos y la oxidación de la materia orgánica soluble contribuiría a la disminución de la CE hacia las zonas superficiales (más próximas al lixiviado), incluso en lixiviados relativamente concentrados como el L3, fundamentalmente debido al alto contenido de sulfatos que presenta.

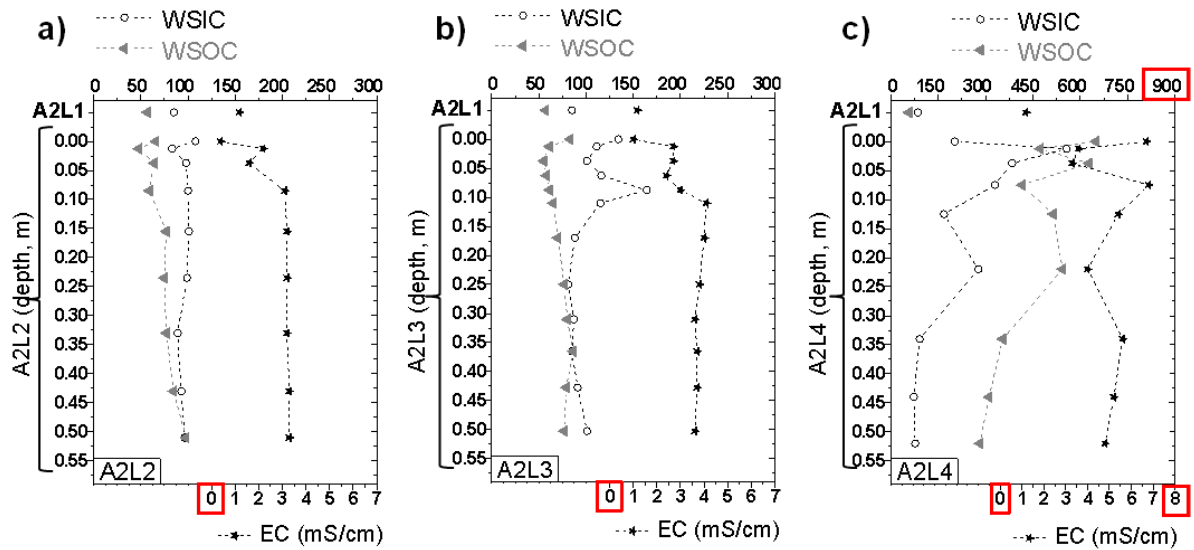


Fig. 3.52 Niveles de fondo (A2L1) y perfiles de CITS (WSIC), COTS (WSOC) y CE (EC) con la profundidad (depth) de **a)** A2L2, **b)** A2L3, **c)** A2L4. Unidades de CITS y COTS: $\mu\text{g/g}$.

Por otro lado, el CITS sí parece mostrar perfiles de atenuación en las distintas columnas de arcilla. A2L2 tiene los niveles iniciales más pequeños ($108 \mu\text{g/g}$) que alcanzan los niveles de fondo ($84.75 \pm 11.95 \mu\text{g/g}$) a los 0.33 m (Fig. 3.52.a). En el caso de A2L3, aunque los niveles iniciales son mayores ($150 \mu\text{g/g}$), la distancia de atenuación es menor: 0.17 m (Fig. 3.52.b). Por último, la arcilla de A2L4 muestra unos niveles iniciales cuatro veces superiores y la atenuación ocurre a la misma profundidad que A2L2 (Fig. 3.52.c). Excepto en las muestras de A2L4, en el resto de las columnas de arcilla, la cantidad de CITS supera a la del COTS a lo largo de los perfiles, posiblemente debido al importante contenido de calcita y dolomita presente en la arcilla Bailén. Al representar el CITS frente a la alcalinidad (Apéndice VI: Fig. VI.24), no se ve una correlación tan alta como en algunos vertederos (Fig. 3.16), por lo que la alcalinidad se debe tanto a bicarbonatos como a aniones de ácidos orgánicos.

En cuanto a la relación del CITS con la degradación de la materia orgánica (Fig. 3.53), tampoco es tan clara como en el caso de los sustratos bajo los vertederos (Fig. 3.19). No obstante, sí existe cierta relación en el caso de la columna A2L4, donde sus muestras menos profundas (1, 2...) muestran las mayores cantidades de COTS y, a su vez, de CITS, conforme con la cercanía a la fuente de lixiviado. Sin embargo, en A2L2 y A2L3 no hay una relación evidente entre ambos parámetros. Las causas pueden ser la menor concentración de materia orgánica del lixiviado L2 en A2L2 y el pH ácido inicial del lixiviado L3 en A2L3 (que disolvería más carbonatos, los cuales causarían una mayor influencia en el CITS que el carbono inorgánico de CO_2 y CH_4 procedentes de la degradación de la materia orgánica).

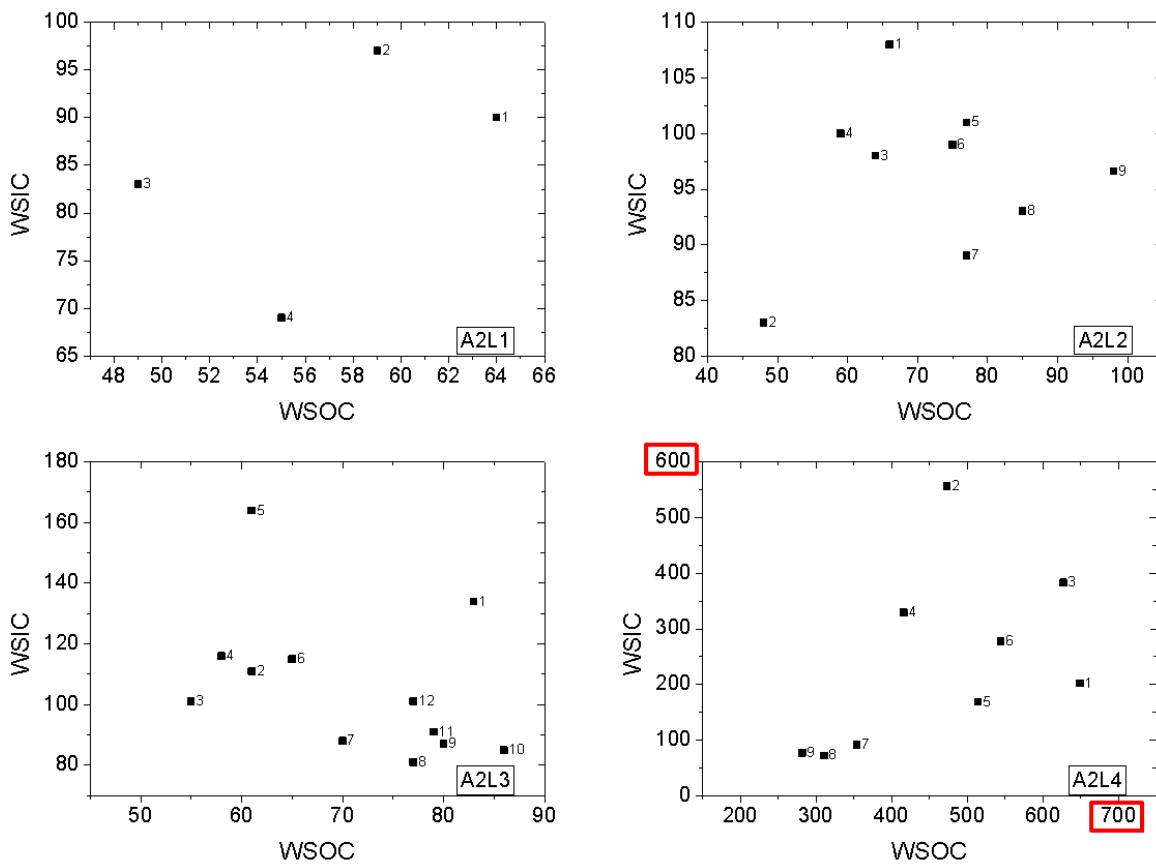


Fig. 3.53 Representación del COTS (WSOC) y CITS (WSIC) en $\mu\text{g/g}$ de las columnas de Bailén. Número correlativo en la toma de muestras de menor a mayor profundidad.

El COTS también muestra perfiles de atenuación en A2L3 y A2L4. No es así en A2L2 (Fig. 3.52.a) donde tiene valores constantes ($\approx 66 \mu\text{g/g}$) cercanos a los del blanco A2L1 ($56.75 \pm 6.34 \mu\text{g/g}$), con un ligero aumento en las dos muestras más profundas ($85\text{-}98 \mu\text{g/g}$). En A2L3, la concentración de COTS disminuye de 85 a $55 \mu\text{g/g}$ en los primeros 0.04 m (Fig. 3.52.b). Sin embargo, a partir de esa profundidad, aumenta alcanzando los niveles iniciales. De forma diferente a A2L2 y A2L3, el COTS medido en las muestras de A2L4 no aumenta en las muestras más profundas. En este caso, el perfil disminuye de forma constante desde niveles iniciales de $650 \mu\text{g/g}$ (muy superiores a los de las otras columnas), hasta valores de $282 \mu\text{g/g}$ (Fig. 3.52.c). Éste valor, es superior al medido como nivel de fondo en A2L1 ($57 \mu\text{g/g}$), por lo que se puede establecer que, a lo largo de los cuatro años ha habido transporte de materia orgánica soluble procedente del lixiviado. La *Tabla 3.4* resume los valores aparentes de atenuación calculados.

Tabla 3.14 Niveles iniciales y de fondo de COTS ($\mu\text{g/g}$) y CITS ($\mu\text{g/g}$) y profundidades de atenuación en las columnas de Bailén

Arcillas	Niveles iniciales		Niveles de fondo		Profundidades de atenuación (m)	
	CITS	COTS	CITS	COTS	CITS	COTS
A2L2	108	^a	89	^a	0.33	^a
A2L3	150	^b	89	^b	0.17	^b
A2L4	550	650	80	282	0.34	0.52 ^c

^{a,b} No presenta un perfil de atenuación.

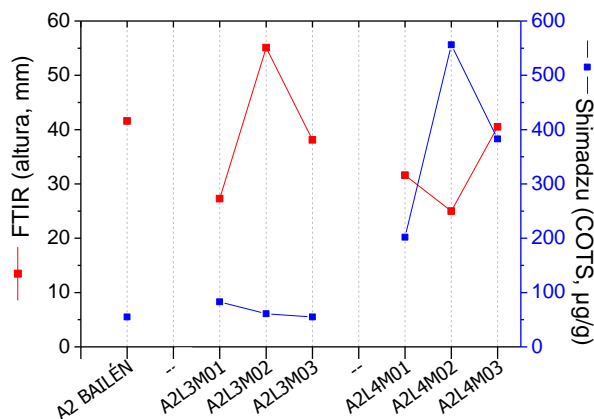
^c No se ha llegado a niveles de fondo. Necesitaríamos una mayor profundidad.

Volviendo a los resultados de FTIR, las bandas de la materia orgánica (Fig. 3.37) son muy poco intensas en todas las muestras superficiales estudiadas (Apéndice VI: Figs. de la VI.17 a la VI.23). Se evaluó la cantidad de materia orgánica en la arcilla según la siguiente metodología: a partir de la banda de mayor intensidad de materia orgánica (correspondiente a 2870 cm^{-1}) se calculó su altura del pico (mm) ajustada a la cantidad de muestra mezclada con KBr (altura normalizada). Esta altura normalizada se considera cualitativamente proporcional a la cantidad de materia orgánica (Tabla 3.15).

Tabla 3.15 Semicuantificación de la cantidad de materia orgánica (altura de pico normalizada) en muestras de A2L3 y A2L4

Muestra	Masa muestra (mg)	Masa KBr (mg)	% muestra	Factor de normalización	Altura pico (mm)	Altura normalizada (mm)
A2-Bailén	0.9	202.27	0.44	0.52	21.5	41.6
A2L3M01crust	0.87	213.52	0.41	0.47	14.5	30.6
A2L3M01	0.92	194.98	0.47	0.55	15	27.3
A2L3M02	0.88	230.1	0.38	0.45	24.5	55.1
A2L3M03	0.95	210.59	0.45	0.52	20	38.1
A2L4M01	1.25	213.28	0.58	0.68	21.5	31.6
A2L4M02	1.74	201.51	0.86	1.00	25	25.0
A2L4M03	0.7	188.6	0.37	0.43	17.5	40.5

La variación de materia orgánica medida por FTIR en la arcilla no varía de forma proporcional a la variación del COTS medido por analizador Shimadzyu en los extractos solubles (Fig. 3.54).

**Fig. 3.54** Cuantificación de la materia orgánica en muestras superficiales de A2L3 y A2L4 por FTIR y por analizador de carbono Shimadzu.

carbonatos de acuerdo con el incremento detectado a partir de la semicuantificación en difracción de rayos-X.

Tabla 3.16 Porcentajes de N, C e H en muestras de A2L3, A2L4 y la arcilla de Bailén original

Muestra	N (%)	C (%)	H (%)
A2-BAILÉN	0.05	3.55	0.45
A2L3M01crust	0.10	2.93	1.31
A2L3M01	0.13	3.22	0.57
A2L3M02	0.11	3.64	0.52
A2L3M03	0.10	3.28	0.53
A2L4M01	0.20	3.90	0.46
A2L4M02	0.16	3.71	0.44
A2L4M03	0.14	3.65	0.44

En la Fig. 3.57 se puede ver como el carbono total no evoluciona igual que la materia orgánica disuelta (COTS), dada la contribución compleja de carbonatos y materia orgánica.

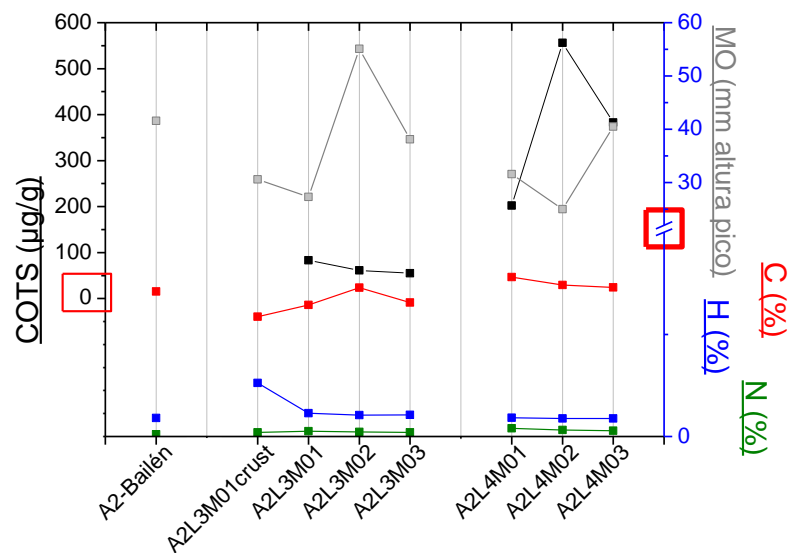


Fig. 3.57 Representación del COTS ($\mu\text{g/g}$, analizador Shimadzu), C, H, N (%), analizador) y MO (mm, FTIR) en muestras superficiales de A2L3 y A2L4.

D) Iones solubles de extractos acuosos y cationes de intercambio de la arcilla de Bailén, por columnas

Los datos se muestran en las Tablas VI.3 y VI.5 (Apéndice VI). En los perfiles de los iones, al igual que ocurre con los perfiles de COTS y CITS, los niveles iniciales y los valores medidos dentro de cada columna aumentan de A2L2 > A2L3 > A2L4. Esto se corresponde con el incremento de CE de los lixiviados de L2 > L3 > L4 (Tabla 2.6). A pesar de la diferencia en la magnitud de los niveles iniciales en los iones característicos del frente de contaminación (e.g., el Sol_NH_4^+ 55 y 133 mmol/kg en A2L3 y A2L4, respectivamente; y el Ex_NH_4^+ 2.2 y 8.0 cmol(+)/kg en A2L3 y A2L4, respectivamente), la atenuación se alcanza en todas las columnas, siendo especialmente intensa en los primeros centímetros de profundidad. Sólo los iones Ca^{2+} , Mg^{2+} y SO_4^{2-} , aumentan sus concentraciones con la profundidad.

El Sol_K^+ y Sol_Na^+ permanecen constantes en unos valores bajos que, aunque son ligeramente superiores a 0.01 ± 0.03 mmol K^+ /kg y 0.05 ± 0.06 mmol Na^+ /kg medidos en A2L1, se consideran próximos a los niveles de fondo (*Fig. 3.58* y *Fig. 3.59*). El Ex_Na^+ se encuentra en niveles de fondo (0.13 ± 0.15 mmol/kg) a lo largo de las columnas de arcilla, pero a diferencia del Sol_Na^+ y el Sol_K^+ , se distingue un ligero aumento en las muestras más superficiales, hasta los 0.085, 0.013 y 0.038 m de la A2L2, A2L3 y A2L4, respectivamente, en respuesta a los crecientes contenidos de sodio en la serie de lixiviados (*Fig. 3.58*).

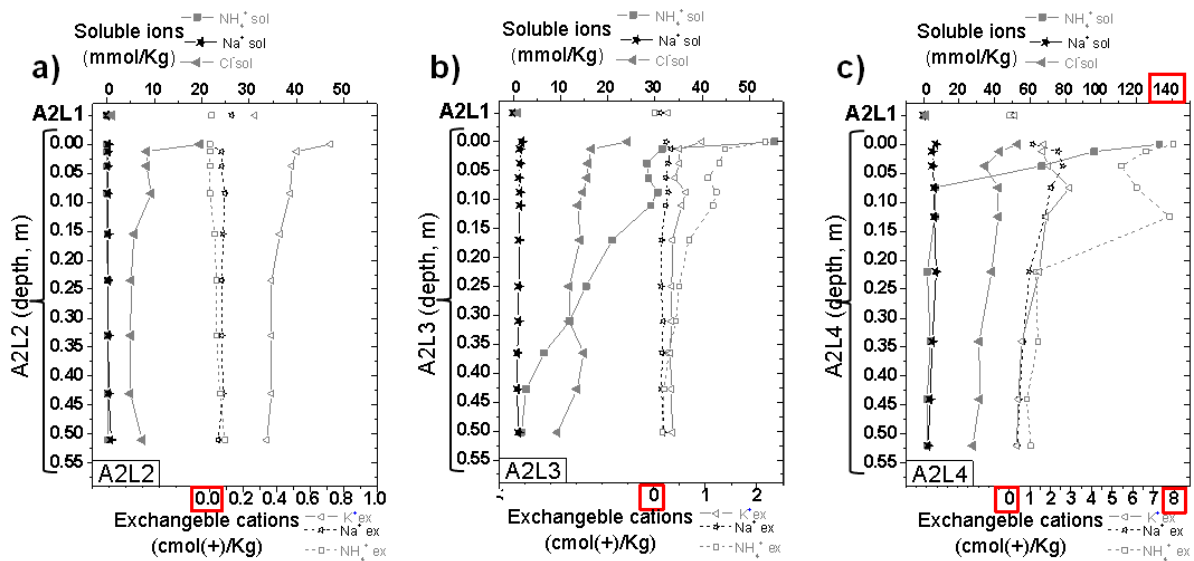


Fig. 3.58 Niveles de fondo (A2L1) y perfiles de sodio, amonio, Sol_Cl y Sol_K^+ con la profundidad (depth) de **a)** A2L2, **b)** A2L3 y **c)** A2L4.

Las altas concentraciones iniciales de Sol_NH_4^+ y Ex_NH_4^+ , junto con que se trata de un catión que no está presente de forma natural en la arcilla de Bailén (*Tabla 2.5*), indican la penetración de los componentes de los lixiviados en A2L3 y A2L4 (*Fig. 3.58.b* y *c*). En las muestras de A2L3, el Sol_NH_4^+ disminuye de 55 a 2 mmol/kg y el Ex_NH_4^+ de 2.2 a 0.2 cmol(+)/kg, ambos en 0.502 m. La atenuación en A2L4, es mucho más intensa, pasando de 130 a 2 mmol/kg de Sol_NH_4^+ en 0.220 m, aunque ya en los primeros 0.075 m alcanza la baja cantidad de 6 mmol/kg. Para el Ex_NH_4^+ de A2L4, la concentración disminuye de 8 a 0.9 cmol(+)/kg en 0.44 m aunque, igual que ocurre con su homónimo soluble, sufre la mayor parte de la atenuación a los 0.22 m (1.3 cmol(+)/kg). Sin embargo, en la arcilla de A2L2 (*Fig. 3.58.a*), el Sol_NH_4^+ y el Ex_NH_4^+ están en niveles de fondo (<0.1 mmol/kg y <0.05 cmol(+)/kg, respectivamente) y no se aprecian perfiles de atenuación en cationes solubles, sólo en el caso del Ex_K^+ (de 0.72 a 0.37 cmol(+)/kg en 0.235 m). También las muestras de A2L3 presentan una atenuación del Ex_K^+ a los 0.147 m de profundidad (*Fig. 3.58.b*).

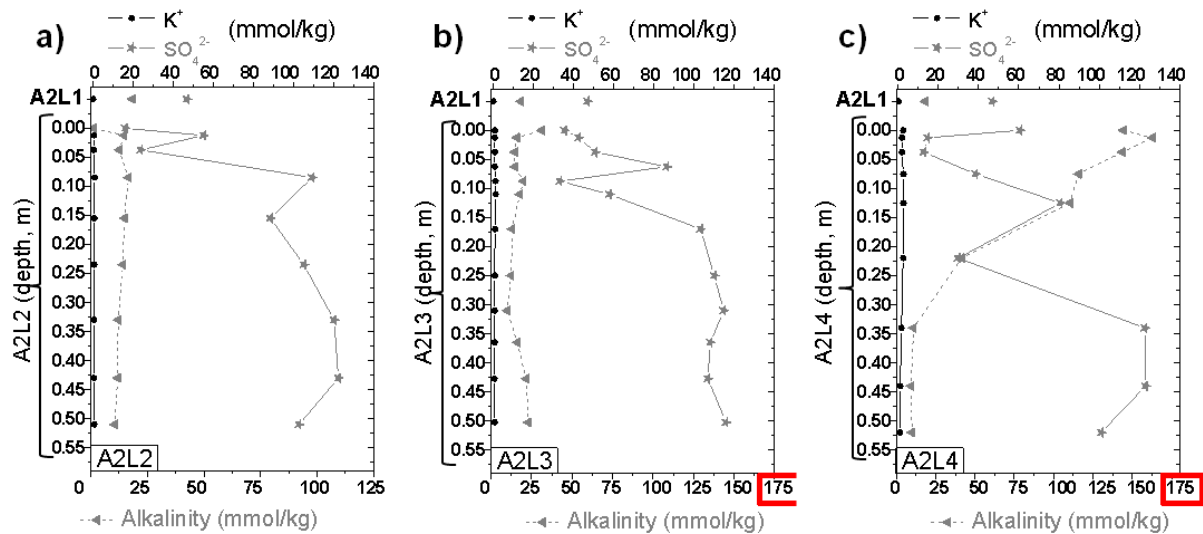


Fig. 3.59 Niveles de fondo (A2L1) y perfiles de Sol_{K^+} , alcalinidad y $\text{Sol}_{\text{SO}_4^{2-}}$ con la profundidad (depth) de **a)** A2L2, **b)** A2L3 y **c)** A2L4.

Los cationes $\text{Sol}_{\text{Mg}^{2+}}$ y $\text{Sol}_{\text{Ca}^{2+}}$ muestran una evolución distinta, ya que aumentan con la profundidad, más en A2L2 y A2L3, que en A2L4 (Fig. 3.60). Esto coincide con un aumento semejante de $\text{Sol}_{\text{SO}_4^{2-}}$ en las columnas de arcilla (Fig. 3.59). De forma natural, la arcilla inicial de Bailén contiene mayor cantidad de $\text{Sol}_{\text{Mg}^{2+}}$ y $\text{Sol}_{\text{Ca}^{2+}}$ que la que contienen las arcillas después de los experimentos (Tabla 3.17, mmol/kg). Como la concentración de $\text{Sol}_{\text{Ca}^{2+}}$ en Bailén es superior a los lixiviados L2 y L4, lo que se produce es un transporte de $\text{Sol}_{\text{Ca}^{2+}}$ por difusión desde el agua de poro de la arcilla hacia los lixiviados (Tabla 3.17, mmol/L). En el caso del SO_4^{2-} , su concentración en las columnas de arcilla después del experimento se debe a la suma de dos procesos: disminución de su concentración en la arcilla por difusión hacia los lixiviados L2, L3 y L4 (Tabla 3.17, mmol/L) y disminución del SO_4^{2-} en disolución (tanto en el agua de poro como en los lixiviados) por reacciones de reducción. Por tanto, estos iones no se pueden describir en términos de atenuación del frente de contaminación, ya que su concentración es mayor cuanto más lejos del contacto con los lixiviados.

El $\text{Sol}_{\text{Mg}^{2+}}$ no sigue el mismo comportamiento que el $\text{Sol}_{\text{Ca}^{2+}}$, ya que se encuentra en mayor concentración en los lixiviados al inicio del experimento que en la arcilla natural de Bailén (Tabla 3.17, mmol/L). Su disminución en la arcilla después del experimento (Tabla 3.17, mmol/kg) puede deberse a la precipitación de dolomita o silicatos de magnesio.

Tabla 3.17 Concentración de sales en los lixiviados L2, L3 y L4 y en los extractos solubles de Bailén antes del experimento (inicial) y después (A2L2, A2L3 y A2L4)

	L2	L3	L4	Arcilla Bailén natural inicial			Variación de la concentración (mmol/kg) aumentando con la profundidad		
	mg/L	mg/L	mg/L	mmol/L	mmol/kg	mg/L	A2L2	A2L3	A2L4
Mg ²⁺	166	307	111	2.26	11.3	55	0.6-3	0.8-4	0.04-2
Ca ²⁺	261	717	4.7	9	45.0	361	1.4-10	2.2-10	0.1-7
SO ₄ ²⁻	35	211	75.7	8.78	43.9	844	16-123	33-116	13-123
NH ₄ ⁺	0	821	4575	0	0	0			
K ⁺	225	538	2300	1.18	0.06	46			
Na ⁺	150	1074	4500	0.68	3.4	16			
Cl ⁻	1110	1785	8966	0.19	0.95	7			

Los aniones solubles de referencia para seguir el impacto de los lixiviados son: los causantes de la alcalinidad (en las columnas con L3 y L4) y, por otro lado, el Sol_{Cl}⁻. La alcalinidad y el CITS son proporcionales en las columnas A2L3 y A2L4 (Apéndice VI: Fig. VI.24), por lo que parte de la alcalinidad medida en ambas columnas se debe a procesos de degradación de materia orgánica que producen bicarbonatos. La muestra M01 de A2L2, tiene un valor muy bajo de alcalinidad (1.24 mmol/kg), por debajo del de fondo (18 ± 11 mmol/kg), y la alcalinidad de las sucesivas muestras de A2L2 aumenta hasta ese nivel de fondo, permaneciendo más o menos constante en ese valor (Fig. 3.59.a). En A2L3 y A2L4, la alcalinidad se atenúa de 31 a 10 mmol/kg en 0.31 m en el primer caso, y de 160 a 10 mmol/kg en 0.34 m, en el segundo caso (Fig. 3.59.b y c). El Sol_{Cl}⁻ (Fig. 3.58) muestra una atenuación, tanto en A2L2 (de 20 a 5 mmol/kg en 0.155 m), como en las otras columnas, pero en A2L3 y A2L4 es menos acusada que la atenuación de la alcalinidad.

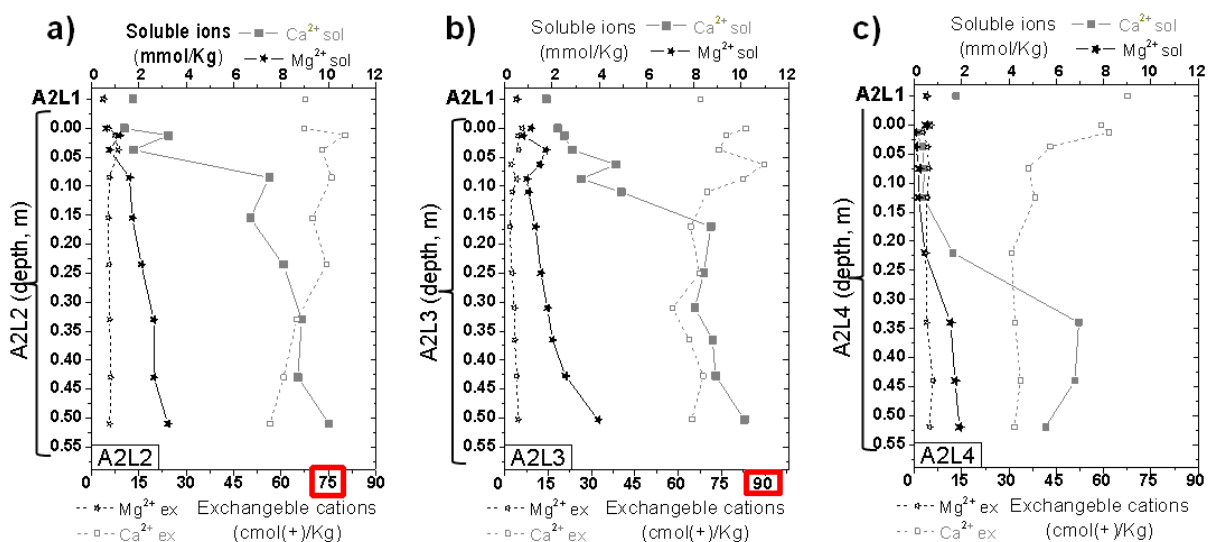


Fig. 3.60 Niveles de fondo (A2L1) y perfiles de calcio y magnesio con la profundidad (depth) de a) A2L2, b) A2L3 y c) A2L4.

El Ex_{Ca}²⁺ medido en las columnas de arcilla excede, por sí solo, la CIC determinada en las muestras. Este hecho ya se ha descrito para algunos vertederos de la primera actividad (Z4V1 y Z5V1). Esto es un problema sin resolver en la determinación de cationes de cambio

(incluso en métodos estándar como ASTM D7503-10), de muestras con cantidades significativas de carbonatos y sulfatos de calcio (como Bailén, *Tabla 2.4*), minerales que se disuelven durante la metodología (*Subapartado 2.3.3*), liberando calcio al medio (Dohrmann, 2006; Dohrmann & Kaufhold, 2009). Debido a ello, el Ex_Mg^{2+} se considera más representativo que el Ex_Ca^{2+} para describir la distribución de los cationes en el complejo de cambio en las columnas de arcilla. La evolución con la profundidad del Ex_Mg^{2+} muestra variaciones entre 5.4-8.6, 1.8-6.0 y 3.6-5.9 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$ en A2L2, A2L3 y A2L4. Los perfiles de Ex_Mg^{2+} en las distintas columnas son similares: el Ex_Mg^{2+} disminuye hasta los 0.01-0.15 m, luego permanece relativamente constante y, a partir de 0.3 m, aumenta ligeramente (*Fig. 3.61*).

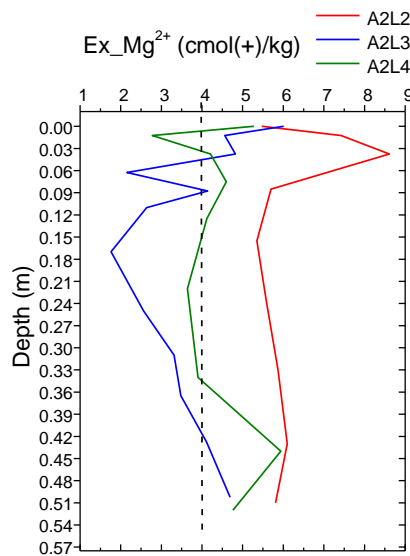


Fig. 3.61 Detalle de la evolución del Ex_Mg^{2+} en las columnas de arcilla y nivel de fondo $4.0 \pm 1.0 \text{ cmol}(+)/\text{kg}$ (---).

Como en otras ocasiones, se adjunta una tabla resumen de los valores de atenuación de los iones en el experimento de demostración (*Tabla 3.18*).

Tabla 3.18 Niveles iniciales y de fondo de iones solubles mayoritarios (mmol/kg) y de cationes intercambiables dominantes (cmol(+)/kg) y profundidades de atenuación en las columnas de Bailén

Ión dominante	Niveles iniciales						Niveles de fondo						Profundidades de atenuación (m)					
	Sol_Catión		Sol_Anión		Ex_Catión		Sol_Catión		Sol_Anión		Ex_Catión		Sol_Catión		Sol_Anión		Ex_Catión	
	No hay	Sol_Cl ⁻	Sol_Cl ⁻	Sol_Cl ⁻	Ex_K ⁺	Ex_K ⁺	No hay	Sol_Cl ⁻	Sol_Cl ⁻	Sol_Cl ⁻	Ex_K ⁺	Ex_K ⁺	No hay	Sol_Cl ⁻	Sol_Cl ⁻	Sol_Cl ⁻	Ex_K ⁺	Ex_K ⁺
A2L2	-	20			0.72		-	5			0.37		-			0.155		0.235
Ión dominante	Sol_NH ₄ ⁺	Alc			Ex_NH ₄ ⁺		Sol_NH ₄ ⁺	Alc		Ex_NH ₄ ⁺		Sol_NH ₄ ⁺	Alc		Ex_NH ₄ ⁺		Ex_NH ₄ ⁺	
A2L3	55	31			2.2		2	10		0.2		0.502	0.31		0.502		0.502	
Ión dominante	Sol_NH ₄ ⁺	Alc			Ex_NH ₄ ⁺		Sol_NH ₄ ⁺	Alc		Ex_NH ₄ ⁺		Sol_NH ₄ ⁺	Alc		Ex_NH ₄ ⁺		Ex_NH ₄ ⁺	
A2L4	130	160			8		2	10		0.9		0.22	0.34		0.34		0.44	

E) Metales pesados (MP) e hierro (Fe) de la arcilla de Bailén, por columnas

Los datos obtenidos se recogen en las *Tablas VI.4 (Apéndice VI)*. De nuevo, las concentraciones de los MP medidos ($\mu\text{g/g}$) son bajas si las comparamos con los límites de la Comunidad de Madrid (*Tabla 3.19*).

Tabla 3.19 Límites para los MP según el uso del suelo, establecidos en la normativa de la Comunidad de Madrid (ORDEN 2770/2006)

mg/kg	Usos		
	Industrial	Urbano	Otros
Zn	100 000	11 700	1 170
Cd	300	30	3
Pb	2 700	270	75
Cr	2 300	230	90
Cu	8 000	800	80

Únicamente en el caso de la columna con el lixiviado ácido L3, se observan concentraciones superiores de Cr, Pb y Cd, pero que se atenúan rápidamente en sólo 0.04 m (al igual que ocurría con el vertedero Z6V2, *Fig. 3.29*). Como se observó en el caso de los sustratos bajo vertederos reales (*Subapartado 3.1.5.E*) el pH básico de las arcillas de A2L2, A2L3 y A2L4; junto con el ambiente reductor, es fundamental para que los metales precipiten. Incluso cuando el lixiviado es ácido (L3), la interacción con los minerales de la arcilla y las reacciones de óxido reducción han hecho que el pH del medio se neutralice y alcance valores ligeramente básicos.

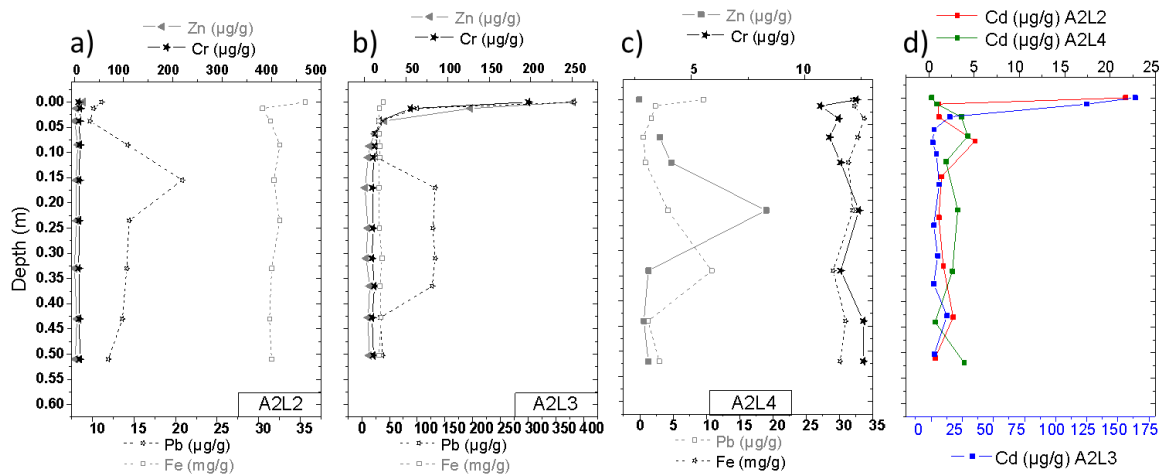


Fig. 3.62 Perfiles de Zn, Cr, Pb e Fe en a) A2L2, b) A2L3 y c) A2L4. d) Perfiles de Cd en A2L2, A2L3 y A2L4.

3.2.6 Diferencias en los parámetros físico-químicos de las arcillas en contacto con los distintos lixiviados y la arcilla inicial

En el apartado anterior se ha visto la evolución de los parámetros con la profundidad en cada columna de arcilla. En este apartado, se comparan las medias de los parámetros en las cuatro columnas y se estudia si las diferencias son significativas con el objeto de apoyar la discusión de los efectos que producen los distintos lixiviados. Ello se basa en que el tiempo del

experimento (cuatro años) ha sido lo suficientemente largo para que los lixiviados afectaran a la totalidad de los 0.5 m de columnas de arcilla de Bailén.

A) Mineralogía y superficie específica de la arcilla de Bailén

Al comparar los difractogramas de agregado de polvo desorientado de las arcillas de Bailén en contacto con los distintos lixiviados (*Apéndice VI: Figs. de VI.1 a VI.4*), no se aprecian grandes diferencias en la mineralogía global. Las arcillas de A2L2 y A2L4 parecen poseer menor proporción de filosilicatos que las de A2L1 y A2L3, siendo ésta última la que tiene el mayor porcentaje en este tipo de minerales (*Tabla 3.20*). De forma opuesta, el cuarzo se presenta en mayor proporción donde los filosilicatos están en menor contenido relativo. Otros minerales presentes en alta cantidad son los carbonatos. Éstos se encuentran en porcentajes parecidos en las cuatro columnas, con algo más de calcita en las muestras de A2L4 y de calcita y de dolomita en A2L2 (*Tabla 3.20*). Finalmente, los feldespatos y la pirita (minerales secundarios) no varían entre las arcillas de las distintas columnas. En el *Subapartado 3.2.2*, se expuso en detalle las diferencias entre la mineralogía de arcillas. En cuanto a la superficie específica, los valores medios de A2L1, A2L2 y A2L3 son similares, mientras que A2L4 muestra un valor medio más pequeño (*Tabla 3.20*).

Tabla 3.20 Semicuantificación de los minerales en % masa y superficie específica en m^2/g (SSA) de la arcilla de Bailén

Sustrato	Filosilicatos				No filosilicatos				SSA
	Illita	Esmectita	Clorita	Σ	Cuarzo	Feldespatos Sódico Potásico	Calcita Dolomita	Pirita	
A2L1	32	12	6	51 ± 4	31 ± 3	<1	12 ± 1	4 ± 1	32.0 ± 0.8 (31.0-33.0)
	Illita	Esmectita	Clorita	Σ	Cuarzo	Feldespatos Sódico Potásico	Calcita Dolomita	Pirita	SSA 33.2 ± 0.7 (32.0-34.0)
A2L2	30	5	7	47 ± 3	32 ± 2	<1	1 ± 1	6 ± 1	32.0 ± 0.8 (31.0-33.0)
	Illita	Esmectita	Clorita	Σ	Cuarzo	Feldespatos Sódico Potásico	Calcita Dolomita	Pirita	SSA 33.2 ± 0.7 (32.0-34.0)
A2L3	43	4	7	55 ± 7	25 ± 5	1 ± 1	1 ± 0	4 ± 1	32.0 ± 1.4 (30.0-35.0)
	Illita	Esmectita	Clorita	Σ	Cuarzo	Feldespatos Sódico Potásico	Calcita Dolomita	Pirita	SSA 32.0 ± 1.4 (30.0-35.0)
A2L4	36	4	6	46 ± 4	33 ± 3	<1	1 ± 0	4 ± 1	22.8 ± 3.2 (16.5-28.0)
	Illita	Esmectita	Clorita	Σ	Cuarzo	Feldespatos Sódico Potásico	Calcita Dolomita	Pirita	SSA 22.8 ± 3.2 (16.5-28.0)

B) pH, Eh, CE, COTS y CITS de extractos acuosos y humedad de la arcilla de Bailén

El valor medio del pH es similar en A2L1, A2L2 y A2L3, siendo algo más básico el pH de las muestras de A2L4 (Tabla 3.21). Los resultados en el Subapartado 3.2.5.B mostraron que el pH en todas las muestras de las cuatro columnas, tomadas a distintas profundidades, era también ligeramente básico. Esta variable permaneció prácticamente constante en las muestras medidas en A2L2 (entre 7.5 y 7.8), mientras que a lo largo de las muestras de A2L4, el pH tuvo una variación mayor, disminuyendo con la profundidad (de 8.9 a 7.7).

Las muestras de A2L2 y A2L3 presentan valores medios de Eh, COTS, CITS y h muy similares (Tabla 3.21). En cuanto a la CE, los valores medios aumentan de A2L1 > A2L2 > A2L3 > A2L4 (de acuerdo con la CE de los lixiviados al inicio del experimento L1 > L2 > L3 > L4).

Tabla 3.21 Media \pm desviación típica de pH, Eh, CE ($1 \text{ mS/cm} \leftrightarrow 10^2 \text{ mS/m}$), COTS, CITS y h por columnas

	A2L1	A2L2	A2L3	A2L4
Nº muestras	4	9	12	9
pH	7.70 ± 0.32	7.63 ± 0.09	7.69 ± 0.19	8.21 ± 0.45
Eh (mV)	197 ± 13	189 ± 5	185 ± 26	129 ± 19
CE (mS/cm)	1.18 ± 0.99	2.61 ± 1.03	3.28 ± 0.7	5.04 ± 1.25
COTS ($\mu\text{g/g}$)	57 ± 6	72 ± 15	71 ± 11	463 ± 133
CITS ($\mu\text{g/g}$)	85 ± 12	96 ± 7	106 ± 24	239 ± 163
h (%)	26.1 ± 1.8	29.9 ± 9.5	28.5 ± 9.0	35.9 ± 4.7^a

^a Dato sacado a partir de las cinco muestras menos profundas, ya que en las restantes no se pudo determinar la humedad.

El Eh es positivo en todas las muestras, desde valores más oxidantes en A2L1 (178-204 mV) a los valores menos oxidantes en A2L4 (101-170 mV). Para valorarlo respecto al pH del medio, se representaron Eh vs. pH (Fig. 3.63). Así se puede ver que los valores de A2L4 tienen Eh más reductores que en el resto de las columnas y en un rango más amplio de pH. Mientras que las muestras de A2L2 y A2L3 varían en pHs similares y en un rango más estrecho. El medio de la arcilla de A2L2 es más reductor que el de A2L3, pero menos que el de A2L4 (Fig. 3.63.a). En la Fig. 3.63.b, c y d se aprecia como el medio se hace menos reductor con la profundidad de la muestra en las columnas A2L2 y A2L4.

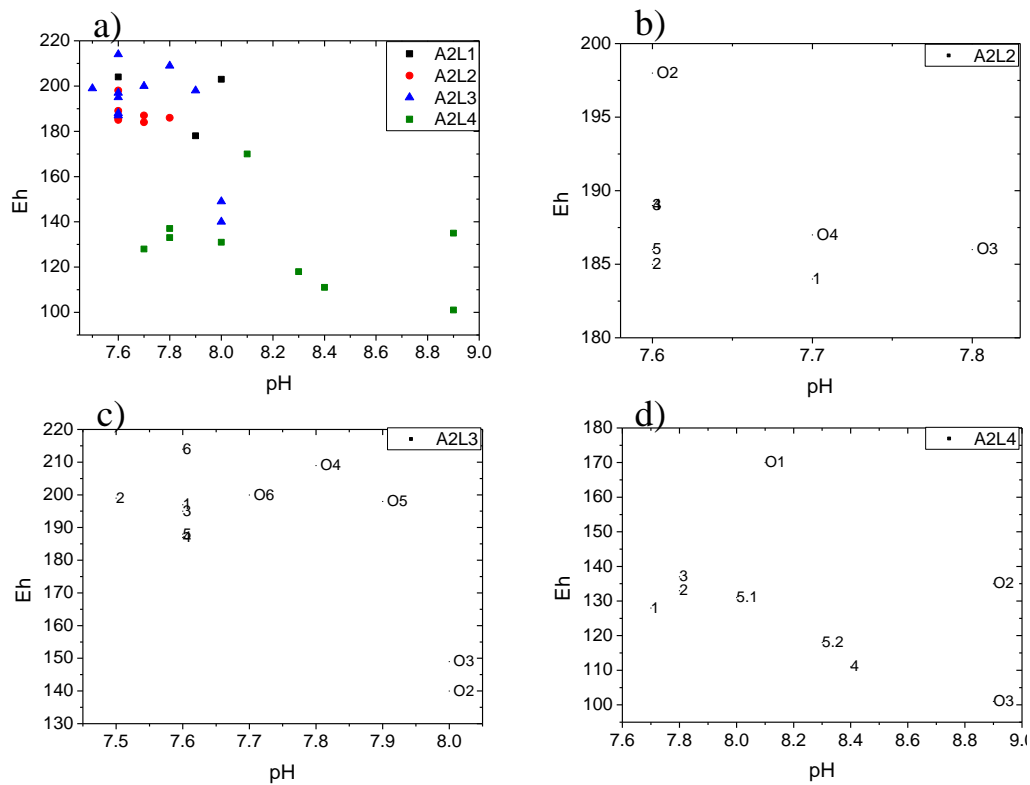


Fig. 3.63 Representaciones gráficas de Eh (mV) vs. pH en **a)** todas las columnas, **b)** A2L2, **c)** A2L3 y **d)** A2L4. Los números identifican las muestras (Tabla 2.8).

El resto de parámetros distintos al Eh (pH, CE, COTS, CITS y h) muestran los valores medios más altos y, además, la mayor variabilidad; en A2L4 (lixiviado real del vertedero de El Garraf). Por el contrario, sus valores medios más bajos corresponden a las muestras de A2L1; i.e., la columna de arcilla en contacto con el agua destilada (Tabla 3.21). Los valores medios de estos parámetros en A2L2 y A2L3 son muy similares excepto en la CE, donde las medidas en A2L3 son visiblemente mayores que en A2L2. La CE, el COTS, el CITS y la humedad medidos más altos (A2L4) varían entre 3.3–6.8 mS/cm, 282–649 $\mu\text{g/g}$, 72–556 $\mu\text{g/g}$ y 27.8–39.2%, respectivamente. Por otro lado, los valores más bajos de estos parámetros (A2L1) y que se toman como control, varían entre 0.4–2.6 mS/cm, 49–64 $\mu\text{g/g}$, 69–97 $\mu\text{g/g}$ y 24.3–28.7%, para la CE, COTS, CITS y la humedad, respectivamente.

C) Cationes y aniones solubles de extractos acuosos de la arcilla de Bailén

Los parámetros medios más altos fueron los medidos en las muestras de A2L4 y los más bajos en las de A2L1. La concentración en sales de A2L2 y A2L3 suele estar entremedias, siendo más alto en el caso de A2L3 que de A2L2 (Tabla 3.22). Así, los niveles de fondo (A2L1) de Sol_NH_4^+ , Sol_Na^+ y Sol_K^+ varían entre 0–0.14 mmol/kg, los de Sol_Ca^{2+} entre 1–2.3 mmol/kg, los de Mg^{2+} entre 0.3–0.8 mmol/kg, los de Sol_Cl^- entre 0–1.6 mmol/kg y los de Sol_SO_4^{2-} entre 10.3–117 mmol/kg. Esto es conforme con la clasificación natural del agua de poro de la arcilla de Bailén original como sulfatado-cálcica.

Tabla 3.22 Media \pm desviación típica de iones solubles (mmol/kg) por columnas

	A2L1	A2L2	A2L3	A2L4
Nº muestras	4	9	12	9
Sol_NH ₄ ⁺	0.01 \pm 0.00	0.06 \pm 0.06	21.85 \pm 15.28	35.28 \pm 50.24
Sol_Na ⁺	0.05 \pm 0.06	0.33 \pm 0.22	1.23 \pm 0.29	5.21 \pm 1.50
Sol_K ⁺	0.10 \pm 0.03	0.57 \pm 0.11	0.89 \pm 0.19	1.90 \pm 0.67
Sol_Ca ²⁺	1.75 \pm 0.64	6.26 \pm 3.26	6.13 \pm 2.98	2.53 \pm 2.98
Sol_Mg ²⁺	0.51 \pm 0.20	1.84 \pm 0.89	1.69 \pm 0.87	0.73 \pm 0.76
Sol_Cl ⁻	1.04 \pm 0.71	8.21 \pm 4.59	14.67 \pm 3.60	38.14 \pm 7.81
Alc	18.29 \pm 10.84	12.04 \pm 4.45	17.51 \pm 5.79	83.17 \pm 64.47
Sol_SO ₄ ²⁻	46.87 \pm 47.46	82.71 \pm 40.75	80.48 \pm 33.55	64.87 \pm 44.00

Por regla general las concentraciones mayores y menores para los iones medidos, se hallan en A2L4 y A2L1 respectivamente, aunque hay excepciones importantes. Una en el Sol_Ca²⁺, Sol_Mg²⁺ y Sol_SO₄²⁻ cuyas concentraciones máximas se hallaron en A2L2 y A2L3, en lugar de en A2L4. En ambas columnas (A2L2 y A2L3), estos iones toman valores entre 1 y 10 mmol Ca²⁺/kg, 1 y 4 mmol Mg²⁺/kg y 16-123 mmol SO₄²⁻/kg. La segunda excepción es la alcalinidad, que aunque sus valores más altos sí pertenecieron a muestras de A2L4 (9.51–163 mmol/kg), los más bajos no se encontraron en las de A2L1 (6.7–50.9 mmol/kg), sino en A2L2 (1.2–16.6 mmol/kg). Los valores máximos de Sol_NH₄⁺, Sol_Na⁺, Sol_K⁺ y Sol_Cl⁻ (medidos en A2L4), variaron entre 1.9–133 mmol/kg, 2.6–7.1 mmol/kg, 0.8–2.6 mmol/kg y 27.6–53.0 mmol/kg, respectivamente (Tabla 3.22).

D) Cationes de cambio y CIC de la arcilla de Bailén

Al igual que el pH, la CIC media es similar en las cuatro columnas (\approx 13 cmol(+)/kg). El complejo de cambio está ocupado mayoritariamente por Ex_Ca²⁺ y Ex_Mg²⁺, y en algunas ocasiones por Ex_NH₄⁺. Como se comentó anteriormente, el Ex_Ca²⁺ medido excedía la CIC debido a la disolución de los carbonatos de Bailén. Así, el orden en el que se estima que realmente está el Ex_Ca²⁺ es entre 6–9 cmol(+)/kg en A2L1, A2L2 y A2L3, y en torno a 2 cmol(+)/kg en A2L4 (Tabla 3.23).

Tabla 3.23 Media \pm desviación típica de cationes intercambiables y capacidad de intercambio catiónicos (cmol(+)/kg) por columnas

	A2L1	A2L2	A2L3	A2L4
Nº muestras	4	9	12	9
Ex_NH ₄ ⁺	0.01 \pm 0.01	0.03 \pm 0.03	0.87 \pm 0.60	4.29 \pm 3.07
Ex_Na ⁺	0.13 \pm 0.15	0.06 \pm 0.03	0.21 \pm 0.06	1.39 \pm 0.83
Ex_K ⁺	0.27 \pm 0.02	0.45 \pm 0.12	0.47 \pm 0.18	1.42 \pm 0.83
Ex_Ca ²⁺	67.6 \pm 5.0	69.2 \pm 7.6	71.82 \pm 9.5	40.7 \pm 11.8
Ex_Mg ²⁺	3.97 \pm 1.00	6.21 \pm 1.09	3.69 \pm 1.26	4.36 \pm 0.93
CIC	13.13 \pm 1.02	13.30 \pm 0.53	12.69 \pm 2.03	13.50 \pm 1.42

Los niveles más bajos de Ex_NH₄⁺, Ex_Na⁺, Ex_K⁺ y Ex_Mg²⁺ se hallan en A2L1. Estas muestras, no presentan Ex_NH₄⁺ y las concentraciones tanto de Ex_Na⁺ (0.01–0.34

cmol(+)/kg) como de Ex_K⁺ (0.24–0.29cmol(+)/kg) no superan los 0.5 cmol(+)/kg (Tabla 3.23). El Ex_Mg²⁺ de A2L1 fue similar al medido a lo largo de la arcilla de A2L3 y se encuentra entre 2.5 y 4.7 cmol(+)/kg. El Ex_Ca²⁺ de A2L1 varía entre 60 y 71 cmol(+)/kg, valores que son más altos que los medidos en A2L4 (31–62 cmol(+)/kg). Tampoco aparecen las máximas concentraciones de Ex_Mg²⁺ en A2L4 (3–6 cmol(+)/kg), sino que aparecen en A2L2 (5–9 cmol(+)/kg). Cabe destacar la baja concentración de Ex_Na⁺ determinada a lo largo de las muestras de A2L2 (0–0.09 cmol(+)/kg). Las columnas A2L1, A2L2 y A2L3 tienen como catión intercambiable principal el Ex_Ca²⁺, mientras que en A2L4 es el Ex_NH₄⁺, en las muestras menos profundas; y el Ex_Ca²⁺ en las más profundas.

E) Metales pesados (MP) e hierro (Fe) total de la arcilla de Bailén

La Tabla 3.24 recoge las medias y desviaciones típicas de los datos de metales (Apéndice VI: Tabla VI.4) que se incluyen en el tratamiento estadístico (Subapartado 3.2.6.F)). Los valores medios de los MP son muy bajos, especialmente en las arcillas de A2L1, A2L2 y A2L4. El Fe no varía entre las cuatro columnas, incluso en la del lixiviado ácido A2L3 (Tabla 3.24).

Tabla 3.24 Media ± desviación típica de MP (µg/g) y Fe (mg/g) por columnas

	A2L1	A2L2	A2L3	A2L4
Nº muestras	4	9	12	9
Cd	1.16 ± 0.25	4.04 ± 6.76	28.57 ± 54.85	2.38 ± 1.49
Pb	6.83 ± 2.29	13.32 ± 3.34	99 ± 101	3.77 ± 3.80
Cr	9.29 ± 1.02	10.47 ± 1.17	30.89 ± 53.91	11.82 ± 0.69
Fe	33.61 ± 1.17	32.09 ± 1.47	33.04 ± 2.54	31.60 ± 1.41

F) Análisis multivariado de varianza (MANOVA), efectos inter-sujetos y comparaciones múltiples

Las diferencias de los resultados entre las cuatro columnas de arcilla que se acaban de comentar, son debidas a la naturaleza del lixiviado, pues lo único que difería en el experimento era el tipo de lixiviado en contacto con la arcilla (un lixiviado real, L4, en la fase metanogénica; dos sintéticos, L3 tipo acetogénico y L2 tipo metanogénico; y el agua destilada, L1, como blanco). Ahora bien, para saber si esas diferencias detectadas son significativas y no se deben a otros factores externos al tipo de lixiviado, e.g., a errores implícitos a los análisis instrumentales o a la heterogeneidad de la muestra inicial, se realizó un tratamiento estadístico compuesto por tres análisis. El primero, es un **MANOVA** (Análisis Multivariado de Varianza) y sirve para saber si alguna de las variables independientes (i.e., el tipo de lixiviado) tienen un efecto considerable en las variables dependientes (i.e., los parámetros medidos) considerando estas últimas, como un grupo y al mismo tiempo. Si el MANOVA sale positivo (es decir, que sí que hay un efecto de al menos uno de los lixiviados en los parámetros en general) entonces se realizan los **tests de efectos inter-sujetos** para saber qué parámetros (uno por uno) son los que sufren un efecto significativo debido a los lixiviados (considerando el efecto de los lixiviados en conjunto). Finalmente, una vez conocidos los parámetros afectados por los lixiviados, se pretende saber si el efecto de cada

uno de los lixiviados por separado es significativo en cada uno de los parámetros, sin tener en cuenta el resto de lixiviados (es el último análisis, denominado **comparaciones múltiples**).

Este tratamiento de datos estadístico examina el efecto de los distintos tipos de lixiviado (variable independiente), aplicados a la arcilla de Bailén, sobre los valores de los distintos parámetros medidos (variables dependientes) (Roebruck, 1981; Rencher, 2002). Además, permite el uso de más información para tomar decisiones con mayor sensibilidad, de forma más directa y seleccionando lo más relevante de las medidas (ya que determina la importancia de cada variable dependiente en el efecto observado). Las variables dependientes consideradas, fueron las mismas que las que se sometieron al ACP, para el estudio de los vertederos (*Tabla 3.7*), excepto que en el caso de las columnas de Bailén no se incluye el cobre, el Zn ni el F⁻, y sí se incluye la pirita.

Se establece como hipótesis nula de trabajo (H_0) que *Las medias de los distintos parámetros son iguales en las cuatro columnas de arcilla (3.2)*. Si los resultados del MANOVA rechazan la H_0 para un número x de variables dependientes, significa que existen diferencias significativas al menos entre alguna de las medias de esas variables causadas por la variable dependiente (lixiviado). El nivel de significación o valor α , es la probabilidad de fallar en la estimación y se fijó en 0.05. Esto significa que hay un 5% de posibilidades de rechazar la H_0 cuando es cierta (lo que se conoce como *error tipo I*).

$$H_0: \mu_{i_{A2L1}} = \mu_{i_{A2L2}} = \mu_{i_{A2L3}} = \mu_{i_{A2L4}} \quad (3.2)$$

siendo $\mu_{i_{A2L1}}$ la media del parámetro i correspondiente a las muestras de la arcilla A2L1, $\mu_{i_{A2L2}}$ la media del mismo parámetro i en las muestras de A2L2, etc. Los parámetros son los que se señalaron, unas líneas más arriba, como variables dependientes.

A un $\alpha = 0.05$ le corresponde un *nivel de confianza* (NC) del 0.95 o 95%; i.e., la probabilidad de aceptar la H_0 cuando es cierta (3.3).

$$\alpha = 1 - \text{NC} = (100 - \text{NC}\%) / 100 \quad (3.3)$$

Tanto el nivel de significación como el nivel de confianza fijados corresponden a los valores más utilizados para asegurar una alta probabilidad de acierto en los resultados.

Durante la aproximación multivariada (que contrasta simultáneamente las diferencias sobre las 33 variables dependientes) el estadístico utilizado fue la F de tres tests distintos: Traza de Pillai-Bartlett, Lambda de Wilks y Raíz mayor de Roy. En general, según la investigación de Montecarlo, la Traza de Pillai-Bartlett, T y Δ son los estadísticos más apropiados y la Raíz de Roy el más incompleto. Los tres tests multivariados dieron niveles de significación α , menores de 0.05 (*Tabla 3.25*), lo que indica que existe un efecto significativo de la variable independiente (el tipo de lixiviado) en al menos una de las variables dependientes (parámetros medidos) consideradas en conjunto. Por ello, podemos concluir que los lixiviados de vertederos tienen un efecto importante sobre el material arcilloso de Bailén y el efecto de cada lixiviado en las cuatro columnas no es el mismo para todos los parámetros.

Tabla 3.25 Análisis multivariado de la varianza

	<i>F</i>	α
Traza de Pillai	4	0.02
Lambda de Wilks	15	0.01
Raíz mayor de Roy	2221	0.00

Además de este contraste multivariado que analiza los efectos de las interacciones entre los niveles de las variables dependientes de forma global (resultados en *Tabla VII.1, Apéndice VII*), también se estudiaron los efectos de los niveles de cada una de las variables dependientes por separado, lo que se denominan pruebas de los efectos inter-sujetos dos a dos (resultados en *Tabla VII.2, Apéndice VII*).

En este caso se hacen pruebas individuales para estudiar los efectos inter-sujetos, repitiendo separadamente el MANOVA para cada variable dependiente (parámetro). El objetivo es identificar y separar las variables a las que les afecte significativamente el tipo de lixiviado ($\alpha < 0.05$) de las variables a las que los lixiviados no han causado ningún efecto significativo sobre ellas y, por tanto, con un $\alpha > 0.05$ (*Tabla 3.26*).

Tabla 3.26 Efectos inter-sujetos (análisis univariado de la varianza)

	<i>F</i>	α
pH	8.07	0.00
Eh	20.65	0.00
CE	16.89	0.00
COTS	71.56	0.00
CITS	5.97	0.00
Sol_Na ⁺	72.37	0.00
Sol_K ⁺	30.34	0.00
Sol_Cl ⁻	72.34	0.00
Alcalinidad	8.62	0.00
Ex_NH ₄ ⁺	12.96	0.00
Ex_Na ⁺	18.31	0.00
Ex_K ⁺	11.27	0.00
Ex_Ca ²⁺	22.06	0.00
Ex_Mg ²⁺	9.65	0.00
Filosilicatos	8.19	0.00
Cuarzo	7.45	0.00
S ^o específica	55.5	0.00
Pb	5.75	0.00
Sol_Ca ²⁺	4.85	0.01
Sol_Mg ²⁺	5	0.01
Calcita	4.56	0.01
Sol_NH ₄ ⁺	3.09	0.04
Pirita	2.69	0.06
Dolomita	2.17	0.11
Fe	1.59	0.21
Cd	1.54	0.22
Zn	1.35	0.28
Feldespatos-K	1.32	0.29
h	1.03	0.39
Sol_SO ₄ ²⁻	1.01	0.40
Cr	0.98	0.41
CIC	0.58	0.63
Feldespatos-Na	0.33	0.80

↑ $\alpha < 0.05$

Después de que el MANOVA global haya resultado significativo y de que se conozcan las variables posiblemente afectadas por los lixiviados, se realizan los contrastes para cada uno de los niveles de la variable independiente (L1, L2, L3 y L4) que producen las diferencias. Se hizo a través de un modelo lineal multivariante a posteriori, corrigiendo el nivel de significación según Bonferroni. Los resultados se presentan en la *Tabla VII.3, Apéndice VII*. Así, las variables cuyas diferencias observadas entre dos columnas son significativas y, por tanto, influyen sobre ellas el tipo de lixiviado fueron las que se detectaron con el análisis inter-sujetos (*Tabla 3.26*), excepto el $Sol_NH_4^+$ y el Sol_Ca^{2+} , que quedan descartados después de este segundo análisis (*Tabla 3.27*). La diferencia entre ambos análisis es que, en el primero (efectos inter-sujetos), se compara la diferencia de los parámetros $Sol_NH_4^+$ y el Sol_Ca^{2+} teniendo en cuenta las cuatro medias de todas las columnas a la vez, mientras que en el segundo caso, se comparan dos a dos, columna por columna.

Tabla 3.27 Resultado de las comparaciones múltiples del $Sol_NH_4^+$ y Sol_Ca^{2+} entre las cuatro columnas (modelo lineal multivariante a posteriori)

Contraste entre las medias	Nivel significación (α)	
	$Sol_NH_4^+$	Sol_Ca^{2+}
L1 vs. L2	1.000	0.091
L1 vs. L3	1.000	0.085
L1 vs. L4	0.248	1.000
L2 vs. L3	0.498	1.000
L2 vs. L4	0.066	0.066
L3 vs. L4	1.000	0.053

Un número relativamente alto de variables dependientes no mostraron diferencias significativas en las comparaciones por parejas entre las muestras de A2L1, A2L2 y A2L3, pero sí con las muestras de la columna de arcilla de A2L4 (pH, Eh, CE, COTS, CITS, Sol_Na^+ , Sol_K^+ , Sol_Cl , Alcalinidad, Ex_Na^+ , $Ex_NH_4^+$, Ex_K^+ , Ex_Ca^{2+} y SSA). La CE, el Sol_K^+ y el Sol_Cl también presentan diferencias significativas entre otras columnas de arcilla.

Finalmente, las variables que quedan mostraron diferencias significativas entre distintas columnas de arcilla. Éstas se marcan con un aspa en la *Tabla 3.28*.

Tabla 3.28 Matrices de contraste de medias de variables dependientes que dieron medias significativamente diferentes entre varias columnas

CE	A2L1	A2L2	A2L3	A2L4	Sol_Cl	A2L1	A2L2	A2L3	A2L4	Cuarzo	A2L1	A2L2	A2L3	A2L4
A2L1					A2L1					A2L1				
A2L2					A2L2					A2L2				
A2L3					A2L3					A2L3				
A2L4					A2L4					A2L4				

Sol_K	A2L1	A2L2	A2L3	A2L4	Ex_Mg	A2L1	A2L2	A2L3	A2L4	Calcita	A2L1	A2L2	A2L3	A2L4
A2L1					A2L1					A2L1				
A2L2					A2L2					A2L2				
A2L3					A2L3					A2L3				
A2L4					A2L4					A2L4				

Sol_Mg	A2L1	A2L2	A2L3	A2L4	Filosilicatos	A2L1	A2L2	A2L3	A2L4	Pb	A2L1	A2L2	A2L3	A2L4
A2L1					A2L1					A2L1				
A2L2					A2L2					A2L2				
A2L3					A2L3					A2L3				
A2L4					A2L4					A2L4				

CHAPTER IV

4 DISCUSSION

The secret to abating pollution of the groundwater is to prevent its release into the environment in the first place (Testa modified).

This chapter contains the interpretation of results (*Capítulo/Chapter 3*) and their comparison to the literature, with particular attention to the results regarding the properties of environmental protection provided by the studied clayey substrata.

4.1 Natural clayey barriers below real landfills

4.1.1 Contrasting the landfill leachates data

The interaction between leachate and a geological barrier depends on a variety of factors including **leachate composition**, which varies with (1) landfill age (i.e., degree of waste stabilization), (2) landfill technology, (3) climate, (4) waste composition and (5) geological location (Chian & DeWalle, 1976; Vadillo *et al.*, 1999; Christensen *et al.*, 2001; Renou *et al.*, 2008). In this respect, it should be remarked that the leachates measurements carried out during this research, were punctual, so they represent the leachate characteristics at one point in time and space. Based on the review of leachate composition evolution presented in *Subsection 1.2.3*, some assumptions can be done, but with some degree of uncertainty. This uncertainty is because leachate composition changes with time during landfill operation and also with location, as the closure of old parts in the landfill and the construction of new ones at the same time is a common process. All these factors contribute to add complexity to the chemical characteristics of landfill leachates.

Regarding the ⁽¹⁾landfill age and ⁽²⁾technology, the five landfills are all mature (more than 10 years old, with the exception of the 9-year old Z1V1) and the boreholes were performed in closed areas with no synthetic polymer-composite liners. pH from Z6V1L and Z1V1L (*Tabla 3.1*) are consistent with the mature landfills average pH summarized in *Tabla 1.4*, while Z4V1L and Z6V2L leachates show pHs that are a little bit less basic, due to the continuous landfill work that causes mixing of old and new leachates. Unfortunately, pH and other parameters in Z5V1L could not be measured. Nevertheless, pHs of 8.2-8.5 were measured in Z5V1 substratum at the waste contact (decreasing with depth to 7.7-8.0) and with

significant ammonium contents in the chemical profiles, also decreasing with depth. Then Z5V1 leachate is presumed to be alkaline rather than acidic, and hence consistent with a mature leachate. In any case, older landfills (Z4V1 and Z6V1 with 23 and 24 years old) have leachates with higher pH (7.20 and 7.90) than younger landfills (Z6V2L with 13 years old and a pH of 6.70). This is not accurate for Z1V1L, which is 9 years old and has a pH of 7.7. This is consistent with the extremely low SO_4^{2-} concentration measured in both the leachate (*Tabla 3.1*) and the soil samples (*Table IV.4.3, Appendix IV*) of Z1V1, denoting presumably the almost complete reduction of SO_4^{2-} to S^{2-} , the last oxidizing compound before the reduction of organic carbon to CH_4 (*Fig. 1.8*). This can also be the case for Z5V1L in which sulphate was absent from the soil profiles.

The slightly acidic pH of the mature Z6V2L indicates that the collected leachate does not correspond to a pure methanogenic stage. The highest content of dissolved oxygen in Z6V2L indicates a less reducing environment within the analyzed leachates (*Tabla 3.1*). In addition, the highest WSOC (water soluble organic carbon) concentration in this leachate may provide a high amount of low molecular mass organic acids (LMOA) and, thus of volatile fatty acids (VFA), compounds responsible for the acidity during the acid-fermentation phase (*Sub 1.2.3*). This is consistent with the lowest portion of alkalinity that is made up of $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ (2%). These facts indicate that at the point where Z6V2L was collected, the acetogenic stage has not finished yet. As Kjeldsen *et al.* (2002) stated, acetogenic and methanogenic stages usually occur simultaneously at different sites of a same landfill.

The ratio BOD/COD (biological/chemical oxygen demand) can be calculated in Z6V1L, Z6V2L, Z1V1L and Z5V1L and corresponds to 0.19, 0.53, 0.48 and 0.1, respectively (no reliable data of BOD and COD could be determined in Z4V1L). The values indicate mature landfills according to Taylor & Allen (2006), whereas some of them correspond to <10 years old-landfills conforming to other studies (*Tabla 1.5*). That table shows that it is difficult to reach an agreement to establish the upper limit of BOD/COD for mature landfills classification. In our case, methanogenic leachates have a BOD/COD <0.5 and the only one identified in the acetogenic stage (Z6V2L) has a BOD/COD of 0.53. It is well-known that the organic matter diminished with time (as does SO_4^{2-}) due to biodegradation and redox processes in the landfill, which were more significant in Z6V1 and Z5V1 than in Z6V2 or Z1V1. This process consumes the present electron acceptors according to an order from the most to the least oxidizing agent, which results in progressive lower values in the redox potential (Eh). The relative decrease in Eh (*Subsection 3.1.2.B*) was more important in Z5V1 samples (*Fig. 3.12*), coinciding with the leachate with the lowest BOD/COD ratio (Z5V1L). The low dissolved oxygen measured at the leachates (*Tabla 3.1*) indicates anaerobic environment. All the above is in accordance with previously mentioned studies in *Subsection 1.2.3*, that find a positive relation between low BOD/COD ratios, high waste stabilization, advanced degradation stage and anaerobic and reducing conditions.

With regard to the heavy metals (HM), the literature registers wide fluctuations not characterized by any clear long-term trend, due to the sensitivity of the oxidation state and of the concentrations of hydroxides of other metals, such as Al and Fe (Frascari *et al.*, 2004). Nevertheless, the concentration of HM and other metals as Fe in the studied leachates were

much lower than those of organic compounds, Cl^- , NH_4^+ or Na^+ (*Tabla 3.1*). Low HM content in leachates (below the maximum allowed legal levels) were also observed by Christensen *et al.* (2001), Taylor & Allen (2006) or Xie *et al.* (2009) in municipal landfill leachates. This is a consequence of the basic pH of leachates (enhanced by the generation of carbonate alkalinity, NH_4^+ and CH_4 during the methanogenic stage) which favours metals precipitation and provides low concentrations of H^+ , diminishing the competition with HM ions for being adsorbed in the negatively charged clay surface sites. Methanogenic leachates can even have a basic pH through kaolinitic acidic clay substrate, such as Z1V1 substratum.

The main differences concerning the ⁽³⁾climate (*Tabla 2.2*), is that Z1V1 has an Atlantic climate, instead of a Mediterranean one, as the rest of the landfills. Atlantic weather has less variance between the maximum and minimum values of rainfall and temperature than Mediterranean climate. The latter has a long dry season (no significant precipitation for 4-6 months) while almost all of its yearly rainfall occurs within a short period of time (typically as storms). Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} and, consequently, EC (electrical conductivity) are leachate components that vary more depending on these season fluctuations than on the landfill age (Vadillo *et al.*, 1999; Tatsi & Zouboulis, 2002; Kulikowska & Klimiuk, 2008; Mangimbulude *et al.*, 2009). Nevertheless, the sampling in the Mediterranean landfills were performed out of the extreme climatic conditions (*Tabla 2.7*): Z6V1, Z6V2 and Z5V1 during the spring, so there had not been a previous dry period that would produce a high concentrated leachate and would inhibit the waste stabilization (due to the decrease of water infiltration). Concerning the samples from Z4V1, they were collected in the middle of the humid period, but the dilution effect of rainfall in leachates is less significant than the concentration effect of dry periods (high temperatures and low precipitations). Vadillo *et al.* (1999), Tatsi & Zouboulis (2002) and Lee *et al.* (2006) observed that the dilution cause by a precipitation is rapidly reversed, a few hours after rain stops. This explains the high EC and inorganic ions values measured at Z4V1 leachate and soil samples.

The measurements from Z1V1L (Atlantic climate) are expected to be more reproducible during the year than the others, as the precipitation and temperature patterns are more homogeneously distributed over the course of the year. The remarkable low initial values of EC and ions concentrations measured in the soil samples of this substratum (*Tables IV.4.2, IV.4.3 and IV.4.5, Appendix IV*) are in accordance with its highest precipitation (monthly minimum, monthly maximum and annual average rainfalls) within the five locations. This causes greater quantity of leachate that is more diluted.

Z4V1L has less WSOC than Z6V1L and Z6V2L, but more than Z1V1L and Z5V1L, which is likely related to the annual average rainfall. Z4V1 has higher precipitation than both Z6 landfills, leading to a more diluted leachate and to a hastening of degradation activity, as water catalyses degradation reactions to an inert state. A different situation can be induced when comparing these leachates to Z1V1 and Z5V1, which have higher rainfall than Z4V1. However, Z4V1L has higher concentrations of Na^+ and Cl^- than do the other five leachates, which corresponds to the mixed industrial and municipal waste (I & MW) that was deposited in Z4V1, as industrial waste has less organic charge, compare to Na^+ and Cl^- ions; than MW (Barton *et al.*, 1985).

In order to discriminate clearly the differences between the high concentrations of the ions in the five leachates and to avoid any error from external influences, it has been calculated the ratios differentiating by cations and anions (*Table 4.1*). Thus, MW landfills have higher ratios of $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+$ and Alk/Cl^- than I & MW landfills. As a consequence, the ⁽⁴⁾quality of waste is another factor that affects the pollution profiles, specifically, their main ionic composition. Several studies detected that, unlike the rest of organic and inorganic ions, ammonium decreases considerably in the first 3-8 years and, from then on, it keeps constant for long periods of time (Belevi & Baccini, 1992; Nanny & Ratasuk, 2002; Tatsi & Zouboulis, 2002; Buss *et al.*, 2004; Allen & Taylor, 2006; Renou *et al.*, 2008; Shouliang *et al.*, 2008). As a result, this cation can be used as an indicator of the proportion of municipal and industrial waste in mature landfills in Spain (where organic matter is not previously separated from the MW): the more NH_4^+ in the leachate, the more MW proportion on the overall waste deposited (Z6V1 has the greatest municipal nature and Z4V1 has the most industrial influence as it has the lowest percentage of NH_4^+ content in the leachate).

Table 4.1 Ratios of the main soluble ions in the leachates and type of waste deposited

	Z4V1L	Z6V1L	Z6V2L	Z1V1L
Type of waste	I & MW	MW	MW	I & MW
$\text{NH}_4^+/\text{Na}^+$	0.02	0.5	0.87	0.34
Alk/Cl^-	4.5	7.7	102	5.9

MW: municipal waste, I & MW: industrial and municipal waste.

Finally, the ⁽⁵⁾geological location may influence the leachate composition too. This issue is dealt with more extensively in the *Subsection 4.1.3*. On this point, the differences in the alkalinity due to HCO_3^- within the leachates need to be noted. During the organic waste stabilization, simple organic acids are released. The low contribution of HCO_3^- to the alkalinity (2-14%) in favour of organic acid anions, in Z4V1L, Z6V1L, Z6V2L and Z5V1L (*Tabla 3.1*) is within the normal range (Baedecker & Back, 1979). The higher portion of Z1V1L alkalinity attributed to HCO_3^- compared to the other leachates is due to carbonate minerals dissolution. These minerals would be previously dissolved as a consequence of the acidic pH determined in the soil samples (*Table IV.4.2, Appendix IV*).

4.1.2 Natural attenuation depths and decrease of the main soluble constituents of the leachates, measured in the soil samples

Having displayed the values of the soluble species and exchangeable cations measured at different depths in the soil samples (*Subsection 3.1.5*), this subsection considers those that correspond to the main soluble constituents of the leachates to discuss the relevant issues affecting the chemical distributions of vertical profiles. EC, WSOC, WSIC (water soluble organic/inorganic carbon) and the main soluble ion concentration of the corresponding leachate were used to define a general attenuation depth where most of the contaminants became naturally attenuated by the geological barrier. The results are synthesized by landfills and boreholes in *Table 4.2*, together with the initial and background values and the percentage decrease. This table also includes some characteristics of the leachates (EC, WSOC, $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+$ and Alk/Cl^-) displaying the concentration of major ions by ratios, because the retardation of a cation by exchange onto the surface minerals is not only related to the actual

concentrations of the cation in the solution (leachate), but also to the relative ratio of the cations competing for exchange sites (Harmsen, 1979).

The depths at which the indicators of contamination became attenuated by each natural geologic barrier sometimes differed depending on the indicator considered (EC, WSIC, WSOC and major ions in the leachate) and on the boreholes of the same landfill. On one hand, the organic front (WSOC) is generally attenuated at less distance than the inorganic front (EC and dominant ion), which is especially noticeable in Z4V1, due to its high initial values of inorganic ions, which makes them attenuate later (*Table 4.2*). This is consistent with the rapid decrease of organic components in leachate due to the naturally induced organic matter degradation; compared to the slower decrease of EC and DS (dissolved solids) over time (strongly influenced by seasonal variations); showed in the review summarized in *Table 1.4*. In other words, the fluctuations of dry and wet seasons make EC reduction occurs over longer periods of time than do changes in COD or BOD, and this corresponds to the longer attenuation depths of EC than those of WSOC. Although experience in the field is still too short to make comparisons properly (*Section 1.4*), some comments can be made. Munro *et al.* (1997) and Xie *et al.* (2009) also observed that the organic component was attenuated before the inorganic ions. Accordingly, it is deduced that most of the organic components are extremely biodegradable, resulting in a high decrease rate per unit of length, as stated in Rowe *et al.* (2004). The attenuation depth of EC in Z4V1, Z1V1 and Z5V1, was the same as the one for the main inorganic ions. However, in Z6V1, EC is attenuated at much shorter depths, what proves the quick and important decrease in the first centimetres of the majority of soluble salts in this substratum, better than in the others.

On the other hand, the main difference between boreholes of the same landfill has to do apparently with the waste thickness: the more the waste thickness (*Table 2.7*), the more concentrations of the initial values of the parameters (*Table 4.2*). Normally, waste thickness is positively related to a deeper attenuation depth in the same landfill; i.e., the borehole with the thickest waste layer corresponds to the borehole with the deepest attenuation depth of the landfill (*Table 4.2*). This is not the case for Z5V1, where the pollutant indicators in Z5V1S1 migrate further than in Z5V1S3 (the borehole with higher initial values and waste thickness). Thus, the attenuation here is more related to variations in the mineralogy and physico-chemical properties of the substrata than the waste thickness: Z5V1S3 has higher sheet-silicate content (especially smectite), SSA, CEC and moisture in a relative thin layer than Z5V1S1 (*Fig. 3.7, Table IV.5.7, Appendix IV*).

In general, the differences between the attenuation depths of EC, WSOC and ions within the boreholes of the same landfill are not significant, except for the cations in Z6V2 (1.6-2.2 m in Z6V2S1 and 0.25-0.44 m in Z6V2S2). The first borehole has a deep layer of high SSA and sheet-silicates content that has retained cations at deeper distances than S2 borehole (*Fig. 3.4*). Nevertheless, S2 borehole has effectively attenuated the cations, as the defined attenuation depths (*Table 4.2*) are shallower than in S1 (*Fig. 3.4*). These cases (Z5V1S3, Z6V2S2) demonstrate the importance of implementing a mineral barrier of good quality and an adequate depth.

Table 4.2 Initial and background values, attenuation depths and percentage decrease of indicators of the pollution fronts, by boreholes and by landfills (*Sol_ion*: soluble ion, *Ex_ion*: exchangeable ion)

Main components in the leachate	<i>EC</i> ($1 \text{ mS/cm} \leftrightarrow 10^2 \text{ mS/m}$)			<i>WSOC^a/WSIC^b</i>			<i>Sol_ion</i> (mmol/kg), <i>Ex_ion</i> (cmol(+)/kg)				
	Borehole	Initial - background values (mS/cm)	Depth (m)	Decrease	Initial - background values ($\mu\text{g/g}$)	Depth (m)	Decrease	Main ion	Initial - background values	Depth (m)	Decrease
Z4V1 12.97 mS/cm 1 260 mg _{WSOC} /L Ratios: $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+ = 0.02$ $\text{Alk}/\text{Cl} = 4.5$	S1	16-0.8	1.55	95%	^a 520 – 130 ^b 2550-170	0.18 1.15	75% 93%	Sol_Na^+ Sol_Cl^- Ex_Na^+	600 - 27 800-30 7.8 - 1.4	1.55 1.55 1.55	96% 96% 82%
	S2	7.2 – 0.4	0.75	94%	^a 510 – 100 ^b 200-98	0.19	80% 51%	Sol_Na^+ Sol_Cl^- Ex_Na^+	270 - 15 450-8 3.3 - 0.2	0.75 0.75 1.55	94% 98% 94%
Z6V1 31.00 mS/cm 1 744 mg _{WSOC} /L Ratios: $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+ = 0.50$ $\text{Alk}/\text{Cl} = 7.7$	S1	2.5 - 1	0.25	60%	^a 750 – 50 ^b 410-45	0.95 0.95	93% 89%	Sol_NH_4^+ Alkalinity Ex_NH_4^+	72 - 3 80-10 3.7 - 0.1	0.95 0.95 0.95	96% 88% 97%
	S2	2.5 - 1	0.23	60%	^a 540 – 50 ^b 390-45	0.68 0.68	91% 88%	Sol_NH_4^+ Alkalinity Ex_NH_4^+	90 - 3 97-10 6.5 - 0.1	1.15 1.15 1.15	97% 90% 98%
Z6V2 4.12 mS/cm 3 360 mg _{WSOC} /L Ratios: $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+ = 0.87$ $\text{Alk}/\text{Cl} = 102.0$	S1	2 -0.7	1.00	65%	^a 1070 – 130 ^b 810-130	0.50 4.7	88% 84%	Sol_NH_4^+ Alkalinity Ex_NH_4^+	95 - 4 100-20 7.2 - 0.5	1.6 4.7 2.2	96% 80% 93%
	S2	1.3 – 0.4	1.00	69%	^a 430 – 52 ^b 330-40	0.44 0.35	88% 88%	Sol_NH_4^+ Alkalinity Ex_NH_4^+	50 - 0.5 65-7 4.8 - <0.1	0.25 4.7 0.44	99% 89% 98%
Z1V1 7.8 mS/cm 351 mg _{WSOC} /L $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+ = 0.34$ $\text{Alk}/\text{Cl} = 5.9$	S2	2.3-0.1	1.2	96%	^a 190-45 ^b 190-20	1.2 0.13	76% 89%	Sol_Ca^{2+} Alkalinity Ex_Ca^{2+}	81-2.4 17-2.2 23-3.3	1.2 1.2 1.2	97% 86% 86%
	S1	2.6-1.5	1.75	42%	^a 650-400 ^b 400-13	1.75 1.75	38% 97%	Sol_NH_4^+ Alkalinity Ex_NH_4^+	76-0 120-35 7-0.4	1.75 1.75 1.75	100% 71% 94%
Z5V1 n.d. mS/cm 703 mg _{WSOC} /L 6 920 mg _{Cl} /L 238 mg _{NH4+} /L	S3	2.8-1	1.05	64%	^a 1210-75 ^b 480-70	1.05 1.05	94% 85%	Sol_NH_4^+ Alkalinity Ex_NH_4^+	130-0.1 162-10 10-0.1	1.05 1.05 1.05	100% 94% 99%

The low percentage decrease of the EC of the substrata Z6V1, Z6V2, Z1V1 and Z5V1, is due to their low EC initial values, compared to those of Z4V1 (*Table 4.2*). Nevertheless, when comparing the EC background values within the substrata, they are in the same order. In the case of Z5V1S1, the registered depth for WSOC does not correspond to the attenuation value, and additional samples at deeper depths would be needed. The results of retention percentages of leachate contaminants (*Table 4.2*) are comparable and, in some cases, even better than those estimated for a clay-solidified grouting curtain (cement-clay ratio of 1:3) by Chen *et al.* (2005), which were 83 and 95% for the minimum and maximum retention. This emphasizes that natural substrata can be as good as some engineering barriers for retaining contaminants.

The average collected information on attenuation depths (*Table 4.2*) show that the studied natural clay layers located under the landfills represent a good barrier to the migration of the main leachate soluble contaminants, which, in general terms, decreased >85% in <1.7 m after 9-24 years of waste deposit. These depths are within the same range as the ones registered (1) for Na⁺ and Cl⁻ (up to 1.3 m) under a 15-year old MW landfill in Yanful *et al.* (1988); (2) for Na⁺, Cl⁻ and WSOC (1 m) also under a 15-year old MW landfill in Quigley *et al.* (1987) and (3) for Cl⁻ (>0.83 m) and volatile organic compounds (0.15 m) under a 5-year old hazardous landfill in Johnson *et al.* (1989). In all cases, the substrata were also natural clays. Lake & Rowe (2005) also presented short attenuation depths in the compacted clay below a faulty geomembrane within the composite liner system in a leachate lagoon of a 14-year old landfill. In addition, these authors confirmed their results with a contaminant transport modeling. On the other side, deeper depths than these presented in the thesis, in fractured indurated clayey soils, were estimated by Munro *et al.* (1997) (Cl⁻ >6 m, Na⁺&WSOC >2 m), denoting that in non-fractured materials (as the five landfill substrata of the present study) diffusion is the dominant transport over advection, at least in the vertical direction. Obviously, pollutants transport related to lateral hydraulic flows at the waste-substratum interface cannot be disregarded and the consigned attenuation depths have to be considered in terms of effective thickness of natural clay barrier for vertical migration.

These short attenuation depths (*Table 4.2*) corroborate the use of clays as an effective natural geologic barrier, together with other studies (Warith & Yong, 1991; Rowe *et al.*, 1995; Batchelder *et al.*, 1998; Yong *et al.*, 1999; Hermanns Stengele & Plötze, 2000). These depths are substantially shallower than the few hundred metres determined in other materials, such as sandstone and sandy overburden, by Christensen *et al.* (1994), Williams (1999) or Butler *et al.* (2003).

It has to be underlined that the attenuation is not gradual along the profiles, but it is much higher at short depths and then, the decrease of the parameters has a lower slope (*Figs. of Subsection 3.1.5.C and D*). This coincides with the simulation of leachate migration through clays done by Chen *et al.* (2005), who observed this pollutants infiltration dependency to the distance to the source of leachate. This behaviour is qualitatively consistent with a diffusion profile, decreasing the concentration as an inverse function of the square of distance. Warith & Yong (1991) also detected a positive influence of distance to the source of pollution on lower parameter values, in real wells located at landfills.

As the natural geological barrier established in the Council Directive (1999) must be at least 1 m thick (depth), it was calculated the ratio decrease per metre depth of each indicative parameter, averaged per landfills, D_m (m^{-1}), following the equation (4.1). This is also useful for comparing the necessary thickness of the different substrata for achieving the same decrease of the parameters.

$$D_m = \frac{\text{percentage decrease}}{\frac{100}{\text{attenuation depth}}} \quad (4.1)$$

The results (Table 4.3) were obtained taking into account the attenuation depths and the percentage decrease grouped by landfills and boreholes in Table 4.2.

Table 4.3 Ratios decrease per metre depth of the infiltration indicators, averaged per landfill

	D_m (ratio decrease/m)					
	EC	WSIC	WSOC	Sol_cat	Sol_Ani	Ex_cat
Z4V1	0.9	0.8	4.2	0.9	1.0	0.6
Z6V1	2.5	1.1	1.2	0.9	0.9	0.9
Z6V2	0.7	1.3	1.9	2.3	0.2	1.3
Z1V1	0.5	3.7	0.4	0.7	0.6	0.6
Z5V1	0.6	0.8	0.9	1.0	0.9	0.9

Sol_cat: soluble cation, Sol_ani: soluble anion, Ex_cat: exchangeable cation.

Thus, Z4V1 substratum can attenuate at a level of 420% and 100%, the WSOC and Sol_Ani, respectively, in 1 m for 23 years, whereas Z1V1 can attenuate the same pollutants at a level of 40% and 60% for 9 years within the same depth (1 m). Or, it may also be interpreted as follows: for attenuating the EC at a level of 100% for 9-24 years, it is necessary 1.1 m, 0.4 m, 1.4 m, 2 m and 1.7 m of thickness of Z4V1, Z6V1, Z6V2, Z1V1 and Z5V1 substrata, respectively. The suitability of the barrier has to be evaluated regarding the distance to the watertable: the closer the landfill base to an aquifer, the shorter the attenuation depth of the barrier must be. These findings suppose relevant information regarding the *attenuation strategy* for landfill design (Subsection 1.2.2, page 11).

In the following paragraphs some aspects of material characteristics that can contribute to this attenuation will be discussed. The next subsection will consider how the measured variables are related to one another and between the samples (through the new variables formation; i.e., PC–principal components). And, finally, a quantification approach of the natural attenuation capacity (*diffusive flux attenuation capacity coefficient*) will be used to compare the five case studies.

4.1.3 Capacity of natural attenuation of the landfill substrata (I): characteristics of the materials

In this subsection the results related to mineralogy, microfabrics and density of the substrata samples are considered for characterizing the materials in terms of their attenuation values.

The rest of the substrata had carbonates (mainly calcite) in different amounts. Yanful *et al.* (1988) observed that soils with carbonates could remove more HM from landfill leachate than soils with no carbonates. These minerals have provided an important buffer capacity enabling soil pH to be maintained under alkaline conditions (8-9) in Z4V1, Z6V1, Z6V1 and Z5V1. At these pHs, and in the presence of carbonates, some trace HM ions (such as Zn, Cu and Ni) and other metals (Fe, Mn) are precipitated (Mostbauer, 2003). In the present thesis, the samples belong to landfills that were mainly in the methanogenic stage and then with leachates at neutral pH. Nevertheless, Batchelder *et al.* (1998) proved that calcite (on a proportion of 12-16% content of the total material) can even buffer the pH in acetogenic phases. This is confirmed in Z6V2 substratum (3% of carbonate minerals), whose soil pH lies within 8.3-8.9 under the presence of a leachate with a pH of 6.7. Brun *et al.* (2002) proved that pH is a key parameter in the pollutant natural attenuation processes in the saturated zone. They studied pollution profiles with depth of organic and inorganic components from model simulations and from real samples of the aquifer under a mature landfill and they observed that the pH was 5 before the attenuation depth of the parameters, and the pH turned to basic, up to 7, after the attenuation depth, when these parameters reached the background values.

Previously (in the *Subsection 4.1.2*) HM were not included for defining the attenuation depths and percentage decreases because of the low quantities of HM ions or/and their rapid attenuation in the first centimetres depth. Frascari *et al.* (2004) also measured low HM concentrations in clay cores sampled near a mature landfill of Italy, with a leachate pH between 8.3-8.5 (averaged pH value for a 10-year period) and a soil sample pH of 7.62.

Z4V1 and Z5V1 substrata are made up of a more important quantity of calcite (20 and 16%, respectively) than Z6V1 and Z6V2 (1 and 3%, respectively). The shallowest samples of Z4V1 and Z5V1 (the ones more influenced by the leachate) showed an increase of calcite and a slight reduction of dolomite, comparing to deeper areas (*Fig. 4.1* and *Fig. 4.2*). This process was confirmed with the recognition of the abundance of carbonates and calcite recrystallization during the study of the thin sections (*Subsection 3.1.3.A* and *E*). Under basic pH, calcite is the predominant newly formed mineral and traps Pb and Zn (Freyssinet *et al.*, 2002). Carbonates minerals are typically formed in earth surface environments by direct precipitation as crystal nucleus from solution or by surface precipitation processes associated to the alteration of silicate minerals rich in calcium and magnesium (plagioclase, amphiboles) (Merriman, 2005). The increase of calcite in Z4V1 and Z5V1 should be related to direct precipitation and the source of ionic carbonate species can be attributed to the degradation of organic matter and the production of bicarbonate. The source for calcium can be found in the displacement of this cation from the original exchange complex when sodium and ammonium became incorporated during the leachate infiltration (de Soto, 2011). A consequence of the calcite precipitation is the decrease in porosity and, presumably, in the *K*. In contrast, the precipitation of calcite is not produced from the Z1V1L, since this mineral can be dissolved at slightly acidic pH and even more soluble at the soil pH typical in this substratum (4.5-6).

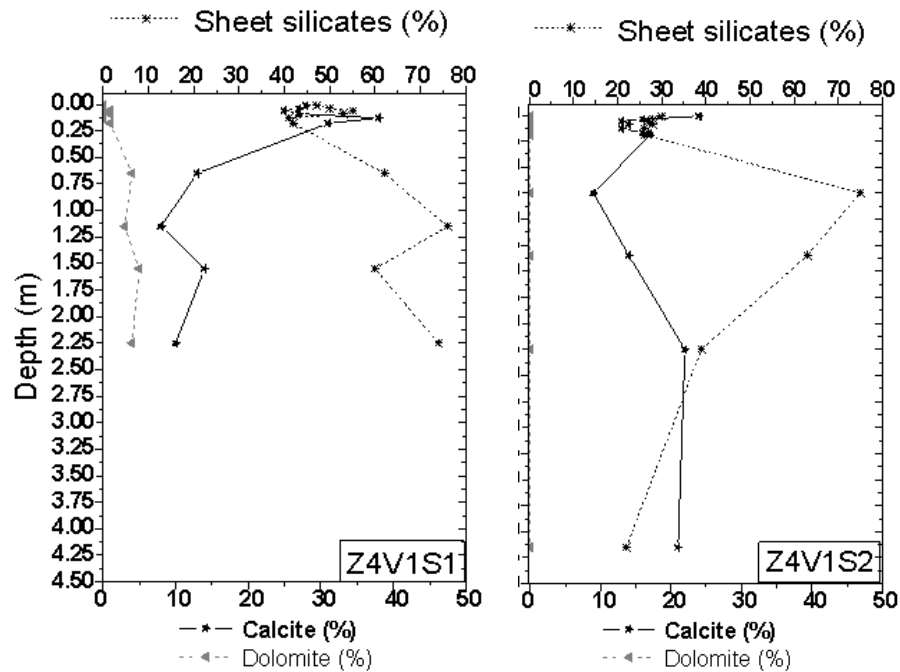


Fig. 4.1 Sheet silicates, calcite and dolomite profiles in Z4V1 substratum.

Sheet silicates and calcite are negatively related in Z4V1 (Fig. 4.1) but in other cases, they are positively related, e.g., in Z5V1 (Fig. 4.2). This is an argument to suggest the precipitation of calcite in the Z4V1 substratum whereas in Z5V1 the calcite amounts vary with the changes in the original mineralogical composition of the substratum. However, in general, there is more presence of calcite in the uppermost materials and calcite precipitation cannot be neglected in Z4V1 and Z5V1 waste/clay interface.

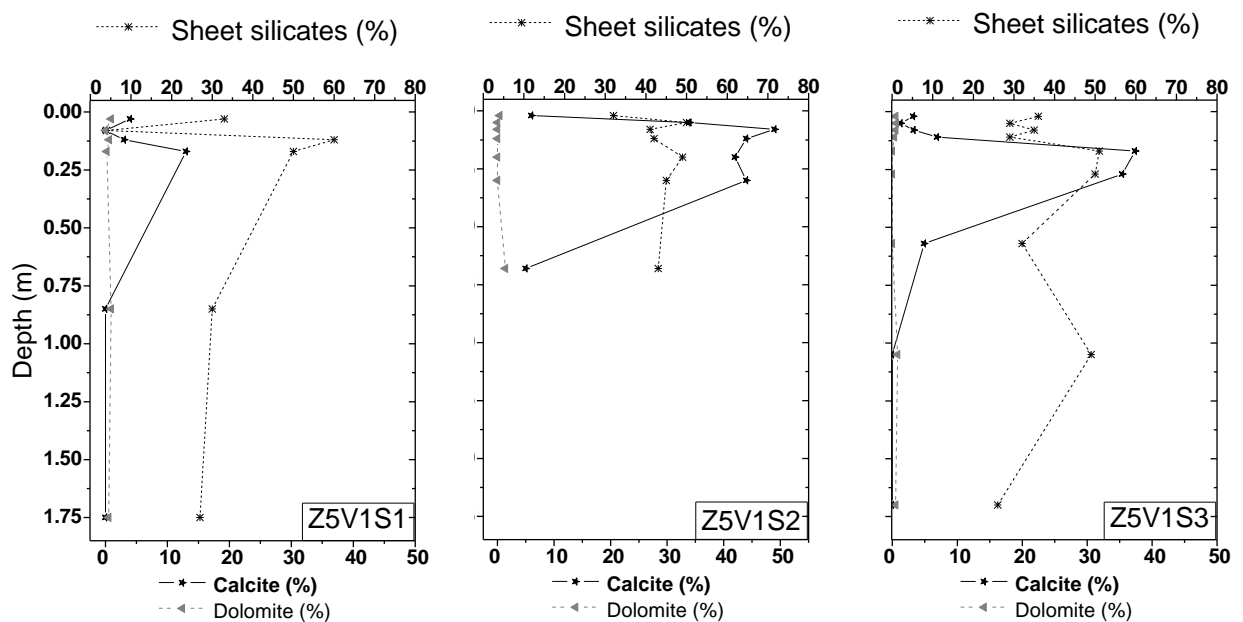


Fig. 4.2 Sheet silicates, calcite and dolomite profiles in Z5V1 substratum.

Dissolution and precipitation processes have been claimed to play an important role in the decrease of solution concentration of HM ions by means of precipitation of carbonates, oxides and hydroxides ($\text{pH} > 8.5$). The precipitation of carbonates also contributes to the decrease of the K (hydraulic conductivity). Both phenomena are active attenuation factors but the high concentration of clay minerals provides to the mineral barriers of an important sorption and ion exchange reactivity, which is one of the most important attenuation functions. These interactions are often termed in the literature with various names like “sorption”, “adsorption”, “absorption” or “distribution or partition”, which, actually, have a slightly different meanings depending on the mechanism involved. *Adsorption* is the adhesion of solutes to the surface of a sorbent mineral fraction by a chemical interaction (e.g., broken edges in the external surface of clays), while *absorption* is when the solute permeates into the solid (e.g., interlayers of clays). These processes are often expressed by the *distribution or partition coefficient* (K_d), which is defined as the ratio of pollutant mass in the solution (water, leachate) related to the one sorbed to the substratum and which is normally determined experimentally. *Sorption* encompasses both processes and *desorption* is the reverse of adsorption. Divalent cations usually have a high affinity for sorption onto negatively charged sites of clay minerals, organic matter, Fe and Mn-oxides and calcite.

Clay minerals differ in their sorption retention capacity as they exhibit more or less charged surface to catch the dissolved contaminant ions in the leachates (*Subsection 1.2.4*). Accordingly, it can be distinguished several factors that positively influence in this capacity: a high layer charge, a prevalence of permanent charge over the pH variable charge, a high accessible SSA and, as a result of this, a high CEC. In general, it was observed that low values of SSA, normally consistent with low sheet-silicate contents make the attenuation capacity occur at deeper depths than that observed for high SSA clayey material (*Fig. 4.3* and *Table 4.2*).

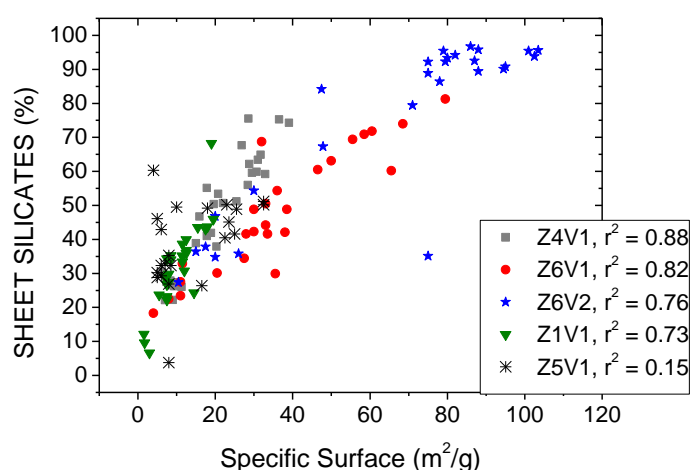


Fig. 4.3 Correlation between sheet silicates and SSA in the landfill substrata.

The data presented in *Subsection 1.2.4* (*Tabla 1.8* and *Tabla 1.10*) can be used to establish a ranking order of the clay minerals that have desirable characteristics for pollutants retention: smectite $>$ illite \geq chlorite \sim kaolinite (Ohtsubo *et al.*, 1995). Thus, the best mineral barrier is expected to be Z6V2 (due to the highest amount of total sheet silicates, SSA, CEC and its important smectite content) and the worst one would be Z1V1, as a result of the lowest values in these parameters (*Table 4.4*), due to the prevalence of kaolinite. The

ranking assessment for Z4V1, Z6V1 and Z5V1 is not so straightforward. Z4V1 has none of the lowest values of the four variables within the three substrata (*Table 4.4*) and it would be placed in the second place, followed by Z6V1 and Z5V1. Returning to *Table 4.3*, the last two substrata have similar D_m values for soluble and exchangeable ions, with high D_m results for WSOC, WSIC and EC in the case of Z6V1.

Table 4.4 Ranking of retention faculty of the substrata based on mineralogical characteristics. The numbers in parentheses are the value of the parameters.

Ranking	Smectite (%)	Sheet silicates (%)	SSA (m ² /g)	CEC (mmol(+)/kg)
Highest	Z5V1 (18)	Z6V2 (75)	Z6V2 (66)	Z6V2 (25.1)
	Z6V2 (15) Z4V1 (14)	Z6V1 (48) Z4V1 (47)	Z6V1 (36) Z4V1 (21)	Z5V1 (22.7) Z4V1 (16.7)
	Z6V1 (7)	Z5V1 (39)	Z5V1 (14)	Z6V1 (9.2)
Lowest	Z1V1 (0)	Z1V1 (32)	Z1V1 (10)	Z1V1 (7.1)

Z6V1 had more percentage of clay minerals and more SSA but Z5V1 has higher smectite content and CEC than Z6V1. In this case, the low SSA in Z5V1 does not correspond to its high amount of smectite (*Table 4.4*). Observing the initial values of Sol_NH₄⁺ and Ex_NH₄⁺ in the five substrata (*Subsection 3.1.5.D*), the highest concentrations were found in Z5V1. NH₄⁺ would replace the cations in the interlayer spacing, causing a partial collapse of the smectite and the increase of the number of aggregated clay layers, and thus results in an important reduction of the SSA in comparison with equivalent Ca, Mg smectitic materials (Kaufhold *et al.*, 2010). In a similar way, King *et al.* (1993) confirmed that exchange reactions greatly affect the rate of cation migration through a clay barrier (Ca²⁺ was desorbed from the clay minerals and K⁺, from the leachate, was retarded by adsorption onto the clay minerals). However, the reduction of the CEC in Z5V1 was not significant as it was for the SSA (*Table 4.4*), denoting that the internal surface; i.e., the permanent charge, contributes more to the CEC than the external surface.

The measured SSA provides a direct measurement of the availability of the external sites in the solid to interact and adsorb the ions in solution, which is particularly important for surface reactions; i.e., adsorption. The CEC evaluates the quantity of cations that are exchanged between the soil (mainly in its internal surface when permanent charge predominates) and the solution. Both processes contribute to protect groundwater from cationic contaminants. *Table 4.3* and *Table 4.4* data can be interpreted in this sense: SSA weights more in the retention of EC, WSOC and WSIC than the CEC, while CEC affects more to the attenuation of soluble and exchangeable ions.

Looking at the SSA and smectite content of Z4V1 and Z6V1 ($SSA_{Z6V1} \gg SSA_{Z4V1}$, while $smectite_{Z6V1} \ll smectite_{Z4V1}$), one notices that the smectite in Z4V1 contributes less to the SSA than the one of Z6V1 does, as these substrata have the same sheet-silicate content (*Table 4.4*). This indicates that smectite in Z4V1 may have high crystal size according to the sharp basal spacing peaks, compared to Z6V1, with broad smectite peaks, which is consistent with the high values of external surface.

The dominant sheet silicate in all the substrata was illite, followed by smectite, except for Z1V1 where kaolinite was the most abundant clay and no smectite was present. In the other four cases chlorite or/and kaolinite accounted for 6-8% mass of the total minerals (*Tabla 3.2*). In view of the attenuation depths results presented in the thesis, it can be generalised that a material with a high capacity for natural attenuation is made up of $\geq 40\%$ sheet silicates, mainly illite and smectite, with other clay minerals as chlorite or/and kaolinite in $< 7\%$.

The ratios of illite upon smectite should not be too small (denoting high content of smectite related to illite) in order to minimize the effect of the replacement of the hydrated divalent cations in the interlayer by potentially dehydrated ammonium cations dominant in the leachate. Quigley *et al.* (1988) have already pointed out that high smectite content is in part responsible for lower K values. As smectite is a swelling mineral, its c-axis can contract due to the fixation of K^+ or NH_4^+ , causing a decrease in crystal volume, a contraction of the double-layer thickness and, hence, the reduction of available SSA and CEC. This results in more open macropores or fractures, with a subsequent increase in the K . On the other hand, Batchelder *et al.* (1998) observed that illite remains stable in the short and long term after batch experiments with a synthetic leachate.

For these reasons, low proportions of illite/smectite can lessen the attenuation capacity of the material, especially regarding the EC, WSOC or WSIC (e.g., Z4V1 and Z5V1 which have ratios illite/smectite of 1.8 and 0.8, respectively). The results show that the effect just commented is not significant with ratios ≥ 3.5 (Z6V1 and Z6V2). As an illustration of this, both Z4V1 and Z6V2 have similar smectite content, but the second has double illite content than the first one (*Tabla 3.2*) and, therefore, the potential of smectite to interact chemically with landfill leachate is bigger in Z4V1 than in Z6V2, leading to a potential reduction in its SSA. This can be also suggested for Z5V1 material: it has the lowest illite/smectite ratio what would cause its lowest SSA within the four illite-smectite substrata.

Soil density is also an important factor. It controls hydraulic conductivity (K) in clay materials, being K an inverse exponential function of dry density (Villar & Rivas Rivas, 1994). Decreases in K may result from a reduction in particle size and pore-blocking (and consequently an increase in density), while dissolution of cements may increase K . The microfabric analysis of Z4V1 and Z6V1 revealed a grain-size reduction in the shallowest samples (more exposed to leachates) compare to beneath samples. Batchelder *et al.* (1998) also observed a decrease of the particle size texture in clayey materials in contact with a synthetic leachate. Nevertheless, this effect was observed in a very narrow area and it is not so significant to counteract the increase of K by a partial collapse of the smectite.

The obtained density values were not apparently influenced by the waste thickness, as the landfills with the highest waste layer (40-50 m in Z6V1 and 25-35 m in Z6V2) did not have the maximum ρ_d (dry densities) (*Fig. 4.4*). It has, therefore, more to do with the characteristics of the underlying material.

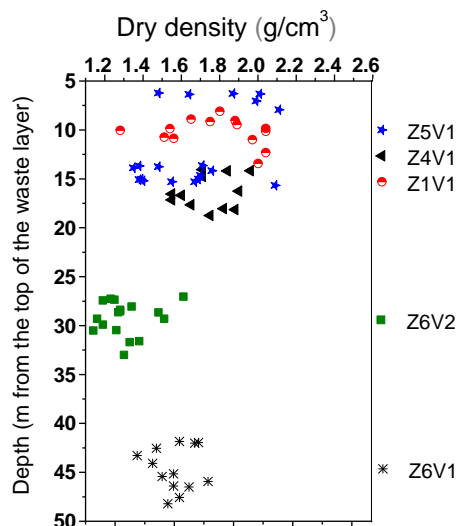


Fig. 4.4 Dry density ($1 \text{ g/cm}^3 \leftrightarrow 10^3 \text{ kg/m}^3$) classified by landfill taking into account the waste thickness

As a whole, the ρ_d tended to increase with depth and to follow irregular patterns, which, normally, were parallel to the ones of sheet-silicate content with depth (*Appendix VIII*). Thus, in general, the density is higher when the sheet-silicate content increases (Z4V1S1, Z6V1S1, Z6V1S2, Z1V1S1 and Z5V1S3). This reflects that the clay-fraction has the greatest incidence in the soil properties, as pointed out in the *Subsection 1.2.4*. In addition, it was observed a strong relation between the density and the attenuation depth of the main soluble parameters. Hence, the highest density values began at the depth where EC, WSOC and the main soluble and exchangeable ions of the pollution front reached the background values (*Appendix VIII*). As a result, the averaged density below the attenuation depth was higher than in the upper layers. Marzougui & Ben Mammou (2006) and King *et al.* (1993) studied materials similar to those described in this thesis. The first authors analyzed boreholes under a landfill with a substrata of 30-45% clay composed of kaolinite and minor illite and smectite, and recorded natural attenuation depths of 3 m for COD. The second authors assessed the attenuation depths of cations and EC in 0.3-0.4 m through a compacted clay liner composed of illite, vermiculite, smectite and chlorite. The latter case showed shorter attenuation depths than the kaolinitic unconsolidated clayey soil. These results are in agreement with the relative undesirable qualities of kaolinite as clay substratum under landfills and the beneficial effect of high density clay materials. The illitic soil was compacted, whereas the kaolinite soil was not compacted.

Clay moisture diminished from the attenuation depth on, in the studied substrata, in agreement with the increase of dry density. At a high density, the available space for water (i.e., porosity) is reduced. Less water content means less transport capacity of pollutants. This phenomenon favours the attenuation at depths in which density has increased. Additionally, the observed increase in pH of Z4V1, Z6V2 and Z1V1 coincides with the same high-density region (*Appendix VIII: Fig. VIII. 1, 2, 6 and 8*). This effect can be explained because these high density materials are in fact the originally consolidated and unaltered clayey materials. In this case, the soil pH is just affected by the local mineralogy and not by the leachate-soil interaction.

Another parameter that can be taken into account in the evaluation of the attenuation capacity of a material is the distribution coefficient, K_d . Following de Blas *et al.* (2007), when diffusion is the main transport (as it is in clay layers under landfills), the K_d (m^3/kg) is positively related to the density (ρ_s) and porosity (ϕ), under the same conditions of mineralogy and geochemical interactions (4.4).

$$D_{s*} = \frac{D_s}{1+mK_d \phi} \quad (4.4)$$

where D_{s*} (m^2/s) is the apparent diffusion coefficient, D_s (m^2/s) is the aqueous diffusion coefficient in the interstitial water for non-adsorbing chemicals, m (kg/m^3) is the sorbent concentration calculated as $\rho_s(1-\phi)$, being ρ_s (kg/m^3) the density and ϕ (ratio) the porosity. Hence, the higher the density, the higher the retardation of the pollutants. In view of the results (Table 4.5) Z5V1, Z1V1 and Z4V1 seem to have more retardation potential than Z6V1 and Z6V2 under a physico-mechanical point of view. The results (Table 4.5) show, in general, relatively high values for density at the corresponding attenuation depths, if they are compared to materials tested in laboratory prepared under standard proctor compaction (Warith & Yong, 1991). In contrast, the density values measured in the Z6V2 landfill substratum presented relatively low values. The high SSA and the smectitic character of Z6V2 material can favour its highly hydrated low density character compared to other similar materials with low SSA (Z4V1). Dry densities obtained at proctor compaction tests of montmorillonitic (volcanic, $\text{SSA} \approx 60 \text{ m}^2/\text{g}$) and saponitic (sedimentary, $\text{SSA} \approx 150 \text{ m}^2/\text{g}$) bentonites reach maximum values of 1.7 and $1.5 \cdot 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$, respectively (Rivas *et al.*, 1993). These authors and Cuevas *et al.* (1993) reported smectitic materials with unusual high SSA and retention capacities which were not compactable to high dry densities.

Table 4.5 Average dry densities in the region below the attenuation depths of the substrata

		ρ_d by boreholes (kg/m^3)	ρ_d by landfills (kg/m^3)
Z4V1	S1	$1.79 \cdot 10^3$	$1.84 \cdot 10^3$
	S2	$1.89 \cdot 10^3$	
Z6V1	S1	$1.65 \cdot 10^3$	$1.70 \cdot 10^3$
	S2	$1.74 \cdot 10^3$	
Z6V2	S1	$1.34 \cdot 10^3$	$1.42 \cdot 10^3$
	S2	$1.50 \cdot 10^3$	
Z1V1	S1	$1.88 \cdot 10^3$	$1.94 \cdot 10^3$
	S2	$2.00 \cdot 10^3$	
Z5V1	S1	$2.05 \cdot 10^3$	$1.95 \cdot 10^3$
	S2	$2.09 \cdot 10^3$	
	S3	$1.71 \cdot 10^3$	

4.1.4 Capacity of natural attenuation of the landfill substrata (II): meaning of the principal component analysis (PCA)

This subsection aims on to develop the understanding of the qualities of the studied materials through the interpretation of the PCA. It deals with a number of elements (minerals, physico-chemical conditions...) of successful retention characteristics that include an effective natural

geological barrier and the influence of waste from different origin in the pollution front developed under the landfill.

The statistical procedure generated seven principal components, PCs; with an eigenvalue >1 ; i.e., they include more information than the original variables (pH, EC...). These seven PCs explain more than 77% of the total variance, being the most important the inorganic, the organic and the lithological components (PC 1, PC 2 and PC 3, respectively) as they explain $>55\%$ of the total variance within the data (*Tabla 3.8*). All the scores of the seven PCs for each analyzed sample (*Table V.4, Appendix V*) were represented in pairs in a bivariate plot (1 axis per PC) and were then differentiated according to the five landfills (the set of plots are compiled in *Appendix IX*). Details of the PCA for each of the substrata can be found below.

The samples of Z1V1 differ from the rest of the substrata as its samples appear always clustered in the negative values of the PCs, close to the coordinates origin (*Fig. 4.5.a*, the rest in *Appendix IX*), even when they are from different boreholes and from different depths. This emphasizes the differences found between Z1V1 and the rest of the substrata (acid soil, kaolinite as the main sheet silicate, Atlantic climate, low concentration of dissolved salts). According to the results of the Kaiser Varimax rotation of the PCs (*Tabla 3.9*), the substratum of Z1V1 is characterized by homogeneous quantities of low: soluble and exchangeable majority ions, WSOC, WSIC, EC, metals, alkalinity, pH, SSA, CEC, sheet silicates, feldspars and carbonates. On the other hand, the values of Eh, quartz and Sol_SO_4^{2-} are slightly high, comparing to the other substrata and do not show variation within Z1V1 samples either. The low values of the main soluble components of the leachate front and their low variability (measured in this substratum and confirmed by the PCA) explain that the EC, the WSOC, the WSIC or the ions did not show clear attenuation profiles with depth (*Subsection 3.1.5.C* and *D*)).

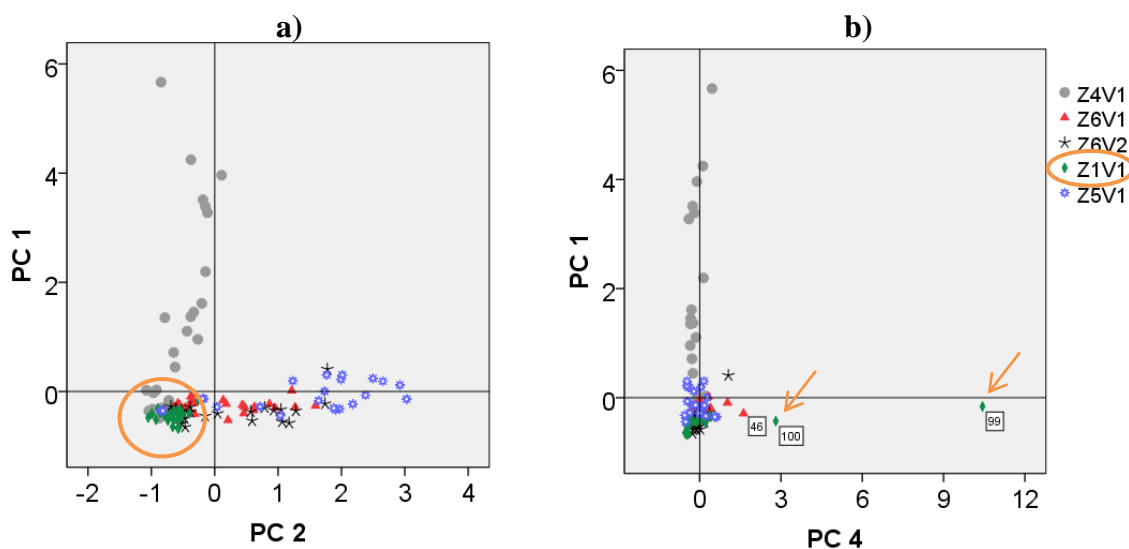


Fig. 4.5 a) PC 1 vs. PC 2. b) PC 1 vs. PC 4.

For all PC 4 combinations with the rest of PCs (*Appendix IX: Figs. IX.3, 8, 12* and *16* to *18*), two outliers (values numerically distant from the rest of the data) from Z1V1 always appear (*Fig. 4.5.b*). These values corresponds to Z1V1S2M01 and Z1V1S2M02; the two

shallowest samples of this borehole. As PC 4 groups together Zn, Cd and Sol_Ca^{2+} , with correlation coefficients of 0.94, 0.93 and 0.82, respectively (*Tabla 3.9*), it can be confirmed a punctual alteration in the first 0.04 m defined by high concentrations of Zn, Cd and Sol_Ca^{2+} .

The samples from Z4V1 are influenced positively by the inorganic component (PC 1), while the substrata of the other landfills are not directly affected by it; i.e., they do not distribute along the positive PC 1 axis, remaining in the negative part (*Appendix IX: Figs. IX.1 to 6*). However, the contrary is observed with regard to organic component (PC 2): this PC affects positively Z6V1, Z6V2 and Z5V1 but the data from Z4V1 do not disperse along the positive semi-axis of PC 2 (*Fig. 4.6.a*, the rest in *Appendix IX: Fig. IX.1 and 7 to 11*). Moreover, PC 2 is within the rest of the PCs the one that least affects Z4V1, as the others (PC 3, 4, 5, 6 and 7) can disperse more away from the PC 1 axis the Z4V1 values (*Fig. 4.6.b*) than the organic component. As a result, PC 1 and 2 separate Z4V1 from Z6V1, Z6V2 and Z5V1 (*Fig. 4.6.a*).

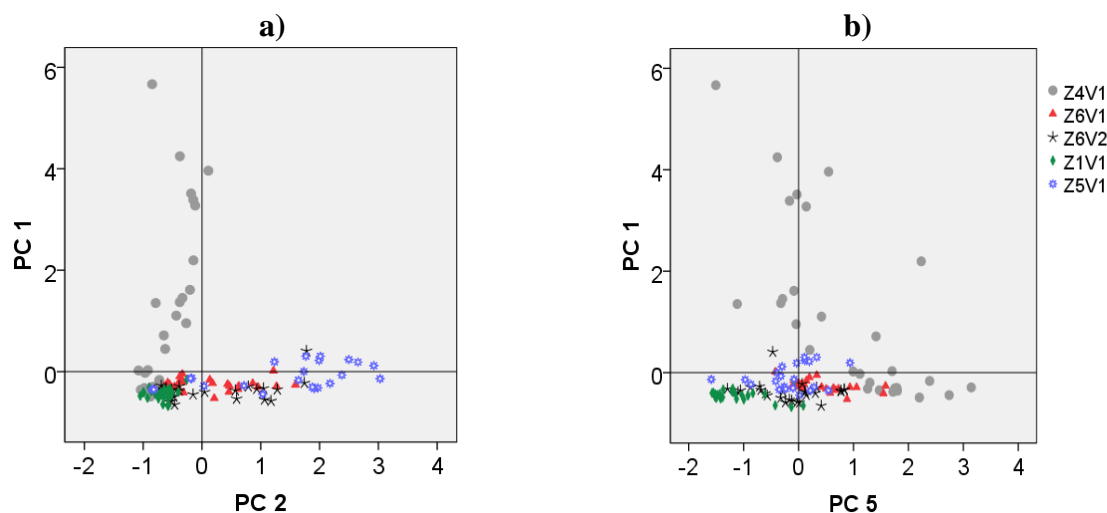


Fig. 4.6 a) PC 1 vs. PC 2. b) PC 1 vs. PC 5.

The difference between both groups of landfills is the kind of waste deposited. Z4V1 received a mixture of I & MW, while Z6V1, Z6V2 and Z5V1 received mainly MW. The Kaiser Varimax rotation results (*Tabla 3.9*) showed that both PCs are related with the main soluble components of the leachate front measured in the soil samples, as described below.

In the case of the deposit of I & MW (inorganic PC), the produced leachate is characterized by high EC, chloride, sodium and some fluoride (correlations >0.95), with an important presence of WSIC, Cr, Cu and calcite (correlations >0.57). Hence, EC increases, when Na^+ and Cl^- increase, which correspond to the two most abundant ions in the nature. Both ions usually appear together as they form highly soluble salts, what mostly contributes to the EC. Although the five leachates from the landfills have Cl^- and Na^+ as the main components after alkalinity (*Tabla 3.1*), the difference between them is the ratio with the other ions. Therefore, Na^+ and Cl^- concentrations are much higher than NH_4^+ in Z4V1L (I & MW), whereas the difference in concentration between Na^+ and NH_4^+ is smaller in the leachates from the MW landfills (*Table 4.1*).

The WSIC, the Cr, the Cu and the calcite are also positively correlated in the inorganic component PC 1 and they have to do with the mineralogy of the substrata. Z4V1 is the one with the highest proportion of calcite, what suggests that this mineral affects the quality of the leachate. WSIC logically increases with this carbonate mineral. The correlation found between calcite, Cr and Cu, is due to the co-precipitation and sorption of these metals with this mineral. Some studies that support this argument are de Blas *et al.* (2007) (who observed that Cr species were sorbed on calcite with retention values up to 99% in the case of Cr(III)), Hua *et al.* (2007) and Sanchez-Pastor *et al.* (2011) (who proved the coprecipitation of chromate with calcium carbonate) and Tang *et al.* (2007) (who verified that the concentration of Cr incorporated in calcite increases with increasing Cr concentration in solution). As chromium (III) and copper (II) have similar radii (0.069 nm), they can occupied the same sites. In addition, batch equilibrium studies showed that Cu removal from leachate in a landfill site is significantly increased by the presence of carbonates in the soil (Yanful *et al.*, 1988). This is consistent with Xie *et al.* (2009), who observed more Cu and Cr in the solid soil than in the pore water of the soil, indicating their adsorption by the soil particles and their irrelevant concentrations in the solution. Additional studies observed that Cu was adsorbed on montmorillonite (Baham & Sposito, 1986) and it was also detected in chlorite and mixed-layer illite-chlorite (Koutsopoulou *et al.*, 2010).

On the other hand, consulting *Tabla 3.9*, MW landfills (the ones which concern the organic component PC 2) produced a leachate that leaves behind a pollution front characterized by high quantities of ammonium, potassium, alkalinity (correlation >0.91); WSOC and iron (correlation >0.50), but low Eh (with a negative correlation <-0.55, in contrast to the previous ones). High WSOC enhances the coupled redox processes (as long as the intermediaries microorganisms exist) in which oxidation of organic matter and reduction of electron acceptors (NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} ...) occur, resulting in a decrease of the Eh and an increase of NH_4^+ and alkalinity, as NH_4^+ and CO_2 are released during these reactions (Vainshtein *et al.*, 1985). Fe together with Zn, also included in this PC, are common constituents of the numerous metal objects deposited in MW landfills (Dickman & Rygiel, 1998).

Both as regards I & MW landfills and MW landfills, the predominant cation in the solution (Na^+ in the first case and NH_4^+ in the second case), displace the hydrated cations (commonly Ca^{2+}) which are neutralizing the layer charge in the exchange complex of clays (the high concentration of monovalent cations –law of mass action– prevails over the adsorption affinity of the cations). These monovalent cations are surrounded by less water molecules (Na^+) or none (NH_4^+), so the **interlayer spacing** diminishes and, in the case of clays with swelling properties, e.g., smectites, a partial collapse may occur. The main consequence of this is the reduction of the SSA, with the consequent decrease in the retention of contaminants by surface processes. This was proved to happen in Z4V1 and Z5V1, where low SSA were measured, in contrast to the high smectite content (*Tabla 3.2*), completely saturated in Ex_Na^+ (shallow samples of Z4V1, *Appendix IV: Table IV.1.5*) or Ex_NH_4^+ (shallow samples of Z5V1, *Appendix IV: Table IV.5.5*).

In fact, most of Z5V1 samples remain in the negative section of the lithological component PC 3 (Appendix IX: Figs. 2, 7 and 12 to 15). This PC found high positive correlations between SSA (0.93), sheet silicates (0.90), Ex_Mg²⁺ (0.87), moisture (0.76), CEC (0.58) and Pb²⁺ (0.52). On the other hand, the highest values of these properties correspond to Z6V2, followed by Z6V1 and, in third place Z4V1 (Fig. 4.7.a). Taking into account the attenuation depths and percentage decrease calculated in Subsection 4.1.2, this PC includes the optimum characteristics of a material for performing a good barrier against landfill pollution. The high proportion of moisture may be related to hydrated cations in the interlayer spacing, which increases the internal surface. The Ex_Mg²⁺ characterizes both Z6 substrata, in which the presence of trioctahedral smectites (e.g., saponite, estevensite) with high SSA have been identified. The increase of Pb²⁺ may be due to the precipitation of Pb²⁺ as hydroxy species, as Pickering (1983) and Freyssinet *et al.* (2002) detected in soils with CaCO₃, which provide a pH high enough for that.

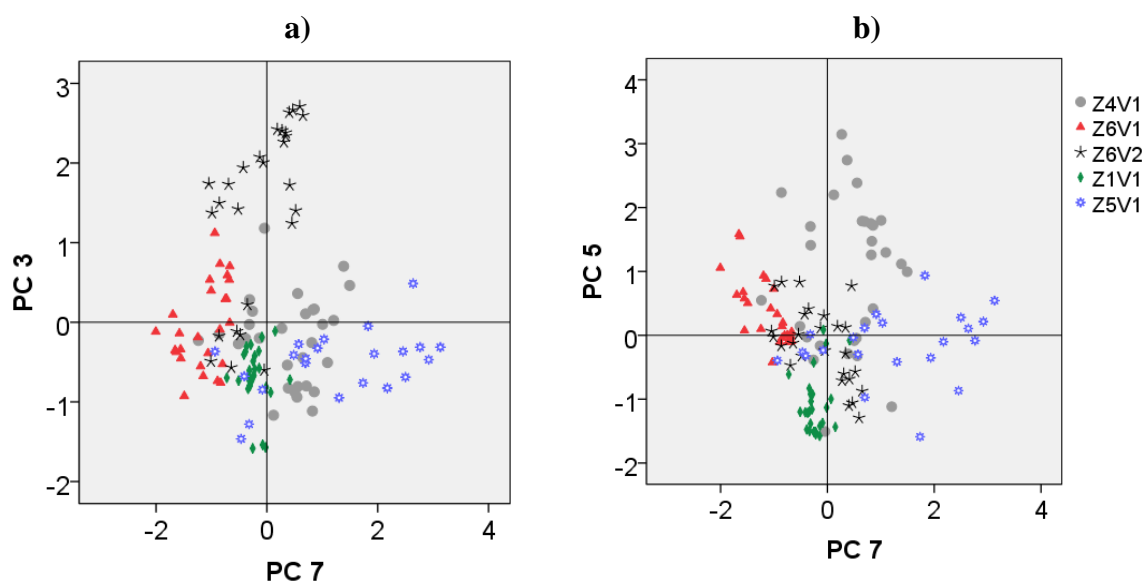


Fig. 4.7 a) PC 3 vs. PC 7. b) PC 5 vs. PC 7.

The PC 4 (Appendix IX: Figs. 3, 8, 12 and 16 to 18) groups together Zn, Cd and Sol_Ca²⁺ (0.94, 0.93 and 0.82, respectively). It was previously stated the high levels of these parameters in two outliers of Z1V1. Regarding Z4V1 substratum, its data are dispersed on the negative semi-axis of PC 4 and the other substrata (Z6V1, Z6V2, Z5V1 and Z1V1) have values in both sides of the axis, with a tendency of deeper samples stay in the negative axis (Fig. 4.8). Unlike Cr, Cu or Pb; Zn and Cd are related to soluble species and not to mineral phases in the PC. This coincides with Pickering (1983) who observed that Zn was not chemisorbed and formed some soluble compounds such as ZnCO₃·2Zn(OH)₂, with excess coming out as Zn(OH)₂ at pH >7.7. In addition, high levels of anions (e.g., phosphates or alkalinity anions) may inhibit the adsorption of HM by blocking the adsorption sites as observed Cavallaro (1982) for Zn. In contrast, Freyssinet *et al.* (2002) observed that Zn was trapped in the structure of newly formed calcite in MW bottom ash. With regard to the Cd, although it is chemisorbed, this cation can be displaced when competing cations (e.g., NH₄⁺, Ca²⁺) are present (Pickering, 1983). Thus, it is inferred that the predominant Zn and Cd species in superficial samples of Z6V1, Z6V2, Z1V1 and Z5V1 are those soluble, but not in the rest of

the samples neither in Z4V1 (the substratum with the highest amount of calcite which may provide enough specific sites for sorbing these metals).

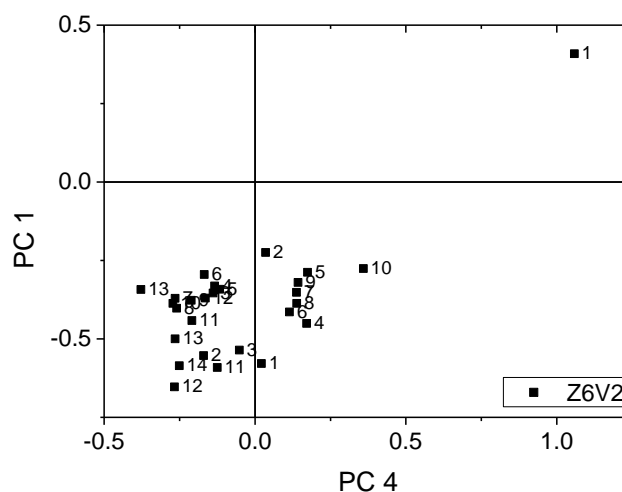


Fig. 4.8 PC 1 vs. PC 4 of Z6V2 samples. The numbers are correlative with the depth.

The PC 5 consists of dolomite, Ex_Ca^{2+} and pH (0.76, 0.71 and 0.67, respectively). Only Z4V1 and Z6V1 samples are in the positive axis (Fig. 4.7.b). The carbonate minerals present in these substrata may be in dissolution/precipitation equilibrium and the released HCO_3^- may react with the protons, increasing the pH, while the released Ca^{2+} may occupy the exchangeable sites.

The PC 6 only associates feldspars together. This is not new as they form under similar conditions (detrital sedimentary environments). Finally, PC 7, corresponds to Sol_SO_4^{2-} (-0.51) and Fe (0.67). This PC influences positively to Z4V1 and Z5V1 (less Sol_SO_4^{2-} and more Fe) but negatively to Z6V1 (Fig. 4.7.b). The basic pH and the low SO_4^{2-} measured at Z4V1L and Z5V1L are related to the reduction of sulphates and an advanced methanogenic stage. The reduction of SO_4^{2-} may be coupled to the oxidation of ferrous ion which precipitates as ferric compounds when pH is high (Fuller, 1978). Indeed, in Z5V1 substratum, pyrite was detected (iron sulphide).

4.1.5 Assessment of the Natural Attenuation. Comparison of clay substrata and favourable properties

Finally, the use of the Table 4.2 and Table 4.3 data as part of estimating a hypothetical attenuation capacity coefficient is discussed in this subsection. To properly compare the attenuation capacity of the five sites under the same conditions of time of leachate exposing and quantity of waste, the following equation (4.5) was developed and was applied for each indicative parameter, in an attempt to normalize the data to define a comparable attenuation capacity or *diffusive flux attenuation capacity coefficient* (A_c) between landfills.

$$A_c = D_m \cdot Y \cdot W \quad (4.5)$$

where:

D_m (m^{-1}) is the ratio decrease per metre deep of the indicative parameter, averaged per landfills.

Y (years) is the age of the landfill at the moment when the samples were collected, with a fixed maximum value of 10 years.

W (t/y/m²) is the quantity of waste deposited per year and per unit of area.

The initial review (*Capítulo/Chapter 1 of Introduction*) was useful to find the factors that influence in the natural capacity of a subsurface to attenuate contaminants: the underlying material (different materials provide different attenuation depths), the time since the waste is deposited (years), the site dimensions (m²) and the rate at which refuse is deposited (t/y). The greater the mass of contaminant per unit area (with all other things being equal), the greater the A_c of any given substratum and the shorter the contaminating lifespan (Rowe *et al.*, 1995; Rowe *et al.*, 2004; Allen & Taylor, 2006).

The landfill age (Y) has an upper limit because the retention of leachate pollutants by clays does not follow a linear correlation indefinitely, but it is time-sensitive. Thus, the attenuation of leachate soluble components occurs mostly in early period than that in late period. This is because the maximum pollutant concentrations are estimated to appear in 10 years. Since then, it will weaken and drop gradually (*Fig. 4.9*). Rowe *et al.* (2004) also observed that the concentration of contaminants in leachate reaches a peak value sometime after landfilling began and then decreases with time. This behaviour is attributed to dilution of conservative species, and chemical and biological breakdown of non-conservative species.

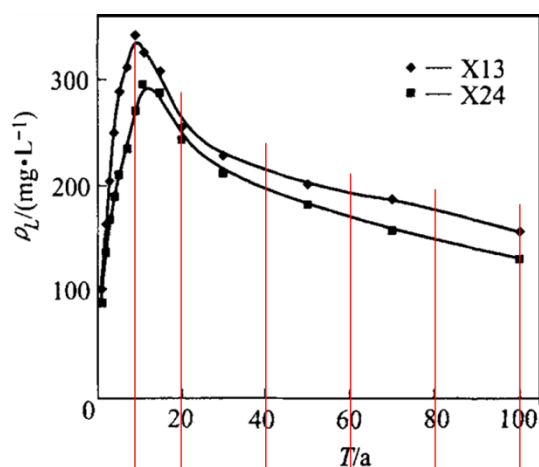


Fig. 4.9 Evolution of pollutants concentration (y-axis) with time in years (x-axis) (Chen *et al.*, 2005:170).

Hence, the higher the A_c value, the better the barrier performance of the substratum. The results (*Table 4.6*) order the landfill sites from high to low A_c as follows: Z4V1, Z1V1, Z5V1, Z6V1 and Z6V2. The position of the Z1V1 material in this ranking is somewhat contradictory and the performed calculations are biased by the high heterogeneity of the results and the general low concentration of the soluble components that were analyzed in this substratum. Its mineralogy (kaolinite) and the soil acidity are interesting to discuss a differential behaviour regarding to the other substrata, but Z1V1 cannot be considered to establish general recommendations for improving or fixing the optimum *attenuation capacity* together with the other landfills sited over illitic-smectitic materials, more common clayey substrata, at least in Spain.

Better A_c values belong to Z4V1 and Z5V1, the substrata with the greatest amount of smectite. The high A_c coefficient in Z4V1 is due to the greatest amount of deposited wastes comparing to the area of the landfill vessel within the landfills (W). On the other side, Z6V2 has the lowest A_c due to the minor quantity of waste mass per unit of area (*Table 4.6*).

Table 4.6 Waste deposited per year and per unit of area (W). Attenuation capacities for EC, WSIC, WSOC and leachate dominant ion for each landfill substratum

Sustrata	W (t/y/m ²)	A_c					
		EC	WSIC	WSOC	Sol_cation	Sol_anion	Ex_cation
Z4V1	2.61	24	20	110	25	25	15
Z6V1	0.68	17	8	8	6	6	6
Z6V2	0.40	3	5	8	9	1	5
Z1V1	4.10	19	137	16	25	21	23
Z5V1	1.58	10	13	14	15	14	15

EC: electrical conductivity, WSIC: water soluble inorganic carbon, WSOC: water soluble organic carbon.

It was expected a greater A_c value for Z6V2 as it was the one with the highest clay proportion and a good retention capacity (*Tabla 3.2* and *Table 4.2*). A future study would be necessary to know how the attenuation varies with the W variable in order to gain confidence on the defined A_c parameter. Thus, if the capacity to decrease the parameters per meter of Z6V2 material does not change under the same W value as the one of Z4V1, A_c of Z6V2 for EC, WSOC, Sol_cation and Ex_cation would be improved. The defined coefficient would serve to compare old landfills in the absence of precise hydrological and hydrochemical data but it must be taken with care not to distort the calculation with landfills that differ a lot in their ages and rate of waste deposit per area. Anyway, this substratum presented a relatively low dry density that may contribute to its small A_c .

The K was measured in Z4V1, Z6V1 and Z6V2 using a test sample taken at an average depth of 0.6 m during the research project (GEOCISA & UAM, 2010). The average K values were $0.6 \cdot 10^{-9}$, $2.5 \cdot 10^{-9}$ and $1.0 \cdot 10^{-9}$ m/s, respectively (low enough to presume the predominance of diffusion transport processes). Once attenuation depth data have been discussed in *Subsection 4.1.2*, a hypothetical value of the K in each substratum was estimated by applying a simplified ratio that assumes a hydraulic gradient of 1 and neglects the existence of diffusion transport. This K is the average distance covered by the parameters; i.e., EC, WSOC, soluble and exchangeable ions (0.98, 0.84, 1.82, 1.02 and 1.40 m) divided by the landfill age (23, 24, 13, 9 and 14 years). The resulting values ($1.4 \cdot 10^{-9}$, $1.1 \cdot 10^{-9}$, $4.4 \cdot 10^{-9}$, $3.6 \cdot 10^{-9}$ and $3.2 \cdot 10^{-9}$ m/s for Z4V1, Z6V1, Z6V2, Z1V1 and Z5V1, respectively) are within the order of magnitude of the test samples and the differences are due partly to the fact that the leachate is the permeant, and not the distilled water used in the K tests. This validates the use of these parameters as tracers of the leachate pollution front. The relative high K value estimated for Z6V2 is in concordance with its low A_c (*Table 4.6*).

In summary, the above results provide confidence on the values of depth and K of the natural liner under a municipal landfill established by the directive 1999/31/EC (1999) (≥ 1 m and $\leq 1.0 \cdot 10^{-9}$ m/s). Taking into account this study, such conditions assures waste retention for at least 24 years for the major soluble components of leachates.

4.2 Demonstration experiment of the artificially established geological barrier

The natural substratum in the vicinity of a landfill site not always provides sufficient attenuation capacity to prevent a potential damage to soil, groundwater and human health. If there is no choice but to place the landfill under this scenario, then it is necessary to add a geological barrier. Here, the performance of an established geological barrier made up of the Bailén clay is discussed, based on the 0.5-m minimum depth established in the Council Directive 1999/31/EC (1999). It has been studied the effect of different leachates in different stages of waste degradation: L1 is distilled water and is used as control, L4 is a real leachate in the methanogenic stage, and L3 and L2 are synthetic leachates, the first one is a theoretical acetogenic leachate and the second one is a theoretical methanogenic one.

4.2.1 Natural attenuation depths and decrease of the main soluble constituents of the leachates, measured in the Bailén samples

This subsection considers the main soluble constituents of the leachates measured in the vertical profiles in the Bailén samples (*Subsection 3.2.5*). The EC (as the WSOC in most of the cases) is not discussed here because these parameters did not follow an attenuation profile as defined in *Subsection 3.1.5*, pag. 114. Diffusion was the only possible transport process that could occur, since Bailén columns were initially saturated. As it was done for the landfills, the attenuation results are synthesized by columns in the *Table 4.7*, together with the concentration ratios of the main ions in the leachates.

The attenuation profiles determined for several parameters in the Bailén clay 0.5-m column-experiments followed a sharp decay and, thus, exhibited a similar influence of depth (from the waste/clay interface) as in the natural clay below the real landfills. The impact of the leachates in the columns is detected by the high ammonium concentrations (soluble and exchangeable), as this cation was absent in the natural Bailén clay. This is not the case for A2L2 because the leachate L2 did not have ammonium (*Tabla 2.6*). In this column, no predominant soluble cation was identified and only the Cl^- and the Ex_K^+ did follow attenuation profiles. Both are a sign of the leachate influence, but with low initial values, in concordance with their lower concentration in L2 than in the other leachates. The replacement of Ca^{2+} and Mg^{2+} by K^+ in the exchangeable sites of the clay A2L2 is also important, as indicated by the increase of Sol_Ca^{2+} and Sol_Mg^{2+} with depth (*Fig. 3.60*) and by the minor fraction of the total exchangeable sites occupied by the Ex_Na^+ than by the Ex_K^+ , the other way around than in the initial natural clay (*Tabla 2.5*).

The nitrogen measured in the clay samples comes from the leachates and is mainly in the form of NH_4^+ , as it is shown in *Fig. 4.10*. This validates the use of NH_4^+ as a landfill pollution indicator.

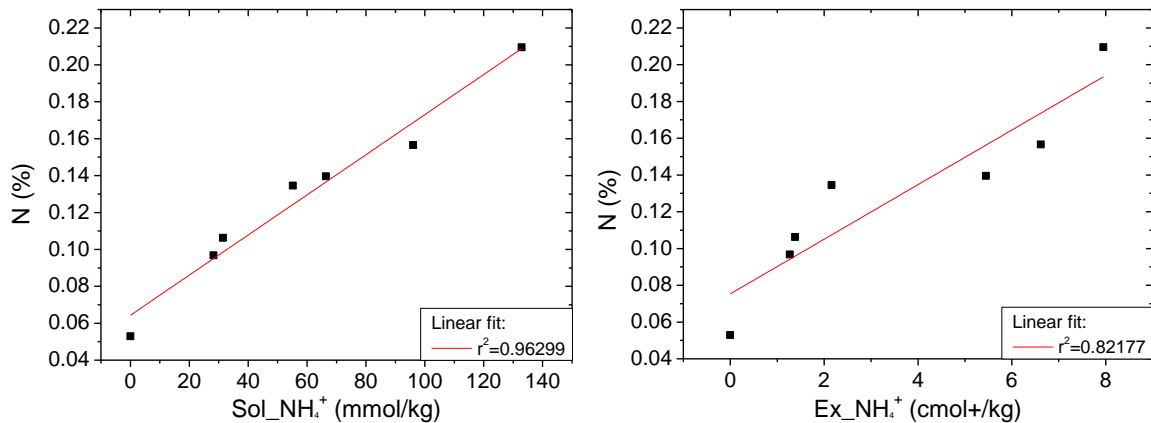


Fig. 4.10 Linear correlation between total N and NH_4^+ in shallow samples from A2L3, A2L4 and Madrid landfills Z6V1 and Z6V2.

The depths at which the indicators of contamination became attenuated (*Table 4.7*) varied within them (WSIC, WSOC, inorganic ions) and within the different leachates (L2, L3, L4). The main focus of this discussion is on the A2L4 samples because they showed the most complete information on the attenuation of highly concentrated leachate components.

The organic front (WSOC) and the Ex_NH_4^+ became attenuated at longer distance than the dominant soluble ions. In general, the attenuation depths varied between 0.16 and 0.50 m which are consistent with previously published data by King *et al.* (1993). It has to be mentioned that although 0.5 m is the length of the clay column, the percentage of attenuation was higher than 90% and the concentration values at the leachate/clay interface were high. Other similar studies (Warith & Yong, 1991; Wu & Li, 1998; Yong *et al.*, 1999; Kugler *et al.*, 2002; Du *et al.*, 2005; Cuevas *et al.*, 2009) recorded smaller depths (≤ 0.1 m) because they analyzed heavy metals (HM) and not the major ions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). As it was previously stated, HM ions migrate distances much shorter than the major soluble ions do. Nevertheless, in all cases, the main soluble leachate components were attenuated within the minimum depth for an established geological barrier (Directive 1999/31/EC, 1999).

Table 4.7 Initial and background values, attenuation depths, percentage decrease of indicators of the pollution fronts by Bailén columns (*Sol_ion*: soluble ion, *Ex_ion*: exchangeable ion)

<i>Main components in the leachate</i>	<i>WSOC^a/WSIC^b</i>			<i>Sol_ion</i> (mmol/kg), <i>Ex_ion</i> (cmol(+)/kg)			
	Initial - background values (µg/g)	Depth (m)	Decrease	Main ion	Initial - background values	Depth (m)	Decrease
A2L2 9.6 mS/cm 164 mg _{wsoc} /L Ratios: NH ₄ ⁺ /Na ⁺ = 0/150 Alk/Cl ⁻ = 0.37	^b 108-89	0.33	18%	Sol_X ⁺ Sol_Cl ⁻ Ex_K ⁺	There is no predominant cation 20-5 0.72-0.37	0.155 0.235	75% 49%
A2L3 30.0 mS/cm 3 944 mg _{wsoc} /L Ratios: NH ₄ ⁺ /Na ⁺ = 0.76 Alk/Cl ⁻ = 5.52	^b 150-89	0.17	41%	Sol_NH ₄ ⁺ Alkalinity Ex_NH ₄ ⁺	55-2 31-10 2.2-0.2	0.502 0.31 0.502	96% 68% 91%
A2L4 37.8 mS/cm 2 272 mg _{wsoc} /L Ratios: NH ₄ ⁺ /Na ⁺ = 1.02 Alk/Cl ⁻ = 2.13	^a 650-282* ^b 550-80	0.52* 0.34	57% 85%	Sol_NH ₄ ⁺ Alkalinity Ex_NH ₄ ⁺	130-2 160-10 8-0.9	0.22 0.34 0.44	98% 94% 89%

* WSOC has not been attenuated

Warith & Yong (1991) did a leaching experiment with three different 0.1 m-height clay columns (kaolinite, illite and a compacted natural clay from an actual landfill site) and an acetogenic real leachate. The attenuation depth of the cations and of the dissolved inorganic carbon (HCO_3^-) occurred also at <0.5 m depth. In their study, the attenuation depths are shorter than the ones of the Bailén diffusion experiment because it was a short-term experiment and the leachate that Warith & Yong (1991) used was much less concentrated than the acetogenic one that we used. Despite this difference in the attenuation depths, some similarities were found between both studies. The attenuation depth of HCO_3^- was found neither to vary with different leachates (*Table 4.7*) nor with different materials (*Table 4.8*). The HCO_3^- of the Bailén samples can be estimated by the alkalinity as the correlation between the WSIC and the alkalinity was found to be good (*Fig. VI.24, Appendix VI*). In addition, Warith & Yong (1991) also observed a cation attenuation in the compacted natural clay deeper than in illite (*Table 4.8*), being the difference between the clay columns that the latter has less CEC. In the same way, the samples from A2L4 showed a further attenuation distance for the Ex_NH_4^+ than for the Sol_NH_4^+ , indicating that the exchangeable cations are good indicators of the extent of migrated leachates.

Table 4.8 Attenuation depths (m) of some species from Warith & Yong (1991)

Material	Fe, Zn, Pb, Cu	Na, K, Ca, Mg	HCO_3^-
Kaolinite	0.05	0.08	0.02
Illite	0.03	0.05	0.02
Compacted natural clay	0.02	0.08	0.02

The low percentage decrease showed in *Table 4.7* for the WSIC and Ex_K^+ of A2L2 and for the WSIC and alkalinity of A2L3, is due to their low initial values compared to those of the real cases. The initial values, in some cases, are equivalent to the background values of some of the landfills (e.g., WSIC of Z4V1, *Table 4.2*). However, the $<60\%$ reduction of the WSOC (650 to 282 $\mu\text{g/g}$) in A2L4, is not related to low initial values. In this case, the high organic charge of the leachate could not be efficiently attenuated through time compared to A2L3 column. Presumably, after the initial degradation of low molecular mass organic acids (LMMOAs), experimental conditions may have inhibited the microbial activity and, therefore, the attenuation process via degradation of simple organic compounds has been affected. This results in a high background value of WSOC in A2L4 that does not correspond to its corresponding attenuation concentration. In addition, the microstructural alteration of the clay material in this experiment, induced by the general reduction in SSA, can be argued as a factor which produces the aggregation of clay-organic particles and the increase of porosity. This effect can accelerate the diffusion process minimizing the interaction of relative complex organic molecules with the clay-organic matrix. Nevertheless, the behaviour of soluble inorganic contaminants indicates good attenuation properties in this column.

The average data (*Table 4.7*) show that Bailén clay located under a real methanogenic landfill represent a good barrier to the migration of the main leachate **inorganic** soluble contaminants, which decreased $\geq 85\%$ in <0.45 m after four years of diffusion experiment. These short attenuation depths add confidence in the 0.5-m minimum depth established in the

Council Directive 1999/31/EC (1999) for materials with a $K \leq 5 \cdot 10^{-10}$ m/s (denoting a dominance of diffusion transport) that can be used as an added geological barrier.

With the objective to provide comparability between the landfills and Bailén data (Section 4.3), the D_m (m^{-1}) was also determined for the components that were attenuated (Table 4.9).

Table 4.9 Ratios of decrease per metre deep of the infiltration indicators, averaged per column

	D_m (ratio decrease/m)			
	WSIC	Sol_cation	Sol_Anion	Ex_cation
A2L2	0.53	–	4.84	2.07
A2L3	2.39	1.92	2.19	1.81
A2L4	2.51	4.48	2.76	2.02

The differences in the D_m are due to the different leachates, as the rest of the experiment conditions remain the same. The lower value of D_m for WSIC in A2L2 has to do with the lowest initial alkalinity within the leachates in the methanogenic synthetic leachate L2 (Table 2.6). On the other hand, this column presents the highest ratio decrease of the main soluble anions. The main soluble anions are usually those that contribute to the alkalinity, except for A2L2, where Cl^- dominates. Normally, Cl^- ion is thought to present a high mobility through clay as it is not easily adsorbed by the soil (at these basic pHs), it is not altered by biological processes and it is neither oxidised nor reduced in natural waters. In the three columns, the Cl^- concentration measured at subsurface samples (0.02-0.05 m from the leachate contact) is significantly lower than at surface samples, indicating a possible semipermeable membrane effect (Kang & Shackelford, 2010).

Compacted clay layers may act as semipermeable membranes induced by the so-called *membrane potential*. When this occurs, water flux and the diffusion of Cl^- are hindered due to an induced electroosmotic counterflow. This was experimentally proved by Heister *et al.* (2006) in kaolinite samples and in a natural clay consisted of 60% of clay minerals (illite, smectite and kaolinite), but it did not occur in a oxidized clay made up of illite, smectite and kaolinite, with negligible swelling capacity and high amount of organic matter. In addition, the results of Kang & Shackelford (2010) suggest that natural clays used as compacted clay liners behave as semipermeable membranes, provided the clay is amended with bentonite or the clay is inherently rich in high swelling clay minerals (e.g., sodium smectite). Similarly, Malusis & Shackelford (2002) showed that a bentonite-based geosynthetic clay liner performs as a semipermeable membrane in dealing with the diffusion of chloride; finding that the effective salt diffusion coefficients decreased 300% due to solute exclusion described in terms of tortuosity.

The behaviour of Cl^- , highly attenuated in A2L4, is somewhat contradictory to the significant transport inferred of soluble organic components (WSOC). The nature of this phenomenon has not been understood. The Bailén clay contains originally about 1% (mass)

total organic matter (both soluble and insoluble). Thus, we cannot obviate the possibility of a process of organic matter transformation or solubilization affecting this column, which had slightly more basic pH conditions than the other columns.

In the following paragraphs the changes in the material characteristics after the four-year experiment and its relation to the attenuation will be discussed.

4.2.2 Capacity of natural attenuation of the Bailén clay: mineralogical and microstructural changes

The changes in mineralogy, microfabric and density of the Bailén samples are considered here to discuss the evolution of the characteristics of the materials.

Random powder XRD analyses (*Fig. VI.1 to VI.4, Appendix VI*) showed insignificant changes in the overall mineralogy. A negative linear correlation was found between calcite and dolomite in A2L4 samples (*Fig. 4.11*), which is attributed to the dissolution of dolomite and the formation of calcite (magnesium is easily dissolved in the dolomite surface). This is a well-known weathering process of carbonates called dedolomitization (Chou *et al.*, 1989; Kargel *et al.*, 1996; Garcia *et al.*, 2003).

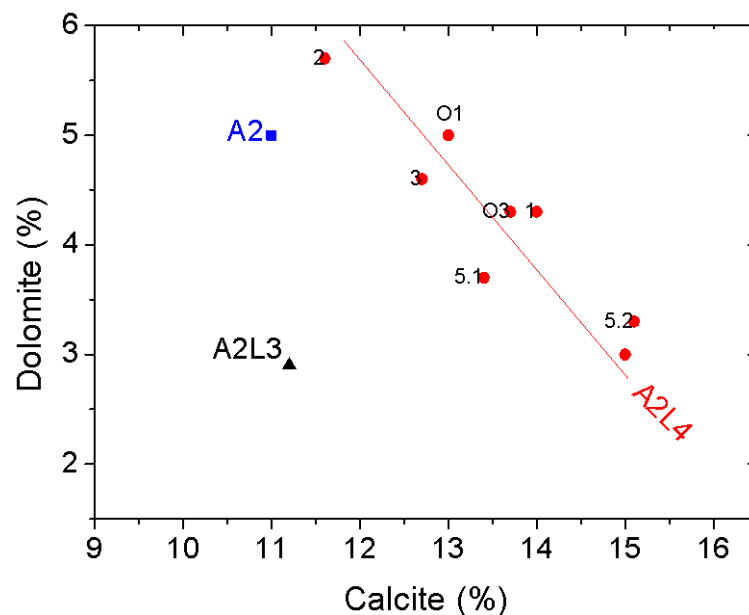
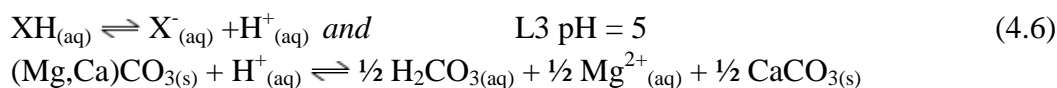
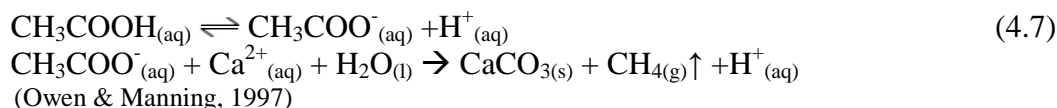


Fig. 4.11 Correlation between calcite and dolomite content of **A2L4** (real basic leachate), representation of a sample from **A2L3** (acid leachate) and from the original clay of Bailén (**A2**).

When comparing columns A2L3 and A2L4 with the natural Bailén clay, in the first case, A2L3 shows similar calcite content but less dolomite than the natural Bailén clay, while A2L4 has higher calcite content (*Fig. 4.11*). This effect occurs mainly in the shallow samples, near the surface, where A2L4 shows more calcite than A2L3, to a depth of 0.063-0.075 m (*Appendix VI, Table VI.6*). The acid pH of the acetogenic leachate L3 and its high content in acids (XH) provide more H^+ , enhancing the dissolution of carbonates, especially dolomite (4.6).



The acidity is due to the important concentration of CH_3COOH (final product of the degradation of low molecular mass of organic acids, LMOAs, most of them volatile fatty acids, VFA), which releases dissolved CH_3COO^- that oxidizes and reacts with Ca^{2+} and forms the CaHCO_3^+ , which easily precipitates as $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$ as pH becomes neutralized during the ultimate methanogenic stage of degradation. As methane (gas) is lost by volatilization, the precipitation of calcite showed in A2L4 is an irreversible reaction (4.7).



The similar depth evolution profiles of Sol_Ca^{2+} and Sol_SO_4^{2-} (Fig. 4.12) suggests the existence of gypsum traces in the Bailén clay, although it was not possible to determine in the solid by means of XRD or FTIR. A proof of the CaSO_4 presence in the clay is that the concentration of these extracted ions is within the same order of magnitude in the four column experiments. Morillas *et al.* (2009) studied the alteration of a gypsiferous substratum under a MW landfill, and observed two different results: (1) dissolution of gypsum and (2) carbonate precipitation by effect of the low porosity of the samples. Similarly, the Bailén samples show dissolution of gypsum (in all columns), dissolution of dolomite (in A2L3, the acid leachate) and precipitation of calcite (in A2L4).

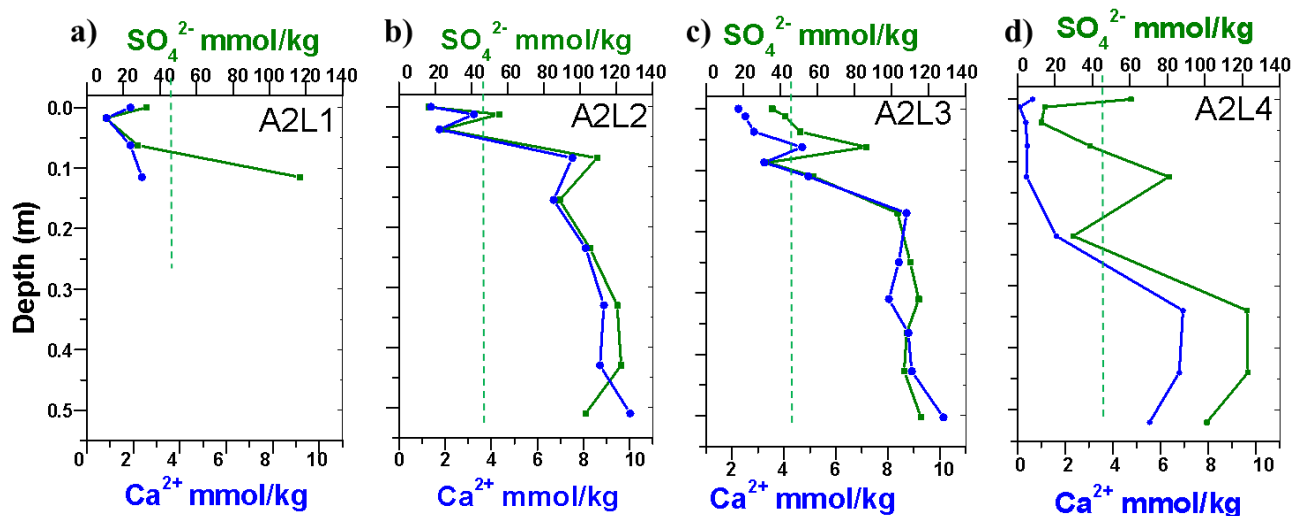
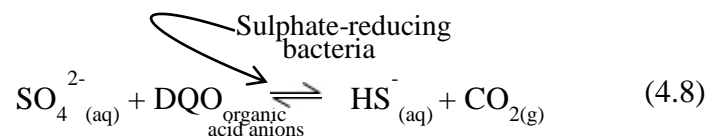


Fig. 4.12 Depth profiles of soluble calcium and sulphate in **a)** A2L1, **b)** A2L2, **c)** A2L3 and **d)** A2L4 columns. SO_4^{2-} concentration in Bailén before the experiment.

The Sol_SO_4^{2-} increases with depth until reaching a constant concentration of ≈ 120 mmol/kg in the four columns (Fig. 4.12), which is higher than the 44 mmol/kg concentration that the clay of Bailén presented naturally. However, the Sol_Ca^{2+} reaches lower constant concentrations than those of the original clay (45 mmol/kg). These differences can be attributed to the previously stated precipitation of Sol_Ca^{2+} as carbonates, the reduction of sulphate to sulphide and the dissolution and oxidation of pyrite (a minor content of pyrite is observed in all the columns (Appendix VI, Table VI.6) with regard to the initial value of Bailén clay before the experiment (Tabla 2.4)).

The decrease of sulphate concentrations due to microbial reduction is a common reaction in the methanogenic stage of landfills, under strict anaerobic conditions (Lyngkilde & Christensen, 1992; Lyngkilde & Christensen, 1992; Owen & Manning, 1997; Kjeldsen *et al.*, 2002; Frascari *et al.*, 2004). Oxidation of organic matter may provide electrons to reduce sulphate to sulphide in the first <0.1 m of the columns ((4.8) and Fig. 4.12). This corresponds to the declining trend of sulphates concentration found by Frascari *et al.* (2004). From 0.1 m-depth on, the reduction of SO_4^{2-} is not detected in the centre of the columns. The slight dissolution of pyrite released some dissolved sulphides ($\text{HS}^-_{(\text{aq})}$). Therefore, to maintain the redox equilibrium (4.8), such reaction occurred toward the left (\leftarrow), decreasing the formation of HS^- by SO_4^{2-} reduction (\rightarrow); in favour of the formation of the latter as a consequence of sulphide oxidation (\leftarrow). It was dissolved more pyrite in A2L3 than in A2L4, which is in concordance with the shorter dark surface presented in A2L3 than in A2L4, after the experiment (Foto 2.7 and Fig. 2.13).



Regarding the sheet-silicates mineralogy, smectite diminished in the columns with leachates L2, L3 and L4, compared to the smectite content of the control (L1) and the original Bailén (A2). In contrast, illite has increased in A2L3 and A2L4 (Fig. 4.13). The high quantity of illite and the low content of smectite in A2 columns in contact with leachates compared to the clay in contact with deionized water (control column test), indicates a transformation or dissolution of pre-existing smectite, probably forming illite, as far as chlorite content stay at fairly constant values.

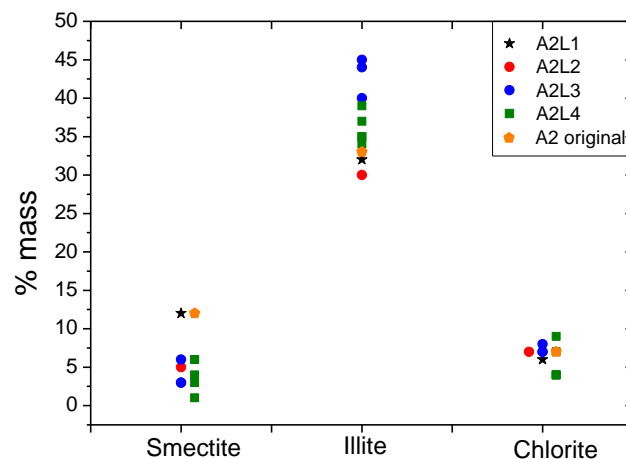
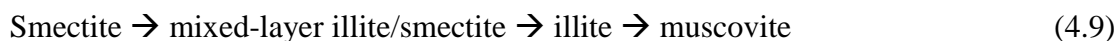
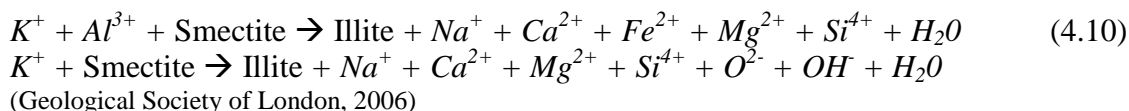


Fig. 4.13 Quantification of clay minerals in the original Bailén and in the columns A2L1, A2L2, A2L3 and A2L4.

The smectite-to-illite transformation is a well characterized process (Altaner & Ylagan, 1997; Stixrude & Peacor, 2002) of the prograde clay mineral transformation in sedimentary basin; i.e., under burial conditions and increase of temperature (without exceeding 300 °C). This transformation is part of a more extended series of reactions in 2:1 dioctahedral clay minerals that ultimately transform smectite to muscovite via a sequence of metastable intermediate products at relative high temperature (4.9) (Merriman & Peacor, 1999).



This sedimentary phenomenon is characterized by a progressive increase in crystal thickness (illite “crystallinity”) and a decrease in crystal defect densities, lattice strain and compositional variability as illite-muscovite (Peacor, 1992). The replacement of Ca^{2+} (together with other cations) by K^+ (that enters in the smectite structure), may lead this illitization process (4.10).



In the case of alteration of smectite via landfill leachates, temperature cannot rise up to diagenesis temperatures typical for smectite to illite transformation. K^+ from the leachate was adsorbed in the clay of A2L2, while NH_4^+ was adsorbed in A2L3 and A2L4. Owen & Manning (1997) observed a clear 1:1 correlation between NH_4^+ and K^+ (but no Na^+) in the substitution of the exchangeable cation in the clay, probably within illite-like minerals (4.11).



With regard to the possibility of illite formation under landfill leachate alteration, two contrary experimental evidences are reported. Battaglia & Cervelli (2007) observed equilibrium of chlorite, dissolution of illite and precipitation of smectite experimentally during the interaction of a real leachate (ammonium bicarbonate solution with an important sodic component) and a clay from a landfill base. On the other side, and in agreement with the Bailén experiment, Batchelder *et al.* (1998) found a decrease in smectite and an increase in illite in three natural materials (7 - 46% sheet silicates) after being in contact with a synthetic-acetogenic leachate (ethanoic, propanoic and butanoic acids, SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ in 22, 17, 13, 10, 12, 9% in mg/L), in a 90-days batch experiment. Illite increased in both columns: A2L3 (synthetic acetogenic leachate) and A2L4 (real methanogenic leachate) (Fig. 4.13). However, the increase was more noticeable in the first case, denoting the more aggressive behaviour of young-medium leachates than mature leachates (from the methanogenic stages).

The columns A2L3 and, especially, A2L4 showed less SSA than the control A2L1, a fact that stands out in the shallow samples (Fig. 4.14). This difference is not due to lower amounts of sheet silicates (the minerals that provide high SSA values) as they are similar to those of A2L1 samples. In a similar experiment, but comparing three different clays, Cuevas *et al.* (2009) also observed a decreased of SSA and it was associated to biofilm formation. However, in the present Bailén experiment, no biofilm was observed, but intimate clay-organic matter aggregation is suggested by optical microscopy data.

4.2 Demonstration experiment of the artificially established geological barrier

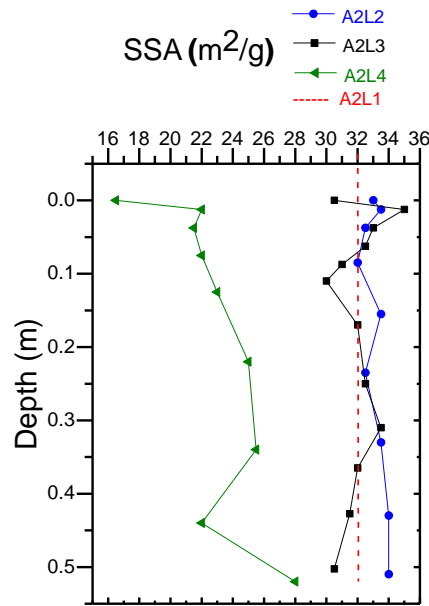


Fig. 4.14 Depth profiles of the SSA in the Bailén columns.

Another reason for the reduction of SSA would be the increase in the crystal size, but the XRD patterns measured for the Bailén samples found no narrowing of the diffraction peaks.

The collapse of smectite layers can also diminish the internal SSA. Both leachates (L3 and L4) had K^+ and NH_4^+ as the main cations, while L2 had Ca^{2+} and Mg^{2+} (Tabla 2.6). Collapse of some smectite minerals at a d-spacing of 1.0 nm to illite may be the result of K^+ and NH_4^+ fixation between the tetrahedral sheets (Subsection 1.2.4). Batchelder *et al.* (1998) and Joseph *et al.* (2003) observed a partial collapse of illite-smectite after being in contact with landfill leachates.

The collapse of Bailén samples did not affect all the smectites as a 1.4 nm peak in all the air-dried treatment of oriented diffraction patterns, appeared. Nevertheless, the smectites did not expanded totally, giving lower d-spacings than the corresponding ones under the glycerol and ethylene glycol treatments (Subsection 3.2.2). In any case, the interlayer d-spacing of smectites is variable depending on the type of smectite, the water adsorbed and the nature of the main exchangeable cation (Mooney *et al.*, 1952; Iwasaki & Watanabe, 1988; Bérend *et al.*, 1995; Cuadros, 1997). The presence of a 1.4 nm-peak in the air-dried XRD patterns indicates that the swelling smectite is a relatively low charge variety that will adsorb but not fix as much NH_4^+ as a high-charge smectite or vermiculite would.

Cuadros (1997) showed that the dominant exchangeable cation in a clay affects its SSA due to its influence on the amount of water that can be adsorbed on the clay (Table 4.10): the more water content, the higher the d-spacing and the higher the SSA. The exchangeable cations of Bailén have been divided into two groups: the less hydrated cations (NH_4^+ , Na^+ , K^+) and the more hydrated cations (Ca^{2+} and Mg^{2+}) following Verburg & Baveye (1994) and Cuadros (1997) criteria.

Table 4.10 Number of water layers around the exchangeable cation absorbed in the clay (Cuadros, 1997:832). NH_4^+ is similar to K^+

Water layers	
K^+	0.4
Na^+	1
Ca^{2+}	2
Mg^{2+}	2

A decrease in the ratio “less hydrated/more hydrated” was observed in all columns and their high initial values in A2L4 are especially important (Fig. 4.15). This ratio reaches constant values after 0.25 m depth for soluble ions and after 0.45 m depth for exchangeable ones. This fact confirms the NH_4^+ , K^+ , and to a lesser extent Na^+ retardation due to adsorption onto the clays, with the subsequent displacement of Ca^{2+} and Mg^{2+} , also observed in other studies of leachate transport through soils (Griffin *et al.*, 1976; Cartwright *et al.*, 1977; Quigley *et al.*, 1988; Thornton *et al.*, 2001). Therefore, the CEC can be used as an estimation of the NH_4^+ sorption from the leachate to the clay, more than the sheet-silicate content.

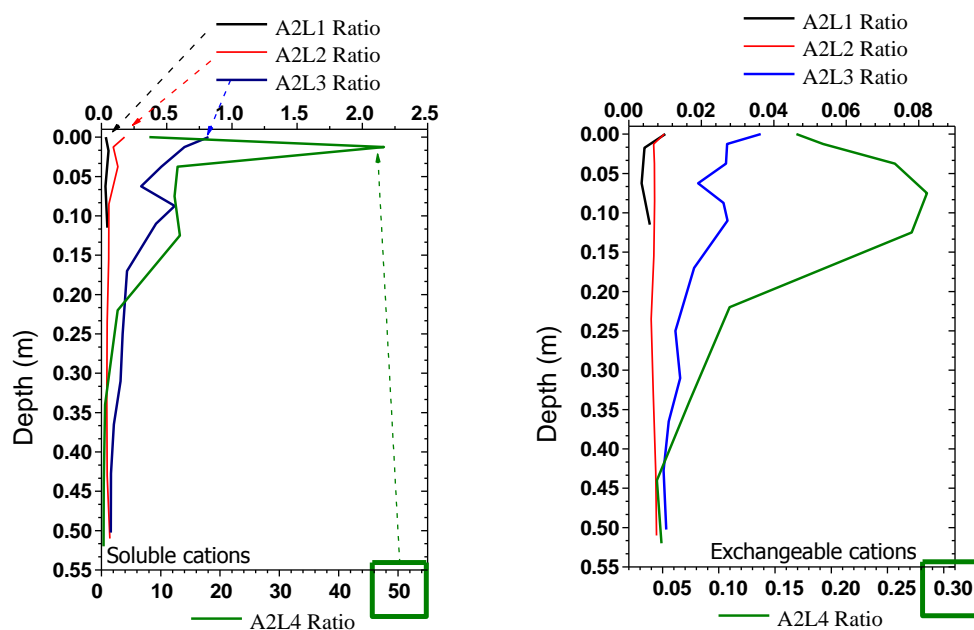


Fig. 4.15 Evolution of the ratio $(\text{NH}_4^+ + \text{Na}^+ + \text{K}^+)/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ with depth in Bailén columns.

The cited studies about the leachate effect on the decrease of smectite and increase of illite by leachates, could not discriminate if it was because of smectite became unstable under leachate environment and underwent dissolution (while illitic layers remained stable), or because of smectitic layers collapsed and were converted to illite-like layers by the fixation of monovalent cations after cation exchange. This study on the Bailén Clay indicates the second hypothesis as more reliable.

The substratum that presented, on average, the highest D_m , was A2L4 (Table 4.7). This is consistent with the fact that A2L4 samples have faced the highest pollution load (Tabla 2.6).

The lower densities in the first 0.10 m of the columns compared to the samples below and to the initial density ($\approx 1.75 \text{ g/cm}^3$ or $1.75 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$), are due to the surface expansion of the

clay. In accordance with the data set (*Fig. 3.48*), the A2L1 and A2L2 densities are high compared to A2L3 and A2L4. The swelling minerals present in Bailén (smectites) may shrink if the number of water layers diminishes. Ex_NH_4^+ (A2L3, A2L4) and Ex_K^+ (A2L2) cause certain shrinking of the original Ca- or/and Mg-smectites, which in turn induces fractures, more interconnected macropores and, therefore, lower densities and higher K , than the original compacted clay.

The density values increase with depth and become $>1.65 \text{ g/cm}^3$ ($1.65 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$) from $\approx 0.15 \text{ m}$ onwards (*Fig. 3.48*). This higher density area coincides with an increase of the Sol_SO_4^{2-} , Sol_Ca^{2+} and Sol_Mg^{2+} , while the humidity and the rest of the soluble ions diminish. On the whole, the densities measured in Bailén samples (45-55% sheet silicates) are not as high as in other related studies ($1.84\text{-}2.05 \text{ g/cm}^3$ in a material consisted of 14-30% of sheet silicates in Yong *et al.*, 1999; and 2.09 g/cm^3 in a material consisted of 30-50% sheet silicates with carbonates in Kugler *et al.*, 2002). This proves that such high densities for clay materials are not necessary to perform as a good barrier, if a certain quantity of smectite is present.

The above effect on density agrees with the increment of voids and porosity observed in the thin sections of shallow samples from A2L4 compared to Bailén before the experiment (*Foto 3.32* and *Foto 3.31*, respectively).

Finally, the low amounts of organic matter detected by FTIR may be explained by their adsorption on clay mineral surfaces what may change the absorption bands of their spectra, and therefore they cannot be identified. Feng *et al.* (2005) and Wang & Xing (2005) supported that clay mineralogy plays an important role in sorption reactions, observing a preferential adsorption of the aliphatic fraction of humic acids. This proved that the xenobiotic organic compounds (the most persistent and dangerous organic matter) constitute only a small part of the total WSOC of MW leachate, as stated by Christensen *et al.* (2001). The sheet-silicates content and the WSOC are negatively well correlated in Bailén samples, depending also on the distance from the leachate source: the higher amounts of WSOC are at shallower depths (i.e., closer to the clay/leachate contact), as it is shown in *Fig. 4.16*. This suggests a relation between the alteration of clay particles and organic matter content, inferred also from the decrease in SSA and the microstructural changes in A2L4.

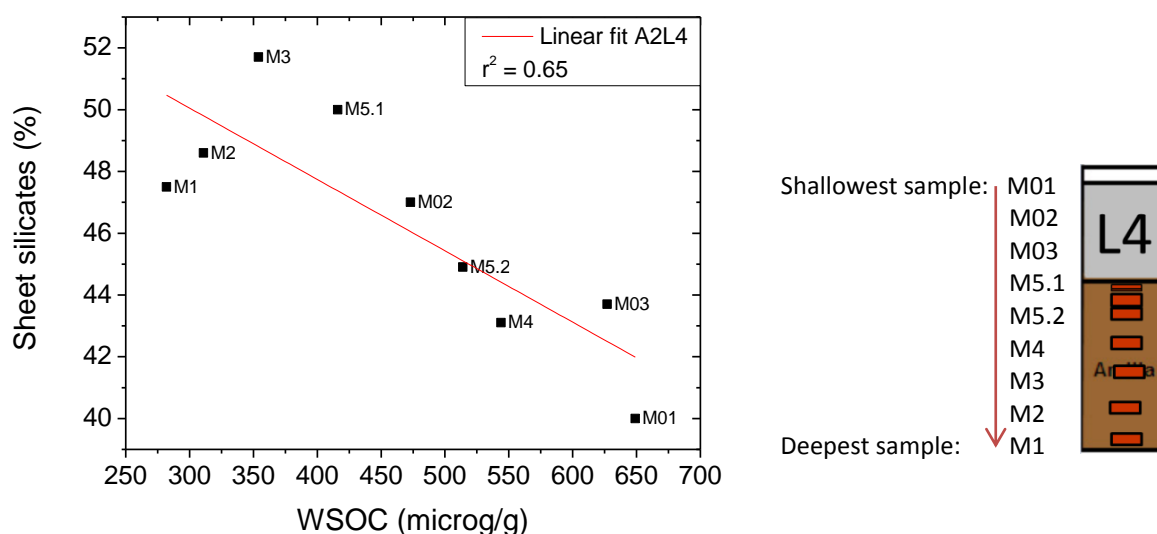


Fig. 4.16 Sheet silicates content and WSOC related to the depth in A2L4 column.

4.2.3 Assessment of the mass transfer of the leachate components between the leachate and the clay

The mineral barrier properties of the Bailén Clay were assessed following the same procedure applied in the real landfills (*Subsection 4.1.5*). The apparent K values were estimated using the average distance covered by the parameters of *Table 4.7* (0.24, 0.37 and 0.34 m for A2L2, A2L3 and A2L4, respectively) and they resulted to be $1.9 \cdot 10^{-9}$, $2.9 \cdot 10^{-9}$ and $2.7 \cdot 10^{-9}$ m/s for A2L2, A2L3 and A2L4, respectively. In all cases, the K estimated has increased with respect to the initial K of the clays in the beginning of the experiment ($1.9 \cdot 10^{-10}$ m/s). This is to say that diffusion, the main transport process in this kind of experiments, was more effective in mass transfers than a hypothetical advective process. The laboratory study of Joseph *et al.* (2003), in which three different soils (55% sheet silicates) were in contact with different leachates, proved changes in the K of the clays, reflected in an increase of the rate of leachate permeation. Thus, certain advective transport due to microstructural changes cannot be disregarded. In contrast, Warith & Yong (1991) observed fine particle plugging the voids and lowering the K , which was not detected either in the Bailén experiments or those conducted by Joseph *et al.* (2003). Part of the estimated K increase is produced by the general decrease of dry density from 1.75 to 1.65 g/cm³ (1 g/cm³ \leftrightarrow 10^3 kg/m³), although the nature of the leachates has produced different consequences.

The estimated apparent K value of A2L2 is lower than those of A2L3 and A2L4 due to the less concentrated nature of L2. The microfabric study detected the presence of macroscopic pores (mm size) within the soil structure in A2L4 compared to the original Bailén clay, which may lead to a potential increase of the K . The interlinked macropores enhance the transport of pollutants through the compacted clay resulting in a higher K (Fernandez & Quigley, 1984; Warith & Yong, 1991). This is related to the coupling process of adsorption of K^+ , NH_4^+ and desorption of Ca^{2+} , Mg^{2+} mentioned above. This causes double layer contraction, increasing the porosity and the K of the liner clay (King *et al.*, 1993). This is also in concordance with that L2 was the only leachate with no NH_4^+ .

In order to check the mass transfer of ions from the leachate to the clay, the relative differences between the parameters measured before and after the experiment, both in the clay and in the leachate L4, were represented in *Fig. 4.17*. Thus, the only component that has increased in L4 after the experiment was the SO_4^{2-} . This anion is ascribed to be released by diffusion from the clay pore water (the main soluble anion of Bailén) (*Tabla 3.17*). The concentration of SO_4^{2-} in L4 was $<80 \text{ mg/L}$; i.e. $<1 \text{ mmol/L}$, in agreement with the reducing stage of the leachate and the reduction of sulphate to sulphide by anaerobic processes occurring in the landfill (Frasconi *et al.*, 2004).

On the other hand, the increase of WSOC, Ex_Na^+ , Cl^- , Ex_NH_4^+ , Sol_NH_4^+ , Ex_K^+ , Sol_K^+ and alkalinity in the clay shows the capacity of this material to retain these components that come from the leachate. The high increase of the Ex_NH_4^+ and Ex_K^+ in Bailén after being in contact with the leachate, corroborate the possibility of partial dehydration in some smectite interlayers. Related to this, Owen & Manning (1997) stated that NH_4^+ could be controlled by exchange with K^+ within smectite and illite (the main sheet silicates in Bailén clay). Unlike Ex_NH_4^+ , Sol_NH_4^+ , Ex_K^+ , Sol_K^+ and alkalinity; in the case of WSOC, Ex_Na^+ and Cl^- no significant mass lost in the leachate is evident in *Fig. 4.17*. First, the experiment conditions do not allowed significant solution entry, what would favour the biological degradation of the organic matter, one of its main attenuation processes. Secondly, the concentration of NH_4^+ in L4 is higher than the one of Na^+ , what influences in the competing processes for the exchangeable sites of the clay, being the NH_4^+ more easily adsorbed than the Na^+ . Finally, Cl^- , conservative and difficult to adsorb on the negatively charged clay surfaces, became enriched in the clay and displayed similar values, before and after the four-year experiment, in the leachate. Some concentration in the leachate produced by evaporation cannot be discarded, thus explaining the maintenance of chloride concentration levels. Nevertheless, the high concentration of chloride in the leachate and the relatively low concentration of chloride in the clay support the consideration of clay semipermeable membrane behaviour.

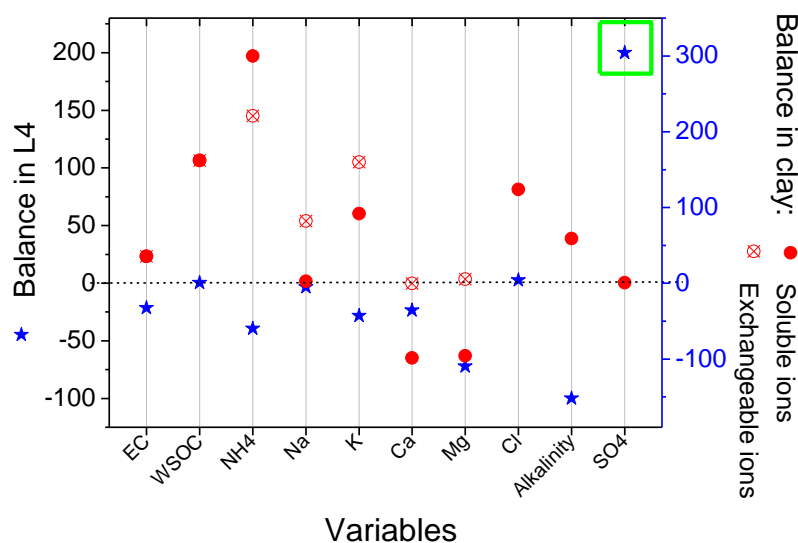


Fig. 4.17 Proportion of variance in different parameters measured in the clay (red colour) and in the leachate (blue colour). The parameter has increased after the diffusion experiment, if it is above the zero-line. Otherwise (if it is below the zero-line), the parameter has decreased.

The decrease of the Sol_Ca^{2+} in both leachate and clay (Fig. 4.17) indicates precipitation of calcite. In general, the initial EC of the leachate has diminished, while in the clay (estimated by means of aqueous extracts) has increased.

In order to know the distribution of the pollutants within the natural systems: the soil, the groundwater, the surface water and the leachate itself, the data from Ikem *et al.* (2002) were represented in Fig.4.18. The lowest concentration of HM, NH_4^+ and Cl^- are in the water systems, while the highest concentrations of HM are in the soil instead of in the leachate. This shows the key role of the soil for retaining the leachate components, even in a sandy loam soil. This is important, because when the pollutants shift from the liquid phase to the solid phase of the soil, they cease to be mobile and, therefore, its potential hazard is considerably reduced.

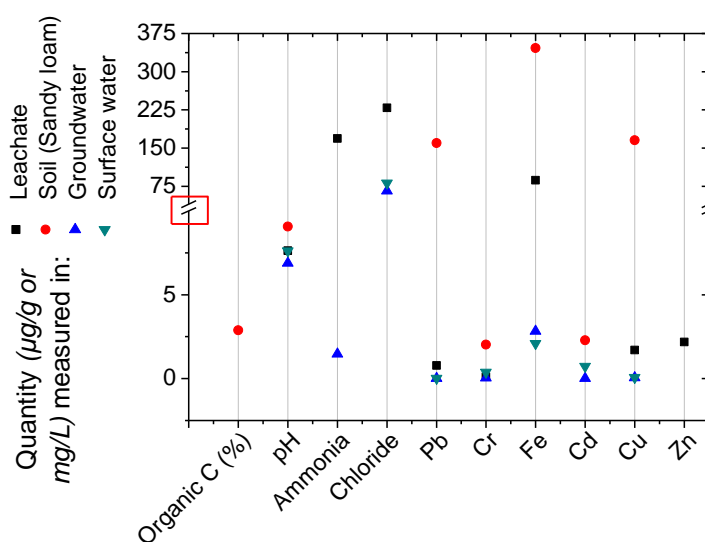


Fig.4.18 Several parameters measured in leachate, soil and water samples from Ibadan Landfill (Ikem *et al.*, 2002).

The irreversibility of the adsorption reactions in soils is essential for assuring the long-term retention of the pollutants. Although the CEC is generally a reversible reaction, when cations of different charge are exchanged (as it occurs with $\text{Ca}^{2+}/\text{NH}_4^+$ in the Bailén experiment) the exchange reactions appear to be irreversible (Verburg & Baveye, 1994). Furthermore, Thornton *et al.* (2001) permeated water through 1-m columns of two natural materials (5-15% sheet silicates) after being 15 months in contact with a real methanogenic leachate and observed that the previously sorbed NH_4^+ (from the leachate to the clays) was only released in low quantities (<26-52% of the total sorbed NH_4^+) and over several pore volumes at concentrations much lower than those in the leachate. These authors have also identified ion-exchange as the main attenuation process affecting the ammonium concentration.

On the whole, the attenuation capability of Bailén is represented by the attenuation of the NH_4^+ . The distribution coefficient (K_d) for a specific component and mineral surface is usually used as indication of the attenuation capacity. K_d is the ratio of concentrations of a component in the solution and adsorbed on a particular solid. The graphical representation of

a component, that is mainly adsorbed in a solid, results in “elongated S” shape curves. The data (represented as concentrations of soluble vs. exchangeable NH_4^+) confirms that the attenuation of the NH_4^+ is due to its preferential sorption on the mineral surface (Fig. 4.19). The slope of the line was calculated and resulted to be 16 L/kg. Values greater than 10 L/kg imply a high specificity of the mineral surface for the sorbent, what demonstrates the high adsorption affinity of the NH_4^+ by the clay surface.

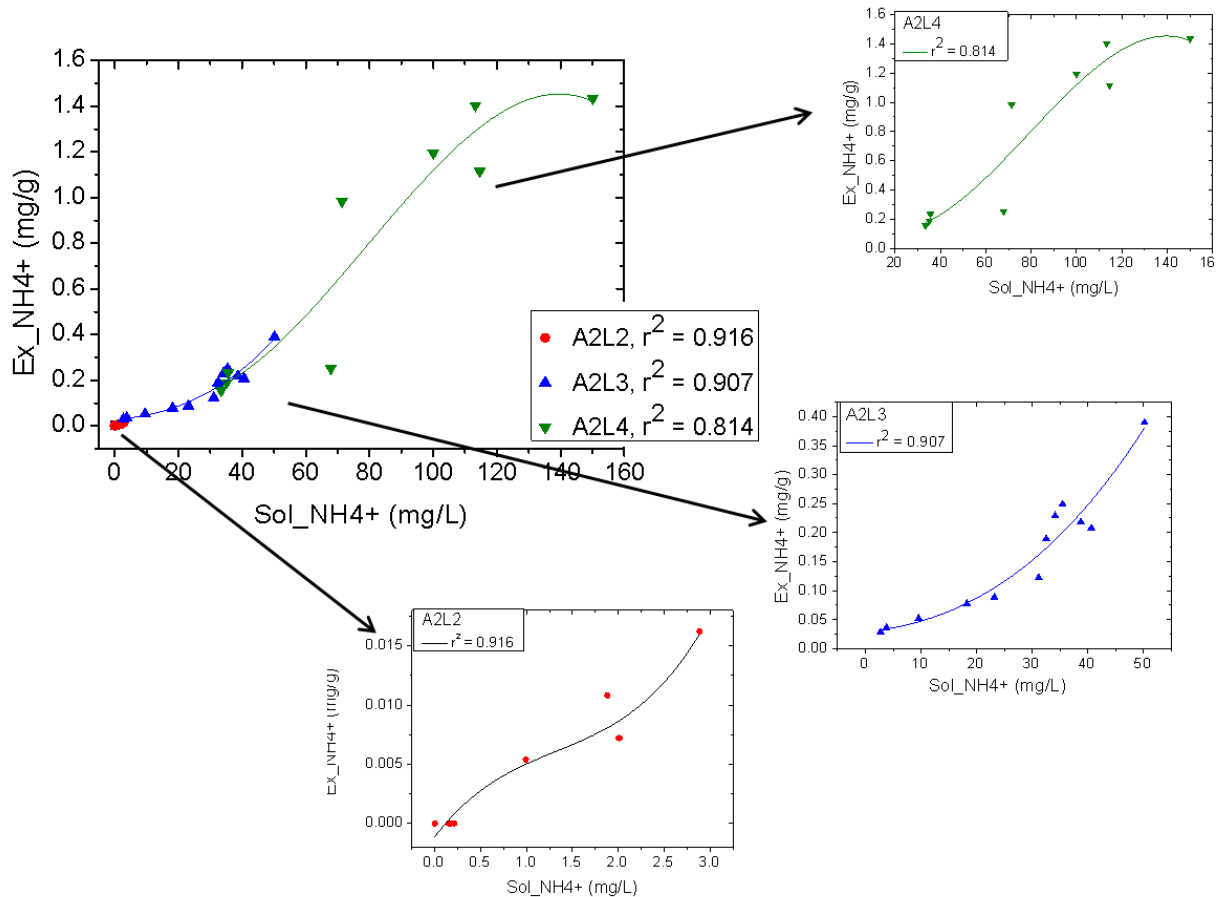


Fig. 4.19 Retardation process of NH_4^+ in the Bailén columns: relationship between the NH_4^+ in the solution (Sol_NH_4^+) and the NH_4^+ adsorbed in the clay (Ex_NH_4^+).

4.2.4 The effects of different leachates on the Bailén clay. Application of the MANOVA, between-subjects effects and multivariate tests

In order to know if the variations of the Bailén data are significant and not biased by external factors (e.g., bad homogenization of the clay, intrinsic analytical error of each measurement...) other than the nature of the leachate, a MANOVA (multivariate analysis of variance) was performed.

The first part of the statistical analysis was the MANOVA, in a strict sense. The *multivariate* analysis was used instead of the *univariate* one, because there is more than one dependent variable (the parameters in Table 4.11). The MANOVA resulted in that one or more independent variables/predictors (i.e., the type of leachate) have a considerable effect ($\alpha < 0.05$) on all of the dependent variables at the same time, considered as a group (Tabla 3.25). Thus, it can be concluded that the type of leachate did have a significant effect on the 33 different parameters.

The second part of the results consisted of the tests of between-subjects effects (*Table 3.26*). These tests showed the variables, one by one, that suffered a significant effect by the leachates, considered all the leachates at the same time. Most of the chemical parameters (pH, Eh, EC, Pb and the soluble organic and inorganic constituents, except the SO_4^{2-}) and the main mineral phases (the sheet silicates, the quartz and the calcite) were included here (Group 1, *Table 4.11*).

Table 4.11 Results of the “Between effects” and the multivariate tests with an $\alpha = 0.05$

Parameters	Between effects		Multivariate tests	
	Group 1	Group 2	Group 2a	Group 2b
pH	✓	✓	L4≠all	
Eh	✓	✓	L4≠all	
EC	✓	✓		L1≠L3, L4≠all
WSOC	✓	✓	L4≠all	
WSIC	✓	✓	L4≠all	
Sol_Na ⁺	✓	✓	L4≠all	
Sol_K ⁺	✓	✓		L1≠L3, L4≠all
Sol_Cl ⁻	✓	✓		L1≠L3, L2≠L3, L4≠all
Alkalinity	✓	✓	L4≠all	
Ex_NH ₄ ⁺	✓	✓	L4≠all	
Ex_Na ⁺	✓	✓	L4≠all	
Ex_K ⁺	✓	✓	L4≠all	
Ex_Ca ²⁺	✓	✓	L4≠all	
Ex_Mg ²⁺	✓	✓		L1≠L2, L2≠L3, L2≠L4
Sheet silicates	✓	✓		L2≠L3, L3≠L4
Quartz	✓	✓		L2≠L3, L3≠L4
SSA	✓	✓	L4≠all	
Pb	✓	✓		L2≠L3, L3≠L4
Calcite	✓	✓		L2≠L3, L3≠L4
Sol_Mg ²⁺	✓	✓		L2≠L4
Sol_Ca ²⁺	✓			
Sol_NH ₄ ⁺	✓			
Pyrite				
Dolomite				
Fe				
Cd				
Zn				
Feldspar-K				
Moisture				
Sol_SO ₄ ²⁻				
Cr				
CEC				
Feldspar-Na				

✓ The marked variables showed significant differences.

The unmarked variables did not show significant differences.

LX₁≠LX₂: the parameter mean in LX₁ is significantly different from that in LX₂.

The third and last part of the analysis was the multivariate tests. This gave *univariate* tests for the effects of each leachate (L1, L2, L3, and L4) on each of the different dependent variables (pH, Eh, EC...); after introducing a correction to the alpha level in order to control for inflated *Type I error* when doing multiple tests (the error when a test rejects a true null hypothesis). The question here is: Does the effect of leachate LX on the variable *i* remain significant after controlling for the effects of the other leachates?

The variables that have no significant differences in their means between all the possible two-by-two leachate combinations were the same as the ones in the previous treatment, plus the Sol_NH₄⁺ and the Sol_Ca²⁺ (Group 2 with no tick, *Table 4.11*). The variables that in both procedures did not show significant differences after the experiment are: the minerals in trace amounts, the Fe, the HM ions (except for the Pb), the moisture, the CEC and the Sol_SO₄²⁻. This means that no effect of the different leachates on them is significant at 5% level of significance.

It is of interest to note that the CEC of the material did not suffer important variations after the exposure to the different leachates. This proves that when NH₄⁺ is fixed in the clay minerals, the CEC is not considerably reduced and, thus, the adsorption ability of the soil is maintained, contrary to the hypothesis of Sposito (1989). Of course, the high selectivity that exhibited the clay for NH₄⁺ cation will make difficult to retain less selective cations. Fortunately HM cations as Cd²⁺ have high selectivity for cationic exchange positions (Bergaya *et al.*, 2006).

The external surface area is a key factor of the attenuation capacity more important than the internal surface area considering this clay. The different leachates had not different effects on the Bailén columns with respect to the HM and the Fe because the final pH was basic in the four cases, maintaining favourable conditions for dissolved metal to precipitate as oxides, hydroxides adsorbed in the external surface of clay minerals or carbonates (Scheidegger & Sparks, 1996). The moisture remained with no differences within the four columns, which confirms the non-alteration of the experiment when certain amount of leachates was lost after the relocation of the columns in the third year. The variations observed in the pyrite content are not significant (*Tabla 3.26*) and the irrelevant influence of the different columns on Sol_SO₄²⁻, indicates presumably its control by the solubility of gypsum, present in traces although not detected by XRD or FTIR procedures.

In the case of the Sol_NH₄⁺ and the Sol_Ca²⁺, they showed significant differences after the “between-effects test”, but they did not after the “multivariate tests”. This means that both variables are affected in a similar way by landfill leachates, regardless of their age (young or old leachates) or their composition (dominated by divalent or monovalent cations or by Cl⁻ or alkalinity anions). In conclusion, the general effect of the leachates in the clay is the high increase of Sol_NH₄⁺ and the decrease of Sol_Ca²⁺. The CEC of Bailén is mainly satisfied by Ex_Ca²⁺ (*Tabla 2.5*), but other cations may be present depending on the law of mass action (Buss *et al.*, 2004). The high values of Sol_NH₄⁺ in the shallow samples of Bailén come from the leachate and its attenuation in subsoil is mainly due to the cation exchange process. During this process, the NH₄⁺ is fixed in the exchangeable sites and the Ca²⁺ is released to the solution (as shown in the cation depth profiles). An increase of Sol_Ca²⁺ and HCO₃⁻ can lead

to the supersaturation and the precipitation of calcite. Saturation indexes were not calculated as all the chemical information was extracted from high liquid to solid ratio aqueous extracts, which were demonstrated to be useless to recalculate mineral equilibrium via geochemical modeling (de Soto, 2011). The hypothesis of oversaturation agrees with the mass balance presented with the *Fig. 4.17*.

An important number of parameters showed significant differences in the by-pair comparison with the samples from L4, but they did not when contrasted all the possible combination within L1, L2 and L3 (Group 2a, *Table 4.11*). This is related to the unique nature of the L4 within the leachates of the experiment, the only one that is real. The L2 and L3 correspond to mean compositions of methanogenic and acetogenic leachates, calculated by a literature review, followed by an adjustment of charge balance to avoid any possible precipitation of solid phases (PhreeqC 2). However, leachate composition depends on many factors (*Subsection 1.2.3* and *Fig. 1.9*) and its great variety cannot be represented by only two leachates. L2 and L3 are valid for studying the general theoretical effect of the most common leachate composition on the clay. Nevertheless, on a case-by-case basis, the real leachate has to be used. Taking into account the results of the multivariate tests (*Table 4.11*), the previously observed pH values in the shallow samples (*Subsection 3.2.5.B*) proved to be significantly higher in A2L4 than in the rest of the columns. In addition, the WSOC, WSIC, Sol_Na⁺, alkalinity, Ex_NH₄⁺, Ex_K⁺ and Ex_Na⁺ were also significantly higher in A2L4 than in A2L1, A2L2 and A2L3; while the measured Eh, Ex_Ca²⁺ and SSA were considerable lower in A2L4 than in the other columns. In all cases, no significant differences in these parameters were found within A2L1, A2L2 or A2L3.

The rest of the parameter means that were significantly unequal within two Bailén columns derived from the multivariate tests are in Group 2b (*Table 4.11*). Starting with the column that shows major differences, A2L4 proved notable high EC, Sol_K⁺ and Sol_Cl⁻ compare to the rest of the columns. The specific difference between the methanogenic real and methanogenic synthetic leachates was that A2L4 had much less Ex_Mg²⁺ and Sol_Mg²⁺ than A2L2. This indicates that the effect of L4 on the transformation of dolomite into calcite in the first centimetres of the column is more important than the same effect of L2. This reaction occurs when magnesium ions were dissolved mainly in the dolomite surface, in a dedolomitization reaction. In addition, the release of calcium from the exchange complex or from gypsum dissolution also favoured the precipitation of calcite and the disequilibrium of dolomite (Sanz-Rubio *et al.*, 2001). The process involves substantial amount of recrystallization, depends on the presence of sulphate (Whitaker & Xiao, 2010) and is accompanied by dissolution of CaSO₄ (Szocs & Pacheco, 2004). This could explain the dissolution of gypsum suggested above (*Fig. 4.12*). A2L4 showed important differences of less sheet silicates and Pb, and of more quartz and calcite than the acetogenic synthetic one, being this the main difference within A2L4 and A2L3.

The second column that showed more differences was A2L3. The means of EC, Sol_K⁺ and Sol_Cl⁻ in A2L3 were found to be significant higher than those of A2L1. This was expected as the initial composition of L3 was much more concentrated in solutes than L2 and, especially, than L1 (water). By comparing A2L3 to the other synthetic leachate (L2),

differences in Ex_Mg^{2+} , sheet silicates, quartz, Pb, calcite and Sol_Cl^- were found to be significant. Thus, values of Ex_Mg^{2+} , sheet silicates, Pb and Sol_Cl^- are significantly higher in A2L3 than in A2L2, while it is the other way around for the calcite and quartz.

Finally, A2L2 was the column least affected by the leachate. In addition to the differences mentioned above with the other two columns, A2L2 has more Ex_Mg^{2+} than A2L1. It was stated in *Subsection 1.2.3*, that the acetogenic leachates are more harmful than the methanogenic ones due to the acidic pH (positively related to the capacity to mobilize pollutants) and the higher ionic concentration (less time has passed to stabilize the waste than in a methanogenic leachate).

In two cases, the same patterns within some variables are repeated for different columns. First, a significantly decrease in sheet silicates is connected with an increase in calcite and quartz and, at the same time, higher calcite content leads to significantly lower Pb content and vice versa (*Table 4.11*). This reinforces the hypothesis presented in *Subsection 4.1.4* (PCA); that under basic pH, calcite is the predominant newly formed mineral and traps Pb (Freyssinet *et al.*, 2002).

4.3 Comparison between the real landfill substrata and the Bailén demonstration experiment

This section seeks to know how well the diffusion/demonstration experiment represents reality. If differences are given, the results can be dependent from the scale.

On the whole, the following differences and similarities were found between the samples under the real landfills and from the Bailén columns.

The estimated apparent K and the attenuation depths for the major soluble components of leachate were compatible to the minimum depth for the natural geological barrier (the landfills) and for the established geological barrier (the diffusion experiment) defined by several regulations (Council Directive, 1999; Department of the Environment, 1995; Construction Industry Research and Information Association, 1996). The Bailén experiment did not show clear attenuation profiles of EC and WSOC as the landfill substrata did. The columns operated as a closed system, so the input of water, either in the leachate-waste contact or through the clay barrier is minimum. This caused for instance that (1) the organic matter did not suffer a rapid degradation and (2) that the diffusion of the most concentrated ions from the pore water of the clay to the leachate solution was more noticeable in the final composition of the leachate.

Nevertheless, the rest of the parameters measured in the real substrata showed decreasing trends comparable to those of the laboratory experiment, being the attenuation depths in the landfills samples longer than in the Bailén experiment, because in the second case the material was compacted. Consistency in the trends for ion concentrations between landfill and laboratory samples has been also observed by King *et al.* (1993). The shorter attenuation depths in Bailén samples caused higher D_m values compare to those of the landfill samples.

Related to that, similar background values and percentage decrease of the major ions in leachates (alkalinity, Sol_NH_4^+ , Sol_Cl^- , Ex_NH_4^+) were determined between the real cases and the experiment. Taking into account that for different materials to be evaluated, background uncontaminated values should be determined, at least in four years, most of the pollution front is retained by a relatively heterogeneous clay as Bailén material. If we consider that in real landfills and in modern landfills, the leachates are extracted or conducted by slope designs to sink areas, 1-m clay thickness seems to be sufficiently safe.

The expansion on the surface of the Bailén columns and presumably clay alteration by alkaline leachates reduced the sheet-silicates content in the first 0.04 m, being analogous, but to a lesser extent, to the less clayey material in the shallow area of the landfill substrata as a result of the sands and silts deposited as tailings from the previous clay quarry activities.

Regarding the organic matter, two main attenuation mechanisms exist: the biological degradation (active process) and the sorption in clays (passive process). A linear relationship was found between the WSOC and the sheet-silicate content in such a way that, the highest content of WSOC are in the shallowest sample (*Fig. 4.20*). This correlation (observed in both the landfill and the Bailén samples) ends when the attenuation is achieved; i.e., the WSOC remained constant (\uparrow in *Fig. 4.20*). This proves that an amount of organic matter is naturally attenuated by means of sorption in the clay minerals. The process is highly irreversible as Bright *et al.* (2000) observed when no organic compounds were released from 1-m clay columns (which had previously been in contact with leachates) during flushing with freshwater.

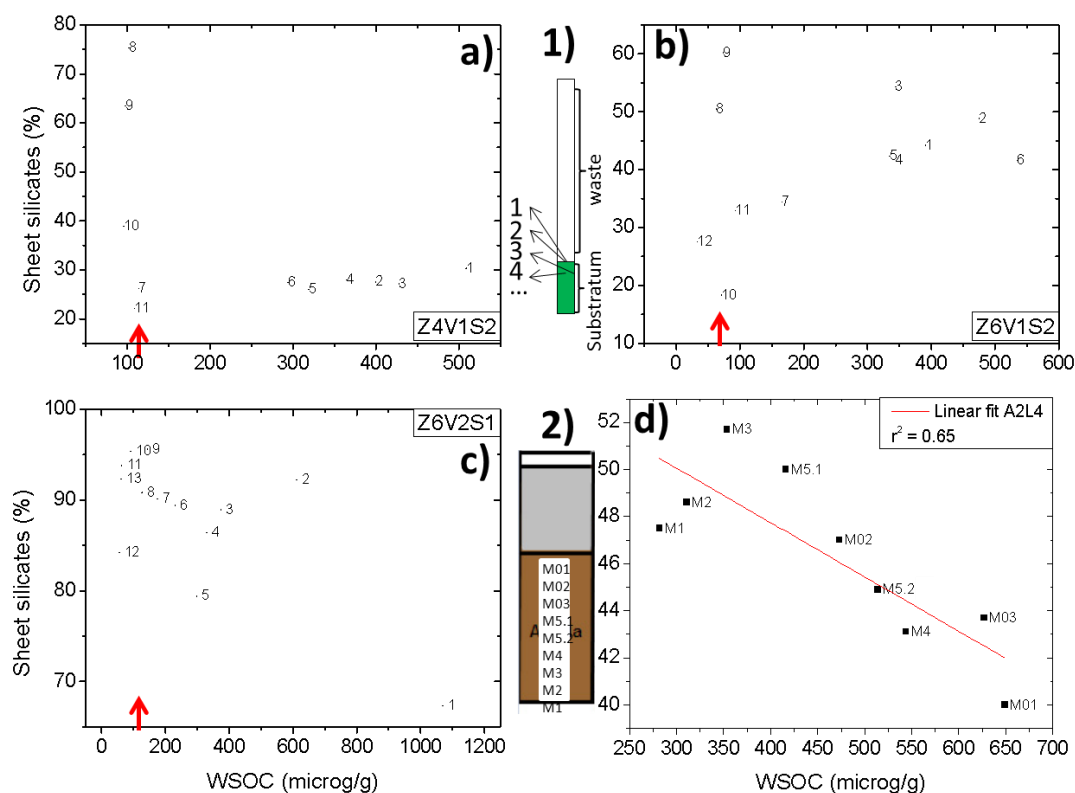


Fig. 4.20 Representation of sheet silicates vs. WSOC and the depth position of the samples in the landfills (a), b), c) and 1) and in the column A2L4 (d) and 2)).

Both activities (the landfill samples composed of different materials and leachates, and the Bailén samples exposed to different leachates) were consistent with the identification of the ammonium cation as the main indicator for the space affected by the leachate influence. This cation deserves special attention because it constitutes a long term pollutant in landfills that can remain in high concentrations for long periods of time (*Subsection 1.2.3*, Belevi & Baccini, 1992; Chu *et al.*, 1994; Rowe *et al.*, 1995; Hutchings *et al.*, 1998; Nanny & Ratasuk, 2002; Tatsi & Zouboulis, 2002; Buss *et al.*, 2004; Allen & Taylor, 2006; Pivato & Raga, 2006; Renou *et al.*, 2008; Shouliang *et al.*, 2008).

Ammonium was strongly attenuated in the leachate fronts from landfills and from columns. As the progress in a reaction depends on the amount of the substances (law of mass action), NH_4^+ is incorporated to the exchange sites of the clays due to its high concentration in the solution aided by the relative high selectivity of ammonium regarding sodium, as the two main cations potentially incorporated from the leachate. This causes the main effect on the studied substrata: partial loss of interlayer water in smectites, decrease in their d-spacing, partial collapsed to an illite-like structure, reduction of SSA, potential formation of cracks, increase of macroporosity, decrease of density and increase of apparent K . Leachate migration depth is related to this greater occupancy of the exchangeable sites by NH_4^+ (*Fig. 4.21*). The attenuation occurs when the exchangeable sites are occupied by the previous cations determined by the natural characteristics of the lithology (i.e., no effect of leachate is observed). In the real substrata samples, it is not possible to know the original values of the SSA before the landfill activity, but it can be assumed that the SSA could also have decreased in the shallowest samples, as in A2L4 (as shown by the similar evolution profiles in *Fig. 4.21*).

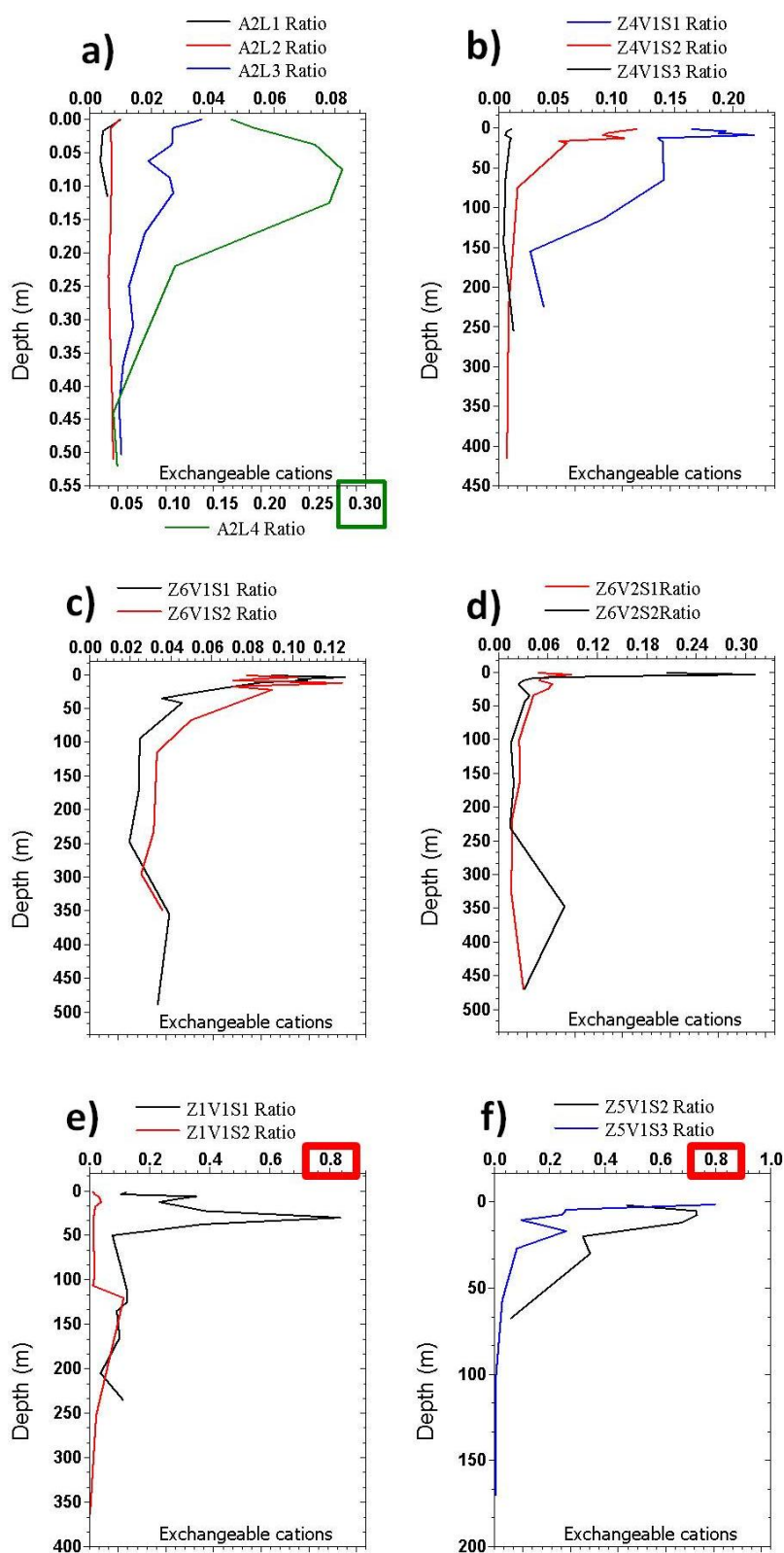


Fig. 4.21 Evolution of the ratio $(\text{NH}_4^+ + \text{Na}^+ + \text{K}^+)/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ with depth in Bailén columns (a) and landfills (b), c, d, e) and f).

In both activities, the HM ions and Fe were mostly retarded by incorporation into crystal lattices of minerals and precipitation (statistical tests). This agrees with the fully occupied exchangeable sites by NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ . This attenuation process is quite irreversible, since the pH has proved to maintained basic in substrata with carbonate minerals.

Both carbonates solubility and sulphate redox processes control the pH, but the first ones governed the solubility of metals in leachate fronts outside the SO_4^{2-} reducing zone, even when HM carbonates are much more soluble than sulphides. The same effects on pH were observed by Thornton *et al.* (2001). These authors studied 1-m columns of two different natural clays (some of them amended with 5% calcite), through which a real methanogenic leachate (from a MW landfill) percolated for 15 month. The long-term retention of HM occurs when SO_4^{2-} and calcite was added to the clay, because they buffered the pH.

In this respect, it is important to protect the geological barrier from acid deposits that could dissolve the carbonates. Thus, it should be avoided depositing any acid waste and, if this is not possible, it should be included a CaCO_3 amend during the waste pre-processing stage. This could have been the case of Z1V1: its acidic pH and its different values between both boreholes indicate a punctual acid deposit. This would be the cause of the absence of attenuation profiles in Z1V1S1 and the low background values of Z1V1S2 alkalinity (2 mmol/kg), below the background values of the other landfills and the Bailén samples (10 mmol/kg). The acidic pH is consistent with the stability of kaolinite, the main sheet silicate in Z1V1. The rest of the studied substrata almost had no kaolinite and buffered the pH to basic conditions with a significant contribution of carbonate minerals. Kaolinite clay mineral has the less favourable characteristics for pollutants retention (*Tabla 1.8* and *Tabla 1.10*) and is reported as minor constituent of clay, characteristic of acid environments (Merriman, 2005).

A second impact identified on the clayey materials is the formation of calcite both by transformation of dolomite into calcite or by precipitation from the solution due to the increase in the Sol_Ca^{2+} released from the exchangeable positions or from gypsum dissolution and the HCO_3^- (that derive more from wastes than from the natural substratum (Owen & Manning, 1997)). This reaction helps to decrease the porosity and, consequently, the K , and, at the same time, provides buffer capacity to neutralize acidity in the system. It can be considered as an autoremediation effect. The substrata Z4V1, Z5V1 and Bailén showed an increase of calcite and a slight reduction of dolomite in their shallowest samples (the ones more influenced by the leachate), comparing to deeper areas (*Fig. 4.22*). These substrata (Z4V1, Z5V1, A2L1, A2L2, A2L3 and A2L4) showed also the higher pH at the shallowest samples.

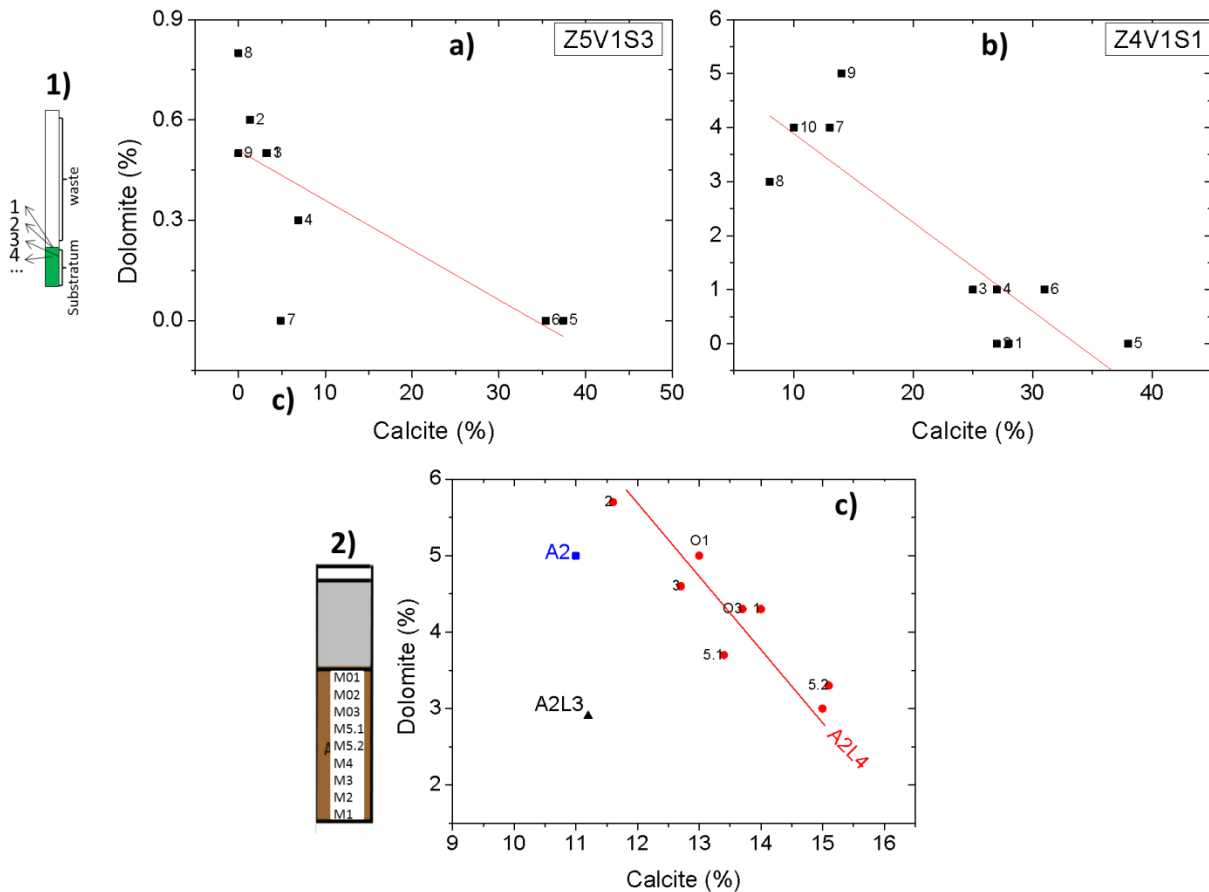


Fig. 4.22 Dedolomitization in the shallower samples of landfills (a), b) and 1)) and of Bailén column A2L4 (c) and 2))

The estimated apparent K values in the Bailén samples agreed with those in the landfill samples, what demonstrates that the four-year period is time enough to achieve equivalent hydromechanical characteristics to those of an old landfill (≥ 10 years). The apparent K ($3 \cdot 10^{-9}$ m/s on average) is one order of magnitude higher than the measured for the compacted Bailén clay. For that reason, it is necessary that the geological liner has a low initial K that can counteract the leachate effect of the increase in the K , assuring a proper K in the long term.

The compacted Bailén clay showed to be a proper landfill barrier that validate the criteria of K (measured) and thickness for an added geological barrier established by the European legislation ($K \leq 5 \cdot 10^{-10}$ m/s and ≥ 0.5 m thick). The leachate flow can be reduced not only by reducing the K , but also by increasing the thickness of the clayey liner. Natural materials rarely have K below $1 \cdot 10^{-9}$ m/s, so thickness should be increased to achieve the same results (Chen *et al.*, 2005). According to this, the European limits of maximum K and minimum thickness for a natural geological barrier ($1 \cdot 10^{-9}$ m/s and 1 m) seem to be appropriate when applying to substrata similar to Z6V1 and Z6V2. In the case of Z4V1, Z1V1 and Z5V1, a deeper thickness is required (1.5-2 m). Following the precautionary principle, the European requirements are more conservative than the optimum K suggested by Allen & Taylor (2006) ($1 \cdot 10^{-6}$ and $1 \cdot 10^{-8}$ m/s).

To avoid a high increase of the K , the proportion of expandable clays (e.g., smectite) must be low, agreeing with the findings of Batchelder *et al.* (1998). At the same time, a

minimum of smectite content has to be present in the liner due to its high CEC, responsible for the retention of the leachate pollutants. The optimum proportions of smectite within the clays of Z6V1, Z6V2 and Bailén have led to their shorter attenuation depths compare to the other substrata.

The results of this thesis indicate that a clay-rich substratum ($\geq 48\%$ sheet silicates) illite-smectite-type (40-67% of the total mineralogy) will be able to contain acetogenic and methanogenic leachates during prolonged exposure, within legislated limits, providing:

- they contain a ratio of illite to smectite $\approx 2.8-5$ (lower ratios would increase the risk of fractures in the material due to the shrinkage of smectite in concentrated NH_4^+ or K^+ solutions and higher ratios would decrease the attenuation capacity of the material)
- they contain enough calcite to maintain basic conditions. The optimum calcite content depends on the acidity derived from the waste deposited. The more acidity, the higher calcite is needed. Batchelder *et al.* (1998) estimated the optimum calcite content at 10-20%. This is in concordance with the calcite content in Z4V1, Z5V1 and Bailén.

In an attempt to find more practical lessons from the comparison of the landfill study and the column experiment, the leachates and the material characteristics were compared. L2 (experiment leachate) is comparable to Z1V1L (landfill leachate), while L3 and, to a lesser extent, L4 (experiment leachates) with Z6V1L (landfill leachate) (Table 4.12). In the first case, there is a big difference in the attenuation depths between Z1V1S2 and A2L2. This is explained not only by the initial compaction of the Bailén clay, but also by the differences in mineralogy. In the second case, the results of A2L3, A2L4 and Z6V1 can be comparable not only because of the similar leachates, but also because the real substratum of Z6V1 is the closest one to the Bailén clay (Table 4.13).

Table 4.12 Comparison of the leachates composition determined in the literature review, the real landfills and the diffusion experiment

Leachate type		EC	WSOC	NH_4^+	Cl^-	$\text{NH}_4^+/\text{Na}^+$	Alk/Cl^-	
Review (Tabla 1.4)	Young	15.6	–	2692	2966	–	–	
	Medium	17.9	–	1267	3449	–	–	
	Mature	13.2	–	644	3970	–	–	
Landfill cases	Z4V1L	12.97	1 260	117	9 850	0.02	4.5	
	Z6V1L	31	1 744	1 900	5 700	0.5	7.7	
	Z6V2L	4.12	3 360	170	269	0.87	102	
	Z1V1L	7.8	351	280	817	0.34	5.9	
	Z5V1L	–	–	238	6 920	–	–	
Bailén columns	Initial	L2	9.6	164	0	1 110	0	0.37
		L3	30	3 944	821	1 785	0.76	5.52
		L4	37.8	2 272	4 575	8 966	1.02	2.13
	Final	L4 _f	29.7	2 410	2 773	9 205	0.64	0.89

Table 4.13 Comparison of the materials used in the real landfills and the diffusion experiment

	Mineralogy (% mass)					SSA (m ² /g)	Pore water classification	
	Illite	Smectite	Ill/Sm	Calcite	Dolomite			
Z4V1	25	14	1.8	19	1	21	Na ⁺	Alk
Z6V1	35	7	5	<1	1	36	Na ⁺	SO ₄ ²⁻
Z6V2	52	15	3.5	2	1	66	Na ⁺	Alk
Z1V1	16	-	-	-	-	10	Ca ²⁺	Alk
Z5V1	15	18	0.8	15	<1	14	Na ⁺ , Ca ²⁺	Alk
Bailén	33	12	2.8	12	5	30	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻

Ill/Sm: illite/smectite ratio, SSA: specific surface area.

Z6V1 and Bailén columns were also comparable for the sulphate characteristic profiles. Sulphate was found in low concentration in the shallow samples of both Bailén columns and Z6V1 substratum. (Fig. 4.23). From these depths onward, WSOC is attenuated and sulphate concentrations begin to increase, coinciding the organic matter front with the sulphate reduction front in Z6V1 (Fig. 4.24). Owen & Manning (1997) showed a relationship between the sulphate reduction and the organic acid anions oxidation and its evolution through time. The high alkalinity measured in the shallowest samples of A2L3 and A2L4 are also due to organic matter degradation processes that release bicarbonates. This is shown in Appendix VI, Fig. 24, where the correlation between WSIC and alkalinity is better in A2L3 samples from 0 to 0.063 m and in A2L4 samples from 0 to 0.125 m.

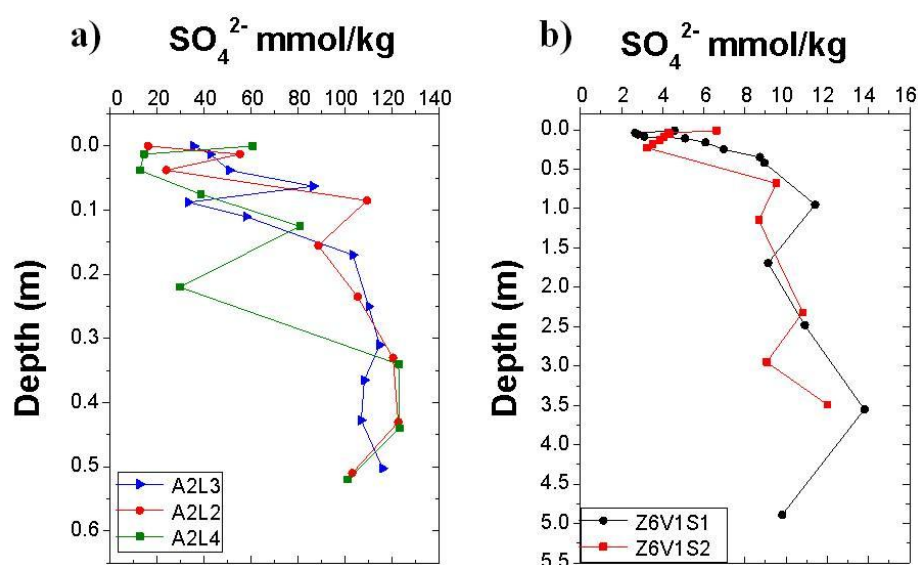


Fig. 4.23 Evolution of SO_4^{2-} concentrations with depth in a) Bailén columns and b) Z6V1 substratum.

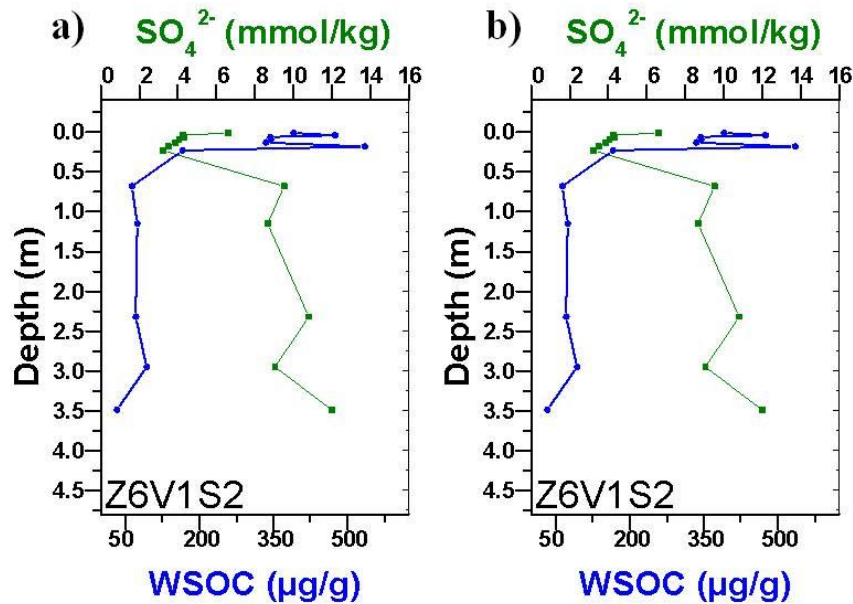


Fig. 4.24 Evolution of SO_4^{2-} and WSOC concentrations with depth in **a)** Z6V1S1 and **b)** Z6V1S2.

Some advantages and disadvantages have been noticed about both approaches: the experiment has the advantage of being able to study the attenuation profiles of inorganic compounds in leachates under different scenarios without facing the hydrogeological uncertainties and leachate evolution unknown affecting the real old landfills. Nonetheless, the predictor values of the column tests have to be tested and verified with field studies. In contrast, the results of the demonstration experiment cannot be applicable for studying the evolution of the organic matter. One drawback of the real samples under landfills is the possibility of non-uniform flows and preferential pathways different from the vertical diffusion. However, this is easily controlled in the experiment. Another benefit of the experiment is that the initial values are known but generally unknown in the real cases. This is important when studying the effects after the exposure to leachates or when applying models. Finally, the background values determined in any of both activities, can be applied in the initial phases of risk assessment where the conceptual model for the site under consideration matches that from which the presented data originate.

CHAPTER V

5 CONCLUSIONS, REMARKS AND PERSPECTIVES

This thesis has emerged from the need to examine the potential attenuation of pollutants in leachate by natural clayey soils under old landfills in Spain. Attention was paid to the siting of landfills (at a real and at an empirical level, and under different conditions) because the number of old landfills with no safe barriers remains high (especially, in low income countries) and because new landfill liners, cap and leachate collection systems are likely to fail in the long term (Elsbury & Sradars, 1989; Rollin *et al.*, 1991; Potter & Yong, 1993; Rodic & Goossens, 1993; Suter *et al.*, 1993; Christensen *et al.*, 1994; Rowe, 1994; Aversch, 1995; Buss *et al.*, 1995; Surmann *et al.*, 1995). Finding out which natural substrata provide a satisfactory performance as geological barriers, we would reduce the risk of groundwater pollution and, therefore, the serious public health problem that it involves.

The natural attenuation capacity

This study showed that the contaminants (i.e., the main soluble components of the leachates foreign to the natural system) are attenuated at short distances (0.1-1.7 m depth) after long periods of time when the natural barrier consists of relatively high proportions of clay minerals ($\geq 32\%$), primarily illite and smectite. This was confirmed by the two research activities carried out in this thesis: (i) the natural clayey soils in direct contact with municipal waste (MW) under five landfills and (ii) the four-year experiment of different leachates in contact with the Bailén clay, previously compacted under normalized values of density, hydraulic conductivity (K) and thickness (or depth).

Moreover, the high specificity for the retention of pollutants (ammonium in smectite) and the high stability of the pollutants retention also determines the good quality of the geological clay barriers.

Leachate effects on the natural materials

In most of the cases (e.g., Z4V1, Z6V1, Z1V1), the leachates in contact with the geological barriers caused aggregation phenomena of the clay particles. This may be related to one of the main impacts of the leachates in the long term: the reduction of the specific surface area (SSA).

The presence of smectite in the selected materials is responsible for their good sealing and retention properties, but in too-large quantities can hinder the attenuation capacity (e.g., Z5V1). The high amounts of NH_4^+ in the leachates replace the Ca^{2+} from the exchange complex of clays (the most common cation in the Spanish clayey materials) and induce the loss of interlayer water in expandable minerals (smectite), resulting in a decrease in their d-spacing and SSA. This is accompanied by a potential formation of cracks due to shrinking. The overall consequence is an increase of macroporosity, a decrease of density and an increase of K .

This study also showed the formation of calcite at shallow depths both by transformation of dolomite into calcite (through the replacement of Mg^{2+} by Ca^{2+}) and by precipitation of calcite (high amounts of Ca^{2+} and HCO_3^- released from the exchange complex and derived from wastes, respectively). The precipitation of carbonate minerals buffers pH and decreases the porosity, which reduces both advection and diffusion, improving the barrier function. This beneficial effect is not enough to counteract the decrease in SSA, but it may help to reduce the overall increase of K . The optimum calcite content in a suitable clay material for a landfill base is a key issue to be investigated.

A site selection protocol (suitable materials)

Considering the materials with the best attenuation values (Z4V1, Z6V1, Z6V2 and Bailén clay), the statistical results and the leachate impact on decreasing the SSA (and, presumably, the K); the favourable properties that a natural substratum should comply in order to perform an effective liner function in the long term are:

- 1) High sheet silicate content ($\geq 47\%$), illite-smectite type with a ratio illite/smectite within 1.8-5 (balance between the high retention of pollutants of smectite and the non-expandable nature of illite).
- 2) Exchange complex of clays dominated by $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ (to ensure the long term retention of NH_4^+ by CEC and favour the precipitation of carbonates).
- 3) $\text{SSA} > 30 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 4) Calcite content within 10-20% and, less important, traces of sulphide minerals. Both ensure a buffer capacity that provides a basic pH (8-9) to offer a long-term retention of HM precipitated as hydr/oxides or carbonates. In addition, coprecipitation and sorption of Cu, Cr, Cd and Zn in calcite structure was highly correlated.
- 5) Presence of iron/aluminium hydr/oxides and SO_4^{2-} . They facilitate redox processes involved in the organic matter degradation during anaerobic conditions (the most common conditions the landfill's life) and they contribute to the adsorption and precipitation of HM as surface hydr/oxides complexes.
- 6) Little or no gypsum content ($< 1\%$).

- 7) Groundwater table further than 2 m depth.
- 8) Remediate acidic clay substrata with a basic amendment to avoid the dissolution of carbonates and, therefore, keep the buffer capacity in the landfill base.
- 9) Allow controlled water entry in order to facilitate the organic matter degradation and the collection of leachates

Assessment of the normative

The K values and the thicknesses (attenuation depths) required to attenuate the pollution in the most effective materials were close to those generally specified to accept clays as in-situ (real cases) and established (Bailén experiment) geological barriers in landfills (Council Directive, 1999; Department of the Environment, 1995; Construction Industry Research and Information Association, 1996). In addition, when the K was greater than that of the Council Directive 1999/31/EC (but always within the same order of magnitude) the same results (regarding human and environment protection, with an average percentage decrease of the indicative parameters of 95%) were achieved providing a relatively small increase in the thickness of the material. Due to the effect of the leachate on the potential increase of K and to practical difficulties to dispose of a substratum with a $K \leq 1 \cdot 10^{-9}$ m/s (especially in developing countries), an increase of the minimum thickness should be considered together with small amendments of carbonates and bentonite (smectites).

The average results from the landfill substrata Z4V1, Z6V1 and Z6V2 showed a 95% decrease of the EC, the WSIC, the WSOC and the soluble contaminants concentration in 0.63, 0.89, 0.39 and 0.69 m. The leachate impact reached a longer average depth (1.02 m) due to the retention of its main cation in the exchangeable sites of clays. This aspect indicate a twofold consequence: (i) confirms the need to increase the thickness of amend the clay barrier; and (ii) reveal that specific clay minerals (smectite) will serve as natural sensors for pollution and can be uses in monitoring practices at long term.

An equation has been proposed to estimate a diffusive flux attenuation capacity (A_c) that can be used for comparing each landfill substratum. The equation takes into account the averaged ratio decrease per meter depth of the pollutants, the age and area of the landfill and the quantity of the wastes deposited. Although further research have to be done in order to improve appropriately the adjustment of the equation parameters, the defined A_c may serve to compare old landfills in the absence of precise hydrological and hydrochemical data.

Major natural attenuation processes

The following leachate pollutants become naturally attenuated due to several processes identified throughout this thesis, thanks to the graphical correlations, the two statistical procedures and the mass balance calculations:

- 1) Dissolved organic matter (quantified as WSOC):

Biological mediated oxidation and sorption in clays. Both processes are permanent or only slowly reversible. The first one fasten the attenuation (i.e., shorter attenuation depths) when the water entry is allowed.

2) Inorganic macrocomponents:

- 2.1 Major cations: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ . On the whole, they are sorbed in clays. In addition, preferably Ca^{2+} is regulated by the precipitation of calcite, favoured by exchange reactions and carbonate alkalinity production in the organic matter degradation processes.
- 2.2 Main leachate indicator and long term pollutant: NH_4^+ . The cation NH_4^+ is the most important indicator of the leachate front and its attenuation is made by cation exchange in permanent layer charge sites. The retention of the NH_4^+ in the exchangeable complex is highly irreversible because of the potential loss of its hydration shell and, thus, stable in the long term.
- 2.3 Undesirable metals (Zn, Cu), toxic metals (Pb, Cr, Cd) and Fe. Although these components are in low concentration in the MW leachates, they are considered due to its high toxicity. In general, at soil basic pH, they are attenuated by sorption and precipitation. Three factors influence in the attenuation of these metals: oxidation state, presence of other metal hydr/oxides and pH. Under SO_4^{2-} reducing conditions (the final stage in acetogenic landfills), many HM in leachate are immobilized as insoluble metal sulphides in the soil. When other metal hydr/oxides or carbonate minerals are present (iron or aluminium) HM also precipitate as hydr/oxides or carbonates. These metals do not constitute a significant pollution problem if there are carbonate minerals (because they buffer the soil pH constantly). In addition, Cu, Cr, Cd and Zn can be incorporated into crystal lattices of calcite. Under acidic conditions, these metals become mobile and the only factor retarding their migration is the cation exchange (sorption in clays). This process is not very efficient since the metals must compete for the exchangeable site with the major cations.
- 2.4 Anions: Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- (WSIC). Cl^- is a conservative ion and may be affected by the clay semipermeable membrane effect. The attenuation of NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} and similar oxidising species is aided by biological mediated reductions and their concentrations are significantly lower below the landfill due to the natural reducing evolution of landfill leachates. The anion HCO_3^- is attenuated by precipitation of carbonates and by the final degradation of the organic matter (methanogenic stage).

3) In general, the low hydraulic conductivity, K , contributes to the slow pollutants migration and the dominance of the diffusion transport.

Comparison between the real cases and the demonstration experiment

The results obtained using the demonstration experiment differs in some aspects from those obtained with the samples under the real landfills. Nevertheless, in other aspects, both activities show significant similarities, even when the real cases have undergone a much longer period of leachate-soil contact.

The compaction of the Bailén clay in the beginning of the experiment and the resulting lower diffusivity (qualitatively evaluated by an estimated K), causes that the thicknesses (attenuation depths) required to reach the background values were logically shorter than in the

real landfill substrata. The Bailén clay column experiment had resulted in a robust approach to estimate the attenuation of inorganic soluble components under realistic conditions (e.g., real leachate, natural material). Field and laboratory activities had a good agreement on these attenuation profiles (declining trends with depth) that showed the quickest decrease in the first centimetres of the attenuation depth. The simulated background values were close to the available data and the demonstration experiment also reproduced the sulphate reduction of landfills.

The demonstration experiment did not mimic the WSOC, the EC and the Cl⁻ behaviour detected in landfills because the experiment does not replicate the seasonal variation in precipitation. This fact should be taken into account and not extrapolate WSOC, EC and Cl⁻ results of similar laboratory tests. Rainfall percolation through wastes is important to dissolve continuously soluble organic components and accelerate the attenuation of the organic component as evidenced by the significantly shorter WSOC attenuation depths in the landfills than in the Bailén samples.

Finally, the leachate effects on the geological barriers derived from the demonstration experiment (reduction front, decrease of SSA, mineral dissolution/precipitation, particle-size reduction) accords with the effects on the real landfill substrata. The demonstration experiment presented here can constitute an adequate basis for the development of future diffusion models representing other landfill phenomena. Nevertheless, some advective movement of the aqueous phase should be taken into account due to the clay expansion and microfabric changes, which changed the available pore space.

New contributions

The thesis has provided information on the behaviour of leachate pollutants in MW landfill passing through geological materials. It has been shown that illite-smectite clays with carbonates and a high SSA retard leachate migration, interact with reactive contaminants and maintain retention conditions stable.

The *attenuation strategy* is not currently the most popular landfill management. Commonly, the normative considers the *confinement strategy* and, if it presented any *attenuation strategy* principle, it is in the form of an additional preventive measure included with the confinement policy. This confirms the low confidence in the *attenuation strategy* because of the unknown effects of the leachate on the substratum and their unpredictable behaviours. This study has clarified and aided to gain confidence concerning the stability and effectiveness in certain substrata used as mineral liners below landfills over long-term periods.

Landfills with simple designs involving natural clayey barriers were proved not to affect long distances after long periods of time, resulting in a protection of groundwater and human health. This study proposed clayey carbonate materials (clayey lime soil) with some water entry as effective landfill barriers. Thus, they can perform the function assigned mainly to landfills with highly engineered systems involving multiple liners and leachate collection systems. The use of natural clayey barriers implies much lower costs, less time in which

pollution stay active, a reduced risk of groundwater pollution, safer scenarios and more sustainability than the containment landfill strategy, specifically for low income developing countries.

The results derived from this study can be applied to both old and new landfills. In the first case, the results provide illustrations of leachate pollutant migration under operational or closed landfills with no synthetic liner. This is essential to determine the extent and evolution of the pollution and, therefore, to assess the impacts of similar landfill sites. Thus, a landfill license may be revoked or refused and the landfill forced to close when it is constructed in an unsuitable site. In the second case, the results provide new information directly applicable for designing attenuation strategies. There is an increasing trend towards the attenuation strategy (e.g., multibarrier concept) as engineered barrier systems (leachate collection systems, geomembrane liners) may fail in the long term and the cost, time and risk of pollution are lower by using enough quantities of abundant natural materials.

Difficulties

One difficulty associated with this study, especially in the real cases, is the little information or inexistent data concerning the hydrogeology, the waste characteristics, the leachate collection systems, groundwater quality data, diffuse sources and the similar studies within the selected landfill. In addition, the companies that manage this kind of landfills do not help to provide information to study the temporal variation of basic parameters, because they do not want to create a social alarm due to the extremely unpopularity of these old installations with society, which is concerned about the doubtful harmless of landfills. This raises a number of critical questions concerning the way the landfill pollution has been studied in the past.

In the real landfill samples, it is difficult to know with certainty if there are lateral preferential flows. During this activity, it has been assumed that the natural substrata under the landfills are more or less homogeneous, without preferential pathways or advective transport. This was assessed by doing two or, when it was possible, three boreholes, and giving preference to the study of as many as possible landfills. Now, it comes clear the need to study one similar emplacement with a big number of boreholes and with strong hydrogeochemical information. This will be necessary to developed interpretations with sound numerical models. The documentation effort involved in this study (which included statistical processing of the data series to extract safe assumptions for the interpretation of the data did not allowed at the present date the production of complex numerical models exercises.

Future work

The development of this thesis has risen a number of questions concerning future work:

1. Collection of water quality data to verify that the groundwater has not been contaminated.
2. A real instrumented experiment using the Bailén clay as landfill base substratum implemented in a selected area under an old landfill.

3. Experiments on percolation to study the ammonium exchange and other pollutants retention reversibility in order to observe if the clay itself can release potential contaminants under permeation of leachate or rainwater solutions and to better understand the adsorption-desorption mechanism in the clay-leachate system.
4. Additionally, all of the data from the present study (*Appendices IV and VI*) can be used as a database to verify numerical modelling exercises developed to represent and reproduce leachate-component transport (diffusion and, probably, osmotic phenomena, defined by concentration gradients between leachate, water pore and clay surfaces) through underlying soils in uncontrolled landfills in the absence, at the present date of site-specific data (Chen et al, 2006; Rowe et al, 2004).
5. Not only geo-biochemical transport but also **risk analysis models** for the evaluation of the damage in case failure of bottom liners. This is important as the information on variation of different parameters in the subsurface/ underground above the water table is still fairly scarce.
6. The determination of the attenuation capacities of the subsurface materials underlying the sites may be also useful for site selection processes in decision making programs. The most common tool is a GIS approach, which apply geotechnical site data, within other considerations such as cost, distance to aquifers, visual impact assessments, etc.,. (Allen, 2001). Thus, areas with favourable geological conditions would gain high positive weightings and become visible to the question where to locate the landfill properly.

The great challenge is to better demonstrate the effectiveness of the geological barriers in the long term in order to protect and conserve the environment for future generations.

LIST OF REFERENCES

BIBLIOGRAPHY

- Ahmed, A. M. & Sulaiman, W. N. 2001. Evaluation of groundwater and soil pollution in a landfill area using electrical resistivity imaging survey. *Environmental Management*, 28 (5): 655-663.
- Akolkar, A. B. (2001). Management of municipal solid waste in India - Status and Options: An Overview.
- Allen, A. 2001. Containment landfills: the myth of sustainability. *Engineering Geology*, 60 (1-4): 3-19.
- Allen, A. & Taylor, R. 2006. Waste disposal and landfill: Control and protection. *In Protecting Groundwater for Health: Managing the Quality of Drinking-water Sources*. O. Schmoll, G. Howard, J. Chilton & I. Chorus: 631-651. London.
- Altaner, S. P. & Ylagan, R. F. 1997. Comparison of structural models of mixed-layer illite/smectite and reaction mechanisms of smectite illitization. *Clays and Clay Minerals*, 45 (4): 517-533.
- Andreottola, G. & Cannas, P. 1992. Chemical and biological characteristics of landfill leachate. *In Landfilling of waste: leachate*. T. H. Christense, R. Cossu & R. Setegman: 65-88. London.
- ASTM, American Society for testing and materials D7503-10 Standard Test Method for Measuring the Exchange Complex and Cation Exchange Capacity of Inorganic Fine-Grained Soils. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Averesch, U. (1995). Specific problems in the construction of composite landfill liner systems. *In: Proc. Sardinia 95, Fifth International Landfill Symposium*: 115-130. Cagliari, CISA
- Baccini, P., Henseler, G., Figi, R. & Belevi, H. 1987. Water and element balances of municipal solid-waste landfills. *Waste management & research*, 5 (4): 483-499.
- Baedecker, M. J. & Back, W. 1979. Hydrogeological processes and chemical-reactions at a landfill. *Ground water*, 17 (5): 429-437.
- Baham, J. & Sposito, G. 1986. Proton and metal complexation by water-soluble ligands extracted from anaerobically digested sewage-sludge. *Journal of Environmental Quality*, 15 (3): 239-244.
- Bailey, S. W. 1988. *Hydrous Phyllosilicates*. Mineralogical Society of America. Washington, D.C.
- Banar, M., Ozkan, A. & Kurkcuglu, M. 2006. Characterization of the leachate in an urban landfill by physicochemical analysis and Solid Phase Microextraction-GC/MS. *Environmental Monitoring and Assessment*, 121 (1-3): 439-459.
- Barahona, E. 1974. *Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas*. Granada University, **PhD Thesis**.
- Baran, W., Adamek, E., Sochacka, J., Sobczak, A., Makowski, A., Soc Ecol, Chem & Engn (2009). Forecast of the accumulation of pollutants resistant to biodegradation in leachates from landfills *In: Proceedings of Ecopole, 2009*: 121-125.
- Barber, C. (1983). Treatability and treatment of leachate from domestic wastes in landfills. *In: Industrial Seminars Ltd*: 362. Tunbridge Wells, England, Reclamation 83 Papers.
- Barcic, D. & Ivancic, V. 2010. Impact of the Prudinec/Jakusevec landfill on environment pollution. *Sumarski List*, 134 (7-8): 347-359.
- Barlaz, M. A. & Ham, R. K. 1993. Leachate and gas generation. *In Geotechnical practice for waste disposal*. D. E. Daniel.
- Barrett, A. & Lawlor, J. 1995. The Economics of Solid Waste Management in Ireland (Policy research series). Economic & Social Research Institute: 129.

- Barton, J. R., Poll, A. J., Webb, M. & Whalley, L. 1985. Waste Sorting and RDF Productions in Europe. Applied Science Publishers.
- Batchelder, M., Mather, J. D. & Joseph, J. B. 1998. The stability of the Oxford Clay as a mineral liner for landfill. *Journal of the Chartered Institution of Water and Environmental Management*, 12 (2): 92-97.
- Battaglia, S. & Cervelli, M. (2007). Clay mineral interactions with leachate solutions in landfills. In: *International meeting clays in natural & engineered barriers for radioactive waste confinement*. Lille, France.
- Baun, A., Reitzel, L. A., Ledin, A., Christensen, T. H. & Bjerg, P. L. 2003. Natural attenuation of xenobiotic organic compounds in a landfill leachate plume (Vejen, Denmark). *Journal of Contaminant Hydrology*, 65 (3-4): 269-291.
- Belevi, H. & Baccini, P. 1992. Long-term leachate emissions from municipal solid waste landfills. In *Landfilling of waste: Leachate*. T. H. Christensen, R. Cossu & R. Setegman (eds). Elsevier: 431-440. London.
- Bellir, K., Bencheikh-Lehocine, M., Meniai, A. H. & Gherbi, N. 2005. Study of the retention of heavy metals by natural material used as liners in landfills. *Desalination*, 185 (1-3): 111-119.
- Bérend, I., Cases, J. M., Francois, M., Uriot, J. P., Michot, L., Masion, A. & Thomas, F. 1995. Mechanism of adsorption and desorption of water-vapor by homoionic montmorillonites .2. The Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ And Cs^+ -exchanged forms. *Clays and Clay Minerals*, 43 (3): 324-336.
- Bergaya, F., Lagaly, G. & Vayer, M. 2006. Cation and Anion Exchange. In *Handbook of clay science*. Bergaya, F., B. K. G. Theng & G. Lagaly (eds). *Developments in Clay Science*. 1: 979-1002.
- Bjerg, P. L., Tuxen, N., Reitzel, L. A., Albrechtsen, H.-J. & Kjeldsen, P. 2009. Natural Attenuation Processes in Landfill Leachate Plumes at Three Danish Sites. *GroundWater*: 1-18.
- Blakey, N. C. (1982). Infiltration and absorption of water by domestic wastes in landfill - research carried out by the Water Research Center. In: *Landfill Leachate Symp. Papers*: 4. Harwell.
- Bozkurt, S., Moreno, L. & Neretnieks, I. 1999. Long-term fate of organics in waste deposits and its effect on metal release. *Science of the Total Environment*, 228 (2-3): 135-152.
- Bozkurt, S., Moreno, L. & Neretnieks, I. 2000. Long-term processes in waste deposits. *Science of the Total Environment*, 250 (1-3): 101-121.
- Bozkurt, S., Lucisano, M., L., Moreno & I., Neretnieks 2001. Peat as a potential analogue for the long-term evolution in landfills. *Earth-Science Reviews*, 53: 95-147.
- Bradl, H. B. 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277 (1): 1-18.
- Bright, M. I., Thornton, S. F., Lerner, D. N. & Tellam, J. H. 2000. Attenuation of landfill leachate by clay liner materials in laboratory columns, 1. Experimental procedures and behaviour of organic contaminants. *Waste Management & Research*, 18 (3): 198-214.
- Brown, G. & Brindley, G. W. 1984. X-Ray Diffraction procedures for Clay Mineral Identification. In *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*. G. W. Brindley & G. Brown (eds). Mineralogical Society monograph: 305-360.
- Brun, A. & Engesgaard, P. 2002. Modelling of transport and biogeochemical processes in pollution plumes: literature review and model development. *Journal of Hydrology*, 256 (3-4): 211-227.
- Brun, A., Engesgaard, P., Christensen, T. H. & Rosbjerg, D. 2002. Modelling of transport and biogeochemical processes in pollution plumes: Vejen landfill, Denmark. *Journal of Hydrology*, 256 (3-4): 228-247.
- Buss, S. E., Butler, A. P., Johnston, P. M., Sollars, C. J. & Perry, R. 1995. Mechanisms of leakage through synthetic landfill liner materials. *Journal of the Chartered Institution of Water and Environmental Management*, 9 (4): 353-359.
- Buss, S. R., Herbert, A. W., Morgan, P., Thornton, S. F. & Smith, J. W. N. 2004. A review of ammonium attenuation in soil and groundwater *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 37 (4): 347-359.
- Butler, A. P., Brook, C., Godley, A., Lewin, K. & Young, C. P. (2003). Attenuation of landfill leachate in unsaturated sandstone. In: *Proc. Sardinia 2003, Ninth International Landfill Symposium*. Cagliari, CISA
- Cartwright, K., Griffin, R. A. & Gilkeson, R. H. 1977. Migration of landfill leachate through glacial tills. *Ground Water*, 15 (4): 294-305.

- Cattell, R. B. & Jaspers, J. 1967. A general plasmode (no. 30-10-5-2) for factor analytic exercises and research. *Mult. Behav. Res., Monographs* 67: 1-212.
- Cavallaro, N. 1982. *Sorption and fixation of Cu and Zn, and phosphate by soil clays as influenced by the oxide fraction*. Cornell University, **PhD Thesis**.
- Çeçen, F. & Çakiroglu, D. 2001. Impact of landfill leachate on the co-treatment of domestic wastewater. *Biotechnology Letters*, 23 (10): 821-826.
- Chan, Y. S. G., Chu, L. M. & Wong, M. H. 1997. Influence of landfill factors on plants and soil fauna - An ecological perspective. *Environmental Pollution*, 97 (1-2): 39-44.
- Chen, P. H. & Wang, C. Y. 1997. Investigation into municipal waste leachate in the unsaturated zone of red soil. *Environment International*, 23 (2): 237-245.
- Chen, Y. G., Zhang, K. N. & Huang, C. B. 2005. Analysis on contaminants transport process through clay-solidified grouting curtain in MSW landfills. *Journal Of Central South University Of Technology*, 12 (Suppl. 1): 168-172.
- Chian, E. & DeWalle, F. B. 1976. Sanitary landfill leachates and their treatment. *Journal of the Environmental Engineering Division-Asce*, 102 (2): 411-431.
- Chofqi, A., Younsi, A., Lhadi, E. K., Mania, J., Mudry, J. & Veron, A. 2004. Environmental impact of an urban landfill on a coastal aquifer (El Jadida, Morocco). *Journal of African Earth Sciences*, 39 (3-5): 509-516.
- Chou, L., Garrels, R. M. & Wollast, R. 1989. Comparative-study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. *Chemical Geology*, 78 (3-4): 269-282.
- Christensen, T. H., Cossu, R. & Stegmann, R. 1994. Principles of landfill barrier systems. *In Landfilling on Waste: Barriers*. T. H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (eds). E. and F.N.Spon: 3-10. London.
- Christensen, T. H., Kjeldsen, 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 and Technology*, 24 (2): 119--202.
- Christensen, T. H., Kjeldsen, P., Bjerg, P. L., Jensen, D. L., Christensen, J. B., Baun, A., Albrechtsen, H. J. & Heron, C. 2001. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry*, 16 (7-8): 659-718.
- Chu, L. M., Cheung, K. C. & Wong, M. H. 1994. Variations in the chemical-properties of landfill leachate. *Environmental Management*, 18 (1): 105-117.
- Churchman, G. J., Gates, W. P., Theng, B. K. G. & Yuan 2006. Clays and Clay Minerals for Pollution Control. *In Handbook of Clay Science: Developments in Clay Science*. F. Bergaya, B. K. G. Theng & G. Lagaly. 1: 625-676.
- Cobeña, J. C., Cuevas, J., Martin, M., Ramirez, S., Vigil, R. & Leguey, S. 1999. Estudio de la mineralogía y microestructura de una bentonita compactada. Efectos de calentamiento e hidratación. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 22: 235-247.
- Committee to Assess the Performance of Engineered Barriers, National Research Council. 2007. *Assessment of the Performance of Engineered Waste Containment Barriers*. National Academies Press. Washington, D. C.
- Construction Industry Research and Information Association, CIRIA. 1996. Barriers, liners and cover systems for containment and control of land contamination. *CIRIA Special Publication*, 124.
- Cuadros, J. 1997. Interlayer cation effects on the hydration state of smectite. *American Journal of Science*, 297 (8): 829-841.
- Cuevas, J., Pelayo, M., Rivas, P. & Leguey, S. 1993. Characterization of Mg-clays from the Neogene of the Madrid Basin and their potential as backfilling and sealing material in high level radioactive waste disposal. *Applied Clay Science*, 7: 383-406.
- Cuevas, J., Leguey, S., Garralon, A., Rastroso, M. R., Procopio, J. R., Sevilla, M. T., Jimenez, N. S., Abad, R. R. & Garrido, A. 2009. Behavior of kaolinite and illite-based clays as landfill barriers. *Applied Clay Science*, 42 (3-4): 497-509.
- Czurda, K. 2006. Clay liners and waste disposal. *In Handbook of Clay Science*. F. Bergaya, B. K. G. Theng & G. Lagaly (eds). Elsevier Ltd. 1: 693-716.
- de Blas, A. J., Alonso, M. C., Garcia-Sanchez, A. & Alvarez-Ayuso, E. 2007. Chromium speciation in water by sorption on calcite and determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 38 (15-16): 2091-2101.

- de Soto, I. 2011. *Análisis de la difusión de lixiviados de residuos urbanos en arcillas compactadas*. Autonoma University of Madrid, **PhD Thesis**. 254 pp.
- Del Borghi, A., Binaghi, L., Del Borghi, M. & Gallo, M. 2007. The application of the environmental product declaration to waste disposal in a sanitary landfill - Four case studies. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 12 (1): 40-49.
- Department of the Environment, DOE. 1995. Landfill design construction and operational practice. Waste Management Paper, 26B (HMSO).
- Depountis, N., Koukis, G. & Sabatakakis, N. 2009. Environmental problems associated with the development and operation of a lined and unlined landfill site: a case study demonstrating two landfill sites in Patra, Greece. *Environmental Geology*, 56 (7): 1251-1258.
- Dickman, M. & Rygiel, G. 1998. Municipal landfill impacts on a natural stream located in an urban wetland in regional Niagara, Ontario. *Canadian Field-Naturalist*, 112 (4): 619-630.
- Dilaj, M. & Lenard, J. F. 1975. Stop leachate problems. *Water Waste Eng.*, 12 (10): 27.
- Dohrmann, R. 2006. Cation exchange capacity methodology III: Correct exchangeable calcium determination of calcareous clays using a new silver-thiourea method. *Applied Clay Science*, 34 (1-4): 47-57.
- Dohrmann, R. & Kaufhold, S. 2009. Three new, quick CEC methods for determining the amounts of exchangeable calcium cations in calcareous clays. *Clays and Clay Minerals*, 57 (3): 338-352.
- Domenico, P. A. & Schwartz, F. W. 1998. *Physical and Chemical Hydrogeology* Wiley. New York.
- Douglas, T. 1992. Patterns of land, water and air pollution by waste. *In Managing the human impact on the natural environment: patterns and processes*. M. Newson: 150-171.
- Du, Y. J., Hayashi, S. & Xu, Y. F. 2004. Some factors controlling the adsorption of potassium ions on clayey soils. *Applied Clay Science*, 27 (3-4): 209-213.
- Du, Y. J., Hayashi, S. & Liu, S. Y. 2005. Experimental study of migration of potassium ion through a two-layer soil system. *Environmental Geology*, 48 (8): 1096-1106.
- Ehrig, H. J. 1983. Quality and quantity of sanitary landfill leachate. *Waste Manage. Res.*, 1: 53.
- Ehrig, H.J. 1988. Water and element balances of Landfills. *In The landfill*. P. Baccini (eds). Ed., Springer. Lecture Notes in Earth Sciences, 20: 83. Verlag, Berlin, Germany.
- El-Fadel, M., Findikakis, A. N. & Leckie, J. O. 1997. Environmental impacts of solid waste landfilling. *Journal of Environmental Management*, 50 (1): 1-25.
- El-Fadel, M., Bou-Zeid, E., Chahine, W. & Alayli, B. 2002. Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content. *Waste Management*, 22 (3): 269-282.
- Elsbury, B. R. & Sraders, G. A. 1989. Building a better landfill liner *Civil Engineering*, 59 (4): 57-59.
- Encyclopædia Britannica. (2011). "Clay mineral." from <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/120723/clay-mineral>.
- EPA, Environmental Protection Agency. 2009. *Municipal Solid Waste Generation, Recycling, and Disposal in the United States: Facts and Figures for 2008*.
- EEA, European Environment Agency. 2005. *The European Environment. State and outlook*.
- EEA, European Environment Agency. 2007. *Europe's environment - The fourth assessment*.
- EEA, European Environment Agency. 2010. *The European environment state and outlook 2010 - Material resources and waste*. Publications Office of the European Union, 2010. Copenhagen.
- ETC/SCP, European Topic Centre on Sustainable Consumption and Production. 2010. Updated ETC/SCP working paper 'GHG emissions from municipal waste management' (in progress).
- Eurostat Data Centre on Waste 2010. *Europe in figures - Eurostat yearbook 2010*.
- Fannin, C. A. 2006. An evaluation of the chemical attenuation capacity of UK mineral liner and geological barrier materials for landfill leachate components. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 39: 267-281.
- Feng, X. J., Simpson, A. J. & Simpson, M. J. 2005. Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces. *Organic Geochemistry*, 36 (11): 1553-1566.
- Fernandez, F. & Quigley, R.M. (1984). *Geotechnical Research Report. GEOT-10-84*. University of Western Ontario.
- Filip, Z. & Kuster, E. 1979. Microbial activity and the turnover of organic-matter in a municipal refuse disposed of in a landfill. *European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology*, 7 (4): 371-379.

- Foged, N. & Baumann, J. 1999. Clay membrane made of natural high plasticity clay: leachate migration due to advection and diffusion. *Engineering Geology*, 54 (1-2): 129-137.
- Frasconi, D., Bronzini, F., Giordano, G., Tedioli, G. & Nocentini, A. 2004. Long-term characterization, lagoon treatment and migration potential of landfill leachate: a case study in an active Italian landfill. *Chemosphere*, 54 (3): 335-343.
- Freyssinet, P., Piantone, P., Azaroual, M., Itard, Y., Clozel-Leloup, B., Guyonnet, D. & Baubron, J. C. 2002. Chemical changes and leachate mass balance of municipal solid waste bottom ash submitted to weathering. *Waste Management*, 22 (2): 159-172.
- Fuller, W.H., EPA-600/2-78-158 (1978). Investigation of landfill leachate pollutant attenuation by soils Cincinnati, Ohio Springfield, Va., Municipal Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency ; available through the National Technical Service.
- Galvao, T, Kaya, A., Oren, A. H. & Yukselen, Y. 2008. Geomechanics of landfills - Innovative technology for liners. *Soil & Sediment Contamination*, 17 (4): 411-424.
- Ganigue, R., Lopez, H., Balaguer, M. D. & Colprim, J. 2007. Partial ammonium oxidation to nitrite of high ammonium content urban land fill leachates. *Water Research*, 41 (15): 3317-3326.
- Garcia, E., Alfonso, P., Labrador, M. & Gali, S. 2003. Dedolomitization in different alkaline media: Application to Portland cement paste. *Cement and Concrete Research*, 33 (9): 1443-1448.
- García, E. & Suárez, M. (2009). "Las arcillas: propiedades y usos." from <http://www.uclm.es/users/higuera/yymm/Arcillas.htm>.
- Garland, G. A. & Mosher, D. C. 1975. Leachate effects from improper land disposal. 6: 42.
- GEOCISA & UAM (2010). ANEJOS DEL INFORME DE ACTIVIDADES DE ANUALIDAD 2007: Resultados de Ensayos geotécnicos y químicos (CEDEX). *In: Informe final del proyecto: "La difusión de contaminantes en las barreras de vertederos urbanos y su evolución en el tiempo"*. Proyecto I+D+i - A. Ref. n. 113/2007/03-02.6, Ministerio de Medioambiente, Rural y Marino, Gobierno de España:114.
- Geological Society of London 2006. The composition of clays. *In Engineering Geology Special Publications*. 21: 13-27.
- Goldberg, S., Criscenti, L. J., Turner, D. R., Davis, J. A. & Cantrell, K. J. 2007. Adsorption - Desorption processes in subsurface reactive transport modeling. *Vadose Zone Journal*, 6 (3): 407-435.
- Goodall, D.C. & Quigley, R.M. 1977. Pollutant migration from two sanitary landfill sites near Sarnia, Ontario. 223-236.
- Goorah, S. S. D., Esmiyot, M. L. I. & Boojhawon, R. 2009. The Health Impact of Nonhazardous Solid Waste Disposal in a Community: The Case of the Mare Chicose Landfill in Mauritius. *Journal of Environmental Health*, 72 (1): 48-54.
- Gray, D.A., Mather, J.D. & Harrison, I.B. 1974. Review of groundwater pollution from waste disposal sites in England and Wales, with provisional guidelines for future site selection. *Quarterly Journal of Engineering Geology*, 7: 181-196.
- Griffin, R. A., Shimp, N. F., Steele, J. D., Ruch, R. R., White, W. A. & Hughes, G. M. 1976. Attenuation of pollutants in municipal landfill leachate by passage through clay. *Environmental Science & Technology*, 10 (13): 1262-1268.
- Harmsen, J. 1983. Identification of organic compounds in leachate from a waste tip. *Water res.*, 17, 699.
- Harmsen, K. 1979. Theories of cation adsorption by soil constituents: Discrete-site models. *In Soil Chemistry, B. Physico-chemical models*. G. H. Bolt (eds). Elsevier: 77-139. Amsterdam.
- Heister, K., Kleingeld, P. J. & Loch, J. P. G. 2006. Induced membrane potentials in chemical osmosis across clay membranes. *Geoderma*, 136 (1-2): 1-10.
- Hermanns Stengele, R. & Plötze, M. 2000. Suitability of minerals for controlled landfill and containment. *In Environmental Mineralogy: EMU Notes in mineralogy*. D. J. Vaughan & R. Wogelius: 291-331.
- Hernandez, A. J., Adarve, M. J., Gil, A. & Pastor, J. 1999. Soil salination from landfill leachates: Effects on the macronutrient content and plant growth of four grassland species. *Chemosphere*, 38 (7): 1693-1711.
- Hjelmar, O., Johannessen, L.M., Knox, K., Ehrig, H.J., Flyvbjerg, J., P., Winther & Christensen, T. H. (1995). Composition and management of leachate from landfills within the EU. *In:*

- Proceedings of Sardinia, 5th International Landfill Symposium, CISA: 243-262. Cagliari (Italy).*
- Holmes, R. 1980. The water balance method of estimating leachate production from landfill sites. *Solid Waste*, 70 (1): 20.
- Hoornweg, D. T. L. 1999. *What A Waste: Solid Waste Management in Asia*. The International Bank for Reconstruction and Development. The World Bank.
- Hua, B., Deng, B. L., Thornton, E. C., Yang, J. & Amonette, J. E. 2007. Incorporation of chromate into calcium carbonate structure during coprecipitation. *Water Air and Soil Pollution*, 179 (1-4): 381-390.
- Huber-Humer, M., Kjeldsen, P. & Spokas, K. A. 2011. Special issue on landfill gas emission and mitigation. *Waste Management*, 31 (5): 821-822.
- Hutchings, J. J., Hammel, J. E. & Osiensky, J. L. 1998. Nitrogen leaching from unlined cull-onion landfills. *Journal of Environmental Quality*, 27 (5): 1254-1260.
- Hyks, J., Astrup, T. & Christensen, T. H. 2009. Long-term leaching from MSWI air-pollution-control residues: Leaching characterization and modeling. *Journal of Hazardous Materials*, 162 (1): 80-91.
- Ikem, A., Osibanjo, O., Sridhar, M. K. C. & Sobande, A. 2002. Evaluation of groundwater quality characteristics near two waste sites in Ibadan and Lagos, Nigeria. *Water Air and Soil Pollution*, 140 (1-4): 307-333.
- Islam, J., Singhal, N. & O'Sullivan, M. 2001. Modeling biogeochemical processes in leachate-contaminated soils: A review. *Transport in Porous Media*, 43 (3): 407-440.
- Iwasaki, T. & Watanabe, T. 1988. Distribution of Ca and Na ions in dioctahedral smectites and interstratified dioctahedral mica smectites. *Clays and Clay Minerals*, 36 (1): 73-82.
- Jacobson, K. H., Lee, S., McKenzie, D., Benson, C. H. & Pedersen, J. A. 2009. Transport of the Pathogenic Prion Protein through Landfill Materials. *Environmental Science & Technology*, 43 (6): 2022-2028.
- Johnson, R. L., Cherry, J. A. & Pankow, J. F. 1989. Diffusive contaminant transport in natural clay - A field example and implications for clay-lined waste-disposal sites. *Environmental Science & Technology*, 23 (3): 340-349.
- Jones, K. L. & Grainger, J. M. 1983. The application of enzyme-activity measurements to a study of factors affecting protein, starch and cellulose fermentation in domestic refuse. *European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology*, 18 (3): 181-185.
- Jorstad, L. B., Jankowski, J. & Acworth, R. I. 2004. Analysis of the distribution of inorganic constituents in a landfill leachate-contaminated aquifer - Astrolabe Park, Sydney, Australia. *Environmental Geology*, 46 (2): 263-272.
- Joseph, J. B., Cressey, G., Styles, J. R., Yuen, S. T. S. & Cuadros, J. 2003. Observations of the impacts of some landfill leachates with clays. *Environmental Technology*, 24 (4): 419-428.
- Kaiser, E. R. (1975). Energy Recovery from Refuse. In: *Proc. Intl. Symp.*, University of Louisville.
- Kang, J. B. & Shackelford, C. D. 2010. Membrane Behavior of Compacted Clay Liners. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 136 (10): 1368-1382.
- Kargel, J. S., Schreiber, J. F. & Sonett, C. P. 1996. Mud cracks and dedolomitization in the Wittenoom Dolomite, Hamersley Group, Western Australia. *Global and Planetary Change*, 14 (1-2): 73-96.
- Kaufhold, S., Dohrmann, R., Klinkenberg, M., Siegesmund, S. & Ufer, K. 2010. N(2)-BET specific surface area of bentonites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 349 (1): 275-282.
- King, K. S., Quigley, R. M., Fernandez, F., Reades, D. W. & Bacopoulos, A. 1993. Hydraulic conductivity and diffusion monitoring of the Keele Valley landfill liner, Maple, Ontario. *Canadian Geotechnical Journal*, 30 (1): 124-134.
- Kjeldsen, P., Bjerg, P. L., Ruge, K., Christensen, T. H. & Pedersen, J. K. 1998. Characterization of an old municipal landfill (Grindsted, Denmark) as a groundwater pollution source: landfill hydrology and leachate migration. *Waste Management & Research*, 16 (1): 14-22.
- Kjeldsen, P., Barlaz, M. A., Rooker, A. P., Baun, A., Ledin, A. & Christensen, T. H. 2002. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 32 (4): 297-336.
- Klein, C. & Hurlbut, C. S., Jr. 1993. *Manual of mineralogy*, 21st Revised Edition. New York.

- Knobeloch, L., Salna, B., Hogan, A., Postle, J. & Anderson, H. 2000. Blue babies and nitrate-contaminated well water. *Environmental Health Perspectives*, 108 (7): 675-678.
- Kontos, T. D., Komilis, D. P. & Halvadakis, C. P. 2005. Siting MSW landfills with a spatial multiple criteria analysis methodology. *Waste Management*, 25 (8): 818-832.
- Koutsopoulou, E., Papoulis, D., Tsolis-Katagas, P. & Kornaros, M. 2010. Clay minerals used in sanitary landfills for the retention of organic and inorganic pollutants. *Applied Clay Science*, 49 (4): 372-382.
- Kugler, H., Ottner, F., Froeschl, H., Adamcova, R. & Schwaighofer, B. 2002. Retention of inorganic pollutants in clayey base sealings of municipal landfills. *Applied Clay Science*, 21 (1-2): 45-58.
- Kulikowska, D. & Klimiuk, E. 2008. The effect of landfill age on municipal leachate composition. *Bioresource Technology*, 99 (13): 5981-5985.
- Lake, C. B. & Rowe, R. K. 2005. The 14-year Performance of a Compacted Clay Liner used as Part of a Composite Liner System for a Leachate Lagoon. *Geotechnical and Geological Engineering*, 23 (6): 657-678.
- Lee, J. Y., Cheon, J. Y., Kwon, H. P., Yoon, H. S., Lee, S. S., Kim, J. H., Park, J. K. & Kim, C. G. 2006. Attenuation of landfill leachate at two uncontrolled landfills. *Environmental Geology*, 51 (4): 581-593.
- Liberti, L., Notarnicola, M., Boghetich, G., Campanaro, V. & Nuzzo, G. (1997). Field evaluation of leachate characteristics. In: *Sardinia 97 - Sixth International Landfill Symposium*. 151-159. Cagliari, Italy.
- Lloret, A., Villar, M. V., Sanchez, M., Gens, A., Pintado, X. & Alonso, E. E. 2003. Mechanical behaviour of heavily compacted bentonite under high suction changes. *Geotechnique*, 53 (1): 27-40.
- Lobo Garcia de Cortazar, A. & Tejero Monzon, I. 2007. MODUELO 2: A new version of an integrated simulation model for municipal solid waste landfills. *Environmental Modelling & Software*, 22 (1): 59-72.
- 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 (4): 291-307.
- Lyngkilde, J. & Christensen, T. H. 1992. Redox zones of a landfill leachate pollution plume (Vejen, Denmark). *Journal of contaminant hydrology*, 10 (4): 273-289.
- Madejova, J. 2003. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31 (1): 1-10.
- Madejová, J. Komadel P. & Cícel, B. 1992. Infrared spectra of some Czech and Slovak smectites and their correlation with structural formulas. *Geologica Carpathica, Series Clays*, 1: 9-12.
- Malusis, M. A. & Shackelford, C. D. 2002. Theory for reactive solute transport through clay membrane barriers. *Journal of Contaminant Hydrology*, 59 (3-4): 291-316.
- Malusis, M. A. & Shackelford, C. D. 2002. Coupling effects during steady-state solute diffusion through a semipermeable clay membrane. *Environmental Science & Technology*, 36 (6): 1312-1319.
- Mangimbulude, J. C., van Breukelen, B. M., Krave, A. S., van Straalen, N. M. & Roling, W. F. M. 2009. Seasonal dynamics in leachate hydrochemistry and natural attenuation in surface run-off water from a tropical landfill. *Waste Management*, 29 (2): 829-838.
- Marín Señán, J. M., Cantudo Muñoz, A. & Marín Carrillo, I. 2002. Presente y futuro de las aguas subterráneas de la provincia de Jaén. *Investigación hidrogeológica del término de Bailén*. IGME. Madrid.
- Marriot, J. 1981. Some practical aspects of control of leachate from landfill sites. *Solid Wastes*, 71, 513.
- Martinen, S. K., Kettunen, R. H. & Rintala, J. A. 2003. Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates. *Science of the Total Environment*, 301 (1-3): 1-12.
- Marzougui, A. & Ben Mammou, A. 2006. Impacts of the dumping site on the environment: Case of the Henchir El Yahoudia Site, Tunis, Tunisia. *Comptes Rendus Geoscience*, 338 (16): 1176-1183.
- Mato, Rram 1999. Environmental implications involving the establishment of sanitary landfills in five municipalities in Tanzania: the case of Tanga municipality. *Resources Conservation and Recycling*, 25 (1): 1-16.

- McCusker, L. B., Liebau, F. & Engelhardt, G. 2001. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts - (IUPAC recommendations 2001). *Pure and Applied Chemistry*, 73 (2): 381-394.
- Merriman, R. J. 2005. Clay minerals and sedimentary basin history. *European Journal of Mineralogy*, 17 (1): 7-20.
- Merriman, R.J. & Peacor, D.R. 1999. Very low-grade metapelites: mineralogy, microfabrics and measuring reaction progress. *In Low-Grade Metamorphism*. M. Fray & D. Robinson (eds). Blackwell Sciences: 10-60. Oxford.
- Mimides, T. & Perraki, T. 2000. Evaluation of the attenuating properties of selected Greek clays for toxic inorganic elements in landfill sites. *Science of the Total Environment*, 253 (1-3): 1-13.
- Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (MARM). 1994. *Métodos Oficiales de Análisis*, Tomo III. Madrid.
- Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (MARM). 2007. *Memoria Medio Ambiente en España*.
- Mohammadzadeh, H., Clark, I., Marschner, M. & St-Jean, G. 2005. Compound specific isotopic analysis (CSIA) of landfill leachate DOC components. *Chemical Geology*, 218 (1-2): 3-13.
- Mooney, R.W., Keenan, A. G. & Wood, L. A. 1952. Adsorption Of Water Vapor By Montmorillonite .2. Effect Of Exchangeable Ions And Lattice Swelling As Measured By X-Ray Diffraction. *Journal of the American Chemical Society*, 74 (6): 1371-1374.
- Moore, D. M. & Reynolds, R. C., Jr. 1997. *X - Ray Diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford University Press, 332.
- Mor, S., Ravindra, K., Dahiya, R. P. & Chandra, A. 2006. Leachate characterization and assessment of groundwater pollution near municipal solid waste landfill site. *Environmental Monitoring and Assessment*, 118 (1-3): 435-456.
- Morillas, P., Castello, R. & Vizcayno, C. 2009. Laboratory alteration of gypsiferous materials below a landfill. *Waste Management*, 29 (4): 1359-1369.
- Mostbauer, P. 2003. Criteria selection for landfills: do we need a limitation on inorganic total content? *Waste Management*, 23 (6): 547-554.
- Munro, I. R. P., MacQuarrie, K. T. B., Valsangkar, A. J. & Kan, K. T. 1997. Migration of landfill leachate into a shallow clayey till in southern New Brunswick: A field and modelling investigation. *Canadian Geotechnical Journal*, 34 (2): 204-219.
- Nanny, M. A. & Ratasuk, N. 2002. Characterization and comparison of hydrophobic neutral and hydrophobic acid dissolved organic carbon isolated from three municipal landfill leachates. *Water Research*, 36 (6): 1572-1584.
- Ohtsubo, M., Egashira, K. & Kashima, K. 1995. Depositional and post-depositional geochemistry, and its correlation with the geotechnical properties of marine clays in Ariake Bay, Japan. *Geotechnique*, 45 (3): 509-523.
- Owen, J. A. & Manning, D. A. C. 1997. Silica in landfill leachates: Implications for clay mineral stabilities. *Applied Geochemistry*, 12 (3): 267-280.
- Park, J. W. & Shin, H. C. 2001. Surface emission of landfill gas from solid waste landfill. *Atmospheric Environment*, 35 (20): 3445-3451.
- Parkhurst, D. L. & Appelo, C. A. J. 1999. *User's guide to PHREEQC (version 2)*. A computer program for speciation, batch reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report, 99.
- Pattinson, G. S., Sutton, B. G. & McGee, P. A. 2000. Leachate from a Waste Disposal Centre reduces the initiation of arbuscular mycorrhiza, and spread of hyphae in soil. *Plant and Soil*, 227 (1-2): 35-45.
- Peacor, D. R. 1992. Diagenesis and low-grade metamorphism of shales and slates. *In Minerals and Reactions at the Atomic Scale: Transmission Electron Microscopy*. P. R. Buseck (eds). Miner. Soc. Am. *Reviews in Mineralogy*, 27: 335-380.
- Pfeffer, J. T. & Khan, K. A. 1976. Microbial-production of methane from municipal refuse. *Biotechnology and Bioengineering*, 18 (9): 1179-1191.
- Pickering, W. F. 1983. Extraction of copper, lead, zinc or cadmium ions sorbed on calcium-carbonate. *Water Air and Soil Pollution*, 20 (3): 299-309.
- Pivato, A. & Raga, R. 2006. Tests for the evaluation of ammonium attenuation in MSW landfill leachate by adsorption into bentonite in a landfill liner. *Waste Management*, 26 (2): 123-132.

- Potter, H.A.B. & Yong, R.N. 1993. Waste disposal by landfill in Britain: problems, solutions and the way forward. *In Waste Disposal by Landfill*. R. W. Sarsby (eds). Balkema: 167-173. Rotterdam.
- Price, B. 1987. Cleaner solutions from rubbish tips. *New Science*, 114 (1566): 47.
- Primo, V. 2001. DRXWIN© vs 2.2.56, A Graphical and analytical tool for powder XRD Patterns.
- Qasim, S. R. & Chiang, W. 1994. Sanitary landfill leachate: generation, control and treatment. Technomic Publishing Company, 323. Lancaster, Pennsylvania.
- Quigley, R. M., Fernandez, F., Yanful, E.K., Helgason, T., Margaritis, A. & Whitby, J. L. 1987. Hydraulic conductivity of contaminated natural clay directly below a domestic landfill. *Canadian Geotechnical Journal*, 24 (3): 377-383.
- Quigley, R. M., Fernandez, F. & Rowe, R. K. 1988. Clayey barrier assessment for impoundment of domestic waste leachate (southern Ontario) including clay-leachate compatibility by hydraulic conductivity testing. *Canadian Geotechnical Journal*, 25 (3): 574-581.
- Rabl, A., Spadaro, J. V. & Zoughaib, A. 2008. Environmental impacts and costs of solid waste: a comparison of landfill and incineration. *Waste Management & Research*, 26 (2): 147-162.
- Ray, M. R., Roychoudhury, S., Mukherjee, G., Roy, S. & Lahiri, T. 2005. Respiratory and general health impairments of workers employed in a municipal solid waste disposal at an open landfill site in Delhi. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 208 (4): 255-262.
- Rencher, Alvin C. 2002. *Methods of Multivariate Analysis*. John Wiley & Sons, Inc.
- Renou, S., Givaudan, J. G., Poulain, S., Dirassouyan, F. & Moulin, P. 2008. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, 150 (3): 468-493.
- Rhoades, J. D. 1982. Cation exchange capacity. *In: Methods of Soil analysis*. American Society of Agronomy, Part 2. Agron. Monogr. 9. Madison.
- Ritzkowski, M., Heyer, K. U. & Stegmann, R. 2006. Fundamental processes and implications during in situ aeration of old landfills. *Waste Management*, 26 (4): 356-372.
- Rivas, P., Villar, M.V., Martín, P.L., Pérez del Villar, L., dela Cruz, B., Cózar, J.S., Dardaine, M. & Lajudie, A. (1993). Caracterización y validación industrial de materiales arcillosos como barrera de ingeniería, Technical Report. Enresa. 05/93:232.
- Roberts, A. A. & Shimaoka, T. 2008. Analytical study on the suitability of using bentonite coated gravel as a landfill liner material. *Waste Management*, 28 (12, Sp. Iss. SI): 2635-2644.
- Robinson, H.D. (1995). The technical aspects of controlled waste management. A review of the composition of leachates from domestic wastes in landfill sites. Ltd., London, UK, Waste Science and Research, Aspinwall & Company.
- Rodic, L. & Goossens, L. H. T. 1993. Long term performance of landfill technology, expert judgement. *In Proceedings Sardinia 93, Fourth International Landfill Symposium 11-15th October*. T. H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (eds). CISA, Environmental Sanitary Engineering Centre: 1193. Cagliari, Italy.
- Roebuck, P. 1981. On the theory and the application of MANOVA. *Biometrics*, 37 (3): 601-601.
- Rogel-Quesada, J.M., Legey, S., Martínez-Santamaría, J.M., Cuevas, J., Muñoz-Manero, E., Garrido-Sanchís, A., Avellanosa, P., Hervás, J., Sevilla, M.T. & Procopio, J.R. (2009). Proyecto de investigación y desarrollo sobre la evaluación del comportamiento de arcillas frente a lixiviados de vertederos urbanos. Subvenciones de I+D+I en el ámbito de la prevención de la contaminación. Balance 2004-2007, in: Centro de Publicaciones. Ministerio de Medio Ambiente (Ed.):53-62.
- Rollin, A., Mlynarek, J., Lafleur, J. & Zanescu, A. (1991). An investigation of a seven years old HDPE geomembrane used in a landfill. *In: Proc Sardinia 91, Third International Landfill Symposium*: 667-678. Cagliari, CISA.
- Rowe, R. Kerry, Quigley, Robert M. & Booker John, R. 1995. Clayey barrier systems for waste disposal facilities. Spon Press. Abingdon, Oxon.
- Rowe, R.K. 1994. Design options for hydraulic control of leachate diffusion. *In Landfilling on Waste: Barriers*. T. H. Christensen, R. Cossu & R. Stegmann (eds). E. and F.N.Spon: 101-113. London.
- Rowe, R.K., Quigley, R.M., Brachman, R.W.I. & Booker, J.R. 2004. *Barrier Systems for Waste Disposal Facilities*. Taylor & Francis, 587. London.

- Salem, Z., Hamouri, K., Djemaa, R. & Allia, K. 2008. Evaluation of landfill leachate pollution and treatment. *Desalination*, 220 (1-3): 108-114.
- Sanchez-Chardi, A. & Nadal, J. 2007. Bioaccumulation of metals and effects of landfill pollution in small mammals. Part I. The greater white-toothed shrew, *Crocidura russula*. *Chemosphere*, 68 (4): 703-711.
- Sanchez-Pastor, N., Gigler, A. M., Cruz, J. A., Park, S. H., Jordan, G. & Fernandez-Diaz, L. 2011. Growth of Calcium Carbonate in the Presence of Cr(VI). *Crystal Growth & Design*, 11 (7): 3081-3089.
- Sanz-Rubio, E., Sanchez-Moral, S., Canaveras, J. C., Calvo, J. P. & Rouchy, J. M. 2001. Calcitization of Mg-Ca carbonate and Ca sulphate deposits in a continental Tertiary basin (Calatayud Basin, NE Spain). *Sedimentary Geology*, 140 (1-2): 123-142.
- Sawhney, B. L. 1996. Sorption and desorption of organic contaminants by clays and soils. *In Organic Pollutants in the Environment*. B. L. Sawhney. 8: 45-68.
- Scheidegger, A. M. & Sparks, D. L. 1996. A critical assessment of sorption-desorption mechanisms at the soil mineral/water interface. *Soil Science*, 161 (12): 813-831.
- Schroder, G. D. & Hulse, M. 1979. Survey of rodent populations associated with an urban landfill *American Journal of Public Health*, 69 (7): 713-715.
- Schultz, L. G. 1964. Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. U.S. Geological Survey professional paper, 391-c: 1-31.
- Senior, E. 1990. *Microbiology of landfill sites*. CRC Press.
- Seoáñez, M. 2000. *Tratado de reciclado y recuperación de productos de los residuos*.
- Sharholly, M., Ahmad, K., Mahmood, G. & Trivedi, R. C. 2008. Municipal solid waste management in Indian cities - A review. *Waste Management*, 28 (2): 459-467.
- Shouliang, H., Beidou, X., Haichan, Y., H, Liansheng, Shilei, F. & Hongliang, L. 2008. Characteristics of dissolved organic matter (DOM) in leachate with different landfill ages. *Journal of Environmental Sciences-China*, 20 (4): 492-498.
- Singh, S. & Prasad, A. 2007. Effects of Chemicals on Compacted Clay Liner. *EJGE*, 12 (1-4): 1-15.
- Spagni, A., Lavagnolo, M. C., Scarpa, C., Vendrame, P., Rizzo, A. & Luccarini, L. 2007. Nitrogen removal optimization in a sequencing batch reactor treating sanitary landfill leachate. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 42 (6): 757-765.
- Sposito, G. 1984. *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford Univ. Press. New York.
- Sposito, G. 1989. *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press. New York.
- Srodon, J., Drits, V. A., McCarty, D. K., Hsieh, J. C. C. & Eberl, D. 2001. Quantitative x-ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations. *Clays and Clay Minerals*, 49 (6): 514-528.
- Statom, R. A., Thyne, G. D. & McCray, J. E. 2004. Temporal changes in leachate chemistry of a municipal solid waste landfill cell in Florida, USA. *Environmental Geology*, 45 (7): 982-991.
- Steeffel, C. I., DePaolo, D. J. & Lichtner, P. C. 2005. Reactive transport modeling: An essential tool and a new research approach for the Earth sciences. *Earth and Planetary Science Letters*, 240 (3-4): 539-558.
- Stegmann, R. & Ehrig, H. J. 1980. Operation and design of biological leachate treatment plants. *Water Tecnology*, 12: 919.
- Steiner, M. & Wiegel, U. 2008. *The Book of rubbish-A Guide to the Basics of Waste Management*. European Leonardo da Vinci Project. Berlin.
- Stixrude, L. & Peacor, D. R. 2002. First-principles study of illite-smectite and implications for clay mineral systems. *Nature*, 420 (6912): 165-168.
- Straub, W. A. & Lynch, D. R. 1982. Models of landfill leaching - moisture flow and inorganic strength. *Journal of the Environmental Engineering Division-Asce*, 108 (2): 231-250.
- SUFALNET4EU-PROJECT. (2005). "<http://www.sufalnet4.eu/>."
- Sumathi, V. R., Natesan, U. & Sarkar, C. 2008. GIS-based approach for optimized siting of municipal solid waste landfill. *Waste Management*, 28 (11): 2146-2160.
- Sumner, M. E. 2000. *Handbook of soil science*. CRC Press.
- Surmann, R., Pierson, P. & Cottour, F. (1995). Geomembrane liner performance and long term durability. *In: Proc. Sardinia 91, Third International Landfill Symposium*: 405-414. Cagliari, CISA

- Suter, G. W., Luxmoore, R. J. & Smith, E. D. 1993. Compacted soil barriers at abandoned landfill sites are likely to fail in the long-term. *Journal of Environmental Quality*, 22 (2): 217-226.
- SWANA 1997. Leachate generation, collection and treatment at municipal solid waste disposal facilities. Publication No. GR-D 0535, Solid waste association of North America, Silver Spring, Maryland.
- Swati, M., Rema, T. & Joseph, K. 2008. Hazardous organic compounds in urban municipal solid waste from a developing country. *Journal of Hazardous Materials*, 160 (1): 213-219.
- Szocs, T. & Pacheco, F. A. L. 2004. Dedolomitization induced by dissolution of CaSO₄ fertilizers in loess sediments of the Szigetvar area, SW Hungary. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 68 (11): A441-A441.
- Tanaka, M., Ikeguchi, T., Hanashima, M., Yamasaki, K. & Matsufuji, Y. (1983). Experimental studies of leachate and gas generation resulting from the use of wastes in land reclamation. *Reclamation 83 Papers*. I. S. Ltd. Tunbridge Wells, England. 353.
- Tang, Y. Z., Elzinga, E. J., Lee, Y. J. & Reeder, R. J. 2007. Coprecipitation of chromate with calcite: Batch experiments and X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 71 (6): 1480-1493.
- Tatsi, A. A. & Zouboulis, A. I. 2002. A field investigation of the quantity and quality of leachate from a municipal solid waste landfill in a Mediterranean climate (Thessaloniki, Greece). *Advances in Environmental Research*, 6 (3): 207-219.
- Taylor, R. & Allen, A. 2006. Waste disposal and landfill: information needs. *In Protecting Groundwater for Health: Managing the Quality of Drinking-water Sources*. O. Schmoll, G. Howard, J. Chilton & I. Chorus: 339-362. London.
- Techer, I., Lancelot, J., Clauer, N., Liotard, J. M. & Advocat, T. 2001. Alteration of a basaltic glass in an argillaceous medium: The Salagou dike of the Lodeve Permian Basin (France). Analogy with an underground nuclear waste repository. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 65 (7): 1071-1086.
- Tejero, I., Szanto, M., Fantelli, M. & Diaz, R. 1991. Caracterización y tratabilidad de los lixiviados de vertederos de residuos sólidos urbanos: caso del vertedero de Meruelo. *Retema : revista técnica del medio ambiente*, 25: 111-118.
- Thomas, G. W. 1982. Exchangeable cations. *In: Methods of Soil Analysis*. American Society of Agronomy, Part 2. Madison.
- Thornton, S. F., Lerner, D. N. & Tellam, J. H. 2001. Attenuation of landfill leachate by clay liner materials in laboratory columns: 2. Behaviour of inorganic contaminants. *Waste Management & Research*, 19 (1): 70-88.
- Trasar-Cepeda, C., Leiros, M. C., Seoane, S. & Gil-Sotres, F. 2000. Limitations of soil enzymes as indicators of soil pollution. *Soil Biology & Biochemistry*, 32 (13): 1867-1875.
- UAM, Universidad Autónoma de Madrid. 2005. Caracterización preliminar de arcillas para ensayos de interacción con lixiviados de residuos Informe temático
- UAM, Universidad Autónoma de Madrid. 2010. La difusión de contaminantes en las barreras de vertederos urbanos y su evolución en el tiempo. Informe 2010.
- UNE 22-161-92. Standard method for mineralogical quantification of clay samples containing sepiolite. 1992.
- UNE 22-164-94. Standard method for BET specific surface determination in sepiolite-based materials. 1994.
- University of Wisconsin-Madison. (2010). "Physical Principles of Soil and Water Management ", from <http://liveweb.archive.org/http://www.soils.wisc.edu/~ss322/lectures/>.
- Unnisa, S. A., Sankar, A. S. & Mukkanti, K. 2008. Landfill Impact on Groundwater. *In Proceedings of the 8th Wseas International Conference on Electric Power Systems, High Voltages, Electric Machines*. S. C. Misra, R. Revetria, L. M. Sztandera, M. Iliescu, A. Zaharim & H. Parsiani: 269-272.
- Urban Development Sector, Unit 1999. What a Waste: Solid Waste Management in Asia. East Asia and Pacific Region.
- Vadillo, I., Carrasco, F., Andreo, B., de Torres, A. G. & Bosch, C. 1999. Chemical composition of landfill leachate in a karst area with a Mediterranean climate (Marbella, southern Spain). *Environmental Geology*, 37 (4): 326-332.

- Vainshtein, M. B., Tokarev, V. G., Shakola, V. A., Lein, A. Y. & Ivanov, M. V. 1985. Geochemical activity of the sulfate-reduction bacteria in sediments of the Western part of the Black-Sea. *Geokhimiya*(7): 1032-1044.
- van Breukelen, B. M., Griffioen, J., Roling, W. F. M. & van Verseveld, H. W. 2004. Reactive transport modelling of biogeochemical processes and carbon isotope geochemistry inside a landfill leachate plume. *Journal of Contaminant Hydrology*, 70 (3-4): 249-269.
- van Olphen, H. 1977. An introduction to clay colloid chemistry. Wiley Chichester.
- vandeGraaf, A. A., deBruijn, P., Robertson, L. A., Jetten, M. S. M. & Kuenen, J. G. 1997. Metabolic pathway of anaerobic ammonium oxidation on the basis of N-15 studies in a fluidized bed reactor. *Microbiology-Uk*, 143: 2415-2421.
- Verburg, K. & Baveye, P. 1994. Hysteresis in the binary exchange of cations on 2/1 clay-minerals - A critical-review *Clays and Clay Minerals*, 42 (2): 207-220.
- Villar, M.V. & Rivas Rivas, P. 1994. Hydraulic properties of montmorillonite-quartz and Saponite-quartz mixtures. *Applied Clay Science*, 9: 1-9.
- Wang, K. J. & Xing, B. S. 2005. Structural and sorption characteristics of adsorbed humic acid on clay minerals. *Journal of Environmental Quality*, 34 (1): 342-349.
- Warith, M. A. & Yong, R. N. 1991. Landfill leachate attenuation by clay soil. *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, 8 (2): 127-141.
- Washington State University. (2004). "Soil properties and nutrition information." from <http://soils.tfrec.wsu.edu/webnutritiongood/index.htm>.
- WCED, United Nations World Commission on Environment and Development. 1987. *Our Common Future* (Brundtland Report). Oxford University Press. Oxford.
- Whitaker, F. F. & Xiao, Y. T. 2010. Reactive transport modeling of early burial dolomitization of carbonate platforms by geothermal convection. *Aapg Bulletin*, 94 (6): 889-917.
- White-Hunt, K. 1980. Domestic refuse - a brief history. *Solid Wastes*, 609.
- WHO, World Health Organization. Regional Office for Europe. 1995. *Landfill*.
- WHO, World Health Organization. Regional Office for Europe. 2007. *Population health and waste management: scientific data and policy options*.
- Wieland, E. & Stumm, W. 1992. Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous-solutions at 25 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56 (9): 3339-3355.
- Williams, G.M. (1999). Natural Attenuation of Contaminants in a Lacustrine Sand Aquifer at Villa Farm, UK. In: *Proc. Sardinia 99, Seventh International Landfill Symposium*: 229-236. Cagliari, CISA
- Williams, P. T. 2005. *Waste Treatment and Disposal*. John Wiley & Sons.
- Wu, G. X. & Li, L. Y. 1998. Modeling of heavy metal migration in sand/bentonite and the leachate pH effect. *Journal of Contaminant Hydrology*, 33 (3-4): 313-336.
- Xie, H. J., Chen, Y. M., Zhan, L. T., Chen, R. P., Tang, X. W., Chen, R. H. & Ke, H. 2009. Investigation of migration of pollutant at the base of Suzhou Qizishan landfill without a liner system. *Journal of Zhejiang University-Science A*, 10 (3): 439-449.
- Yanful, E.K, Quigley, R.M. & Nesbitt, H.W. 1988. Heavy metal migration at a landfill site, Sarnia, Ontario, Canada—2: metal partitioning and geotechnical implications. *Applied Geochemistry*, 3: 623-629.
- Yariv, S. & Cross, H. 1979. *Geochemistry of Colloidal Systems for Earth Scientists*. Springer. Berlin.
- Yong, R. N., Tan, B. K., Bentley, S. P. & Thomas, H. R. 1999. Competency assessment of two clay soils from South Wales for landfill liner contaminant attenuation. *Quarterly Journal of Engineering Geology*, 32: 261-270.
- Zairi, M., Ferchichi, M., Ismail, A., Jenayeh, M. & Hammami, H. 2004. Rehabilitation of El Yahoudia dumping site, Tunisia. *Waste Management*, 24 (10): 1023-1034.
- Zhang, J., Huang, W. W. & Wang, Q. 1990. Concentration and partitioning of particulate trace-metals in the Changjiang (Yangtze-river). *Water Air and Soil Pollution*, 52 (1-2): 57-70.
- Zhang, W. J. & Qiu, Q. W. 2010. Analysis on contaminant migration through vertical barrier walls in a landfill in China. *Environmental Earth Sciences*, 61 (4): 847-852.

LEGISLATION

- Borrador de Anteproyecto de Ley de Residuos y Suelos Contaminados, de 10 de junio de 2010 (http://www.mma.es/secciones/participacion_publica/calidad_contaminacion/pdf/borrador_anteproyecto_residuos_10junio.pdf). Spanish legislation.
- Council Decision 1991/156/EEC of 18 March 1991 amending Directive 1975/442/EEC on waste (repealed). O.J.L. 114. European Union legislation.
- Council Decision 1996/61/EC of 24 September 1996 concerning integrated pollution prevention and control (repealed). European Union legislation.
- Council Decision 1997/129, of 28 January 1997, establishing the identification system for packaging materials pursuant to European Parliament and Council Directive 94/62/EC on packaging and packaging waste. DOCE 50/L, of 20-02-97. European Union legislation.
- Council Decision 1997/138, of 3 February 1997, establishing the formats relating to the database system in accordance with the European Parliament and Council Directive 94/62/EC on packaging and packaging waste. DOCE 52/L, of 22-02-97. European Union legislation.
- Council Decision 1999/42/EC, of 22 December 1998, confirming the measures notified by Austria pursuant to Article 6(6) of Directive 94/62/EC of the European Parliament and of the Council on packaging and packaging waste. DOCE 14/L, of 19-01-1999. European Union legislation.
- Council Decision 1999/177/EC, of 8 February 1999, establishing the conditions for a derogation for plastic crates and plastic pallets in relation to the heavy metal concentration levels established in Directive 94/62/EC of the European Parliament and of the Council on packaging and packaging waste. DOCE 56/L, of 04-03-99. European Union legislation.
- Council Decision 2001/171/EC, of 19 February 2001, establishing the conditions for a derogation for glass packaging in relation to the heavy metal concentration levels established in Directive 94/62/EC. DOCE 62/L, of 02-03-01. European Union legislation.
- Council Decision 2003/33/EC, 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 on the landfill of waste. O.J.L. 11. European Union legislation.
- Council Directive 1975/442/EEC of 15 July 1975 on waste (repealed). O.J.L. 194. European Union legislation.
- Council Directive 1994/62/EC, of 20 December 1994 on packaging and packaging waste. O.J.L. 365. European Union legislation.
- Council Directive 1999/31/EC, of 26 April 1999 on the landfill of waste. O.J.L. 005. European Union legislation.
- Council Directive 2006/12/EC, of 5 April 2006 on waste (repealed). O.J.L. 114. European Union legislation.
- Council Directive 2008/1/EC, of 15 January 2008 concerning integrated pollution prevention and control. O.J.L. 24. European Union legislation.
- Council Directive 2008/98/EC, of 19 November 2008 on waste and repealing certain directives. O.J.L. 312. European Union legislation.
- Decreto 9/1995, de 9 de febrero, por el que se aprueban las líneas básicas del sistema de gestión e infraestructuras de tratamiento de los residuos sólidos urbanos (BOCM 59, de 10-03-95). Madrid regional legislation.
- Decreto 70/1997, de 12 de junio, Plan Autonómico de Gestión de los Residuos Sólidos Urbanos. 1997-2005 (BOCM 154, de 01-07-97). Madrid regional legislation.
- International treaty. Geneva Convention **concerning Waste** (1957).
- International treaty. European **Soil Charter** (Strasbourg, 1972).
- International treaty. Montreal Protocol on **Substances that Deplete the Ozone** (1987).
- International treaty. Río de Janeiro Convention on **Biological Diversity** (1992).
- International treaty. Kyoto Protocol on **climate change**. (1997).
- Ley 42/1975, de 19 noviembre, sobre residuos y desechos sólidos y urbanos (sustituida) (BOE 280, de 21-11-1975). Spanish legislation.
- Ley 11/1997, de 24 abril, de Envases y Residuos de Envases. BOE 99, de 25-4-1997. Spanish legislation.
- Ley 10/1998, de 21 abril, de residuos (1998). BOE-96. Spanish legislation.

- Ley 50/1998, de 30 diciembre, de Medidas Fiscales, Administrativas y de Orden Social (modifica parcialmente la Ley 11/1997 de Envases y Residuos de Envases). BOE de 31-12-1998. [Spanish legislation](#).
- Ley 16/2002 (2002), de 1 julio, de prevención y control integrados de la contaminación. BOE-157. [Spanish legislation](#).
- Orden de 27 de abril de 1998 por la que se establecen las cantidades individualizadas a cobrar en concepto de depósito y el símbolo identificativo de los envases que se pongan en el mercado a través del sistema de depósito, devolución y retorno regulado en la ley 11/1997, de 24 de abril, de Envases y Residuos de Envases. BOE 104, de 1-5-1998. Corrección de errores: BOE 120, de 20-5-98. [Spanish legislation](#).
- Orden de 22 de junio de 2001, por la que se establecen las condiciones para la no aplicación a los envases de vidrio de los niveles de concentración de metales pesados establecidos en el artículo 13 de la Ley 11/1997, de 24 de abril, de envases y residuos de envases. BOE de 19-06-01. [Spanish legislation](#).
- Orden 2770/2006, de 11 de agosto, de la Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, por la que se procede al establecimiento de niveles genéricos de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos contaminados de la Comunidad de Madrid. [Madrid regional legislation](#).
- Proyecto de decreto, 2012, por el que se aprueba el Reglamento de Suelos Contaminados, Comunidad de Andalucía. [Andalucía regional legislation](#).
- Real Decreto 1163/1986, de 13 de junio por el que se modifica la Ley 42/1975, de 19 de noviembre, sobre residuos y desechos sólidos y urbanos (sustituido) (BOE 149, de 23-6-1986). [Spanish legislation](#).
- Real Decreto 782/1998, de 30 de abril por el que se aprueba el Reglamento para el desarrollo y ejecución de la ley 11/1997, de 24 de abril, de envases y residuos de envases. BOE 104, de 01-05-98. [Spanish legislation](#).
- Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero (BOE 25, de 29-01-2002). [Spanish legislation](#).
- Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados (BOE 15, de 18-1-2005). [Spanish legislation](#).
- Resolución de 13 de enero de 2000, de la Secretaría general de Medio Ambiente, por la que se dispone la publicación del Acuerdo de Consejo de Ministros, de 7 de Enero de 2000, por el que se aprueba el Plan Nacional de Residuos Urbanos. BOE 28, de 02-02-00. [Spanish legislation](#).
- Resolución de 3 de septiembre de 2003, de la Dirección General de Trabajo, por la que se dispone la inscripción en el registro y publicación del Convenio Colectivo de Recuperación, Transformación y Venta de Residuos y Desperdicios Sólidos. Documento pdf. BOE 228, de 23-09-03. [Spanish legislation](#).
- SEGUNDO PLAN NACIONAL INTEGRADO DE RESIDUOS, 2007–2015. [Spanish legislation](#).

OTHERS

- Maps:** from IGME (Instituto Geológico y Minero de España/Geological and Mining Institute of Spain).
- Orthophotos:** from SIGPAC (Sistema de Información Geográfica de Parcelas Agrícolas/Geographic Information System of Farming Lands). Ministerio Español de Medio Ambiente, Marino y Rural.

APPENDICES

APPENDIX I. SPANISH LEGISLATION

- Ley 11/1997, de 24 de abril, de Envases y Residuos de Envases. BOE 99, de 25-4-1997.

- Orden de 27 de abril de 1998 por la que se establecen las cantidades individualizadas a cobrar en concepto de depósito y el símbolo identificativo de los envases que se pongan en el mercado a través del sistema de depósito, devolución y retorno regulado en la ley 11/1997, de 24 de abril, de Envases y Residuos de Envases. BOE 104, de 1-5-1998. Corrección de errores: BOE 120, de 20-5-98.

- Real Decreto 782/1998, de 30 de Abril por el que se aprueba el Reglamento para el desarrollo y ejecución de la ley 11/1997, de 24 de abril, de Envases y Residuos de Envases. BOE 104, de 01-05-98.

- Resolución de 30 de septiembre de 1998, de la Dirección General de Tributos, relativa a la aplicación del Impuesto sobre el Valor Añadido a determinadas operaciones efectuadas en el marco de los sistemas integrados de gestión de envases usados y residuos de envases, regulados en la Ley 11/1997, de 24 de abril, de Envases y Residuos de Envases, por las entidades de gestión de los referidos sistemas y por otros agentes económicos. BOE 257, de 27-10-1998.

- Ley 50/1998, de 30 de diciembre, de Medidas Fiscales, Administrativas y de Orden Social (modifica parcialmente la Ley 11/1997 de Envases y Residuos de Envases). BOE de 31-12-1998

- Resolución de 13 de enero de 2000, de la Secretaría general de Medio Ambiente, por la que se dispone la publicación del Acuerdo de Consejo de Ministros, de 7 de Enero de 2000, por el que se aprueba el Plan Nacional de Residuos Urbanos. BOE 28, de 02-02-00.

- Orden de 22 de junio de 2001, por la que se establecen las condiciones para la no aplicación a los envases de vidrio de los niveles de concentración de metales pesados establecidos en el artículo 13 de la Ley 11/1997, de 24 de abril, de Envases y Residuos de Envases. BOE de 19-06-01.

- Resolución de 3 de septiembre de 2003, de la Dirección General de Trabajo, por la que se dispone la inscripción en el registro y publicación del Convenio Colectivo de Recuperación,

Transformación y Venta de Residuos y Desperdicios Sólidos. Documento pdf. BOE 228, de 23-09-03.

- Ley 10/1998 de 21 de abril, de Residuos. BOE 96, de 22-04-1998. Es la transposición de la Directiva General de Residuos (91/156/CEE).

- Segundo Plan Nacional Integrado de Residuos, 2007–2015. Promueve un tratamiento y gestión de residuos apropiados, disminuyendo su generación (28 240 470 t de RSU en 2007, INE) y pretende que las administraciones públicas, consumidores y comerciantes asuman su responsabilidad. Su antecesor, el I Plan Nacional Integrado de Residuos Urbanos 2000-2006, surgió para trasponer la (Council Directive, 2008/98/EC) y desarrollar así la (Ley10/1998). Dicho plan, recogía una serie de objetivos para el 2006 como son la reducción del 6% de la generación de residuos, la recogida selectiva en todos los municipios de más de 1000 habitantes, la valorización de al menos el 50% de la materia orgánica por compostaje o la clausura de los vertederos incontrolados. Fueron objetivos muy ambiciosos, teniendo en cuenta que los residuos aumentaron un 29% de 1998 a 2008 y, consecuentemente, la cantidad que fue tratada en vertederos (de 13 000 000 t a 16 000 000 t, más del 50% de los RSU) (Ministerio de Agricultura, 2009).

APPENDIX II. EUROPEAN LEGISLATION

- Directiva 1991/156/CEE del Consejo, de 18 de marzo de 1991, por la que se Modifica la Directiva 75/442/CEE Relativa a los Residuos. DOCE 78/L, de 26-03-91.
- Directiva 1994/62/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de Diciembre de 1994, relativa a los envases y residuos de envases. DOCE 365, de 31-12-94.
- Decisión 1997/129 de la Comisión, de 28 de Enero de 1997, por la que se establece el sistema de identificación de materiales de envases, de conformidad con la Directiva 94/62/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, relativa a los envases y residuos de envases. DOCE 50/L, de 20-02-97.
- Decisión 1997/138 de la Comisión, de 3 de Febrero de 1997, por la que se establecen los modelos relativos al sistema de bases de datos, de conformidad con la Directiva 94/62/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, relativa a los envases y residuos de envases. DOCE 52/L, de 22-02-97.
- Decisión 1999/42/CE de la Comisión, de 22 de Diciembre de 1998, por la que se confirman medidas notificadas por Austria con arreglo al apartado 6 del artículo 6 de la Directiva 94/62/CE del Parlamento Europeo y del Consejo relativa a los envases y residuos de envases. DOCE 14/L, de 19-01-1999.
- Decisión 1999/177/CE de la Comisión, de 8 de Febrero de 1999, por la que se establecen las condiciones para la no aplicación a las cajas de plástico y a las paletas de plástico de los niveles de concentración de metales pesados fijados en la Directiva 94/62/CE relativa a los envases y residuos de envases. DOCE 56/L, de 04-03-99.
- Directiva 1999/31/CE del Consejo, de 26 de abril de 1999, relativa al vertido de residuos. DOCE L 182/1, de 16-07-1999.
- Decisión 2001/171/CE de la Comisión, de 19 de Febrero de 2001, por la que se establecen las condiciones para la no aplicación a los envases de vidrio de los niveles de concentración de metales pesados establecidos en la Directiva 94/62/CE relativa a los envases y residuos de envases. DOCE 62/L, de 02-03-01.

APPENDIX II. EUROPEAN LEGISLATION

- Decisión 2003/33/CE del Consejo, de 19 de diciembre de 2002, por la que se establecen los criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos con arreglo al artículo 16 y al anexo II de la Directiva 1999/31/CE. DOCE L 11/27, de 16-01-2003. Esta Decisión (CouncilDecision2003), desarrollo de la Directiva (CouncilDirective1999), clasifica los vertederos de RSU dentro de los vertederos de residuos no peligrosos en la categoría B3 (vertederos para mezclas de residuos no peligrosos orgánicos biodegradables e inorgánicos).

APPENDIX III. DESCRIPTION OF LANDFILLS SAMPLES







<u>CONTENTS</u>	<u>Page</u>
III.1. Z4V1 landfill description.....	A-7
Table III.1.1. Descriptions of samples from Z4V1S1	A-7
Table III.1.2. Descriptions of samples from Z4V1S2	A-9
Table III.1.3. Descriptions of samples from Z4V1S3	A-11
III.2. Z6V1 landfill description.	A-13
Table III.2.1. Descriptions of samples from Z6V1S1	A-13
Table III.2.2. Descriptions of samples from Z6V1S2	A-15
III.3. Z6V2 landfill description.	A-17
Table III.3.1. Descriptions of samples from Z6V2S1	A-17
Table III.3.2. Descriptions of samples from Z6V2S2	A-19
III.4. Z1V1 landfill description.	A-21
Table III.4.1. Descriptions of samples from Z1V1S1	A-21
Table III.4.2. Descriptions of samples from Z1V1S2	A-24
III.5. Z5V1 landfill description.	A-27
Table III.5.1. Descriptions of samples from Z5V1S1	A-27
Table III.5.2. Descriptions of samples from Z5V1S2	A-28
Table III.5.3. Descriptions of samples from Z5V1S3	A-29

APPENDIX III. DESCRIPTION OF LANDFILLS SAMPLES

III.1. Z4V1 landfill description.

Table III.1.1. Descriptions of samples from Z4V1S1



SAMPLES	M	Average depth and comments
	M01	0.01 m. Escasa consistencia. Arcillo-arenosa. Olor intenso a residuos.
	M02	0.04 m. Similar a la anterior
	M03	0.06 m. Similar a la anterior
	M04	0.09 m. Similar a la anterior
	M05	0.13 m. Algo más arenosa. Escasa consistencia. Manchas moradas-negruczas
	M06	0.18 m. Sección de forma irregular. Arcillo-arenosa. Manchas negruzcas extensas. Presencia de elementos gruesos

Salto en profundidad en la toma de las siguientes muestras

APPENDIX III. DESCRIPTION OF LANDFILLS SAMPLES



M07 0.65 m. Parcialmente fragmentada. Arcillosa. Presencia de manchas grises. Presencia de elementos gruesos



M08 1.15 m. Sección de forma irregular. Homogénea, algo más arenosa que la anterior



M09 1.55 m. Arcillosa, compacta y homogénea. Algunas manchas grises.



M10 2.25 m. Arcillosa. Homogénea. Mayor abundancia de manchas grises.

Table III.1.2. Descriptions of samples from Z4V1S2



SAMPLES	M	Average depth and comments
	M01	0.01 m. Color gris-rojizo. Arcilloso. Compacto. Olor moderado a residuos.
	M02	0.04 m. Similar a la anterior
	M03	0.06 m. Similar a la anterior
	M04	0.09 m. Similar a la anterior, más arenosa.
	M05	0.13 m. Areno-arcillosa, con extensas manchas grisáceas y rojizas.
	M06	0.17 m. Muestra fragmentada, irregular, similar a la anterior
	M07	0.19 m. Presencia escasa de manchas negras. Presencia de elementos gruesos (fragmentos de ladrillo)

Salto en profundidad en la toma de las siguientes muestras



M08 0.75 m. Sección incompleta (8 cm) y de forma irregular en contacto con Salto en la toma de muestras. Presencia de material rojizo. Escasos elementos gruesos alterados



M09 1.35 m. Compacto. Homogéneo y arcilloso. Presencia de material rojizo









M10 2.25 m. Presencia escasa de elementos gruesos. Homogénea, arenosa; escasa consistencia



M11 4.15 m. Homogénea; más compacta que la anterior; areno-arcillosa

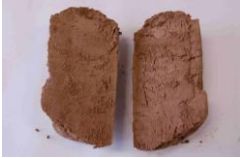
Table III.1.3. Descriptions of samples from Z4V1S3



SAMPLES	M	Average depth and comments
	M01	0.01 m. Fragmentado. Arcilloso. Color variegado (gris-rojizo). Olor ligero a residuos.
	M02	0.04 m. Compacto y arcilloso. Presencia de manchas grises.
	M03	0.06 m. Similar a la anterior
	M04	0.09 m. Similar a la anterior
	M05	0.13 m. Similar a la anterior, con escasas manchas grises
	M06	0.18 m. Similar a la anterior

Salto en profundidad en la toma de las siguientes muestras

APPENDIX III. DESCRIPTION OF LANDFILLS SAMPLES



M07 0.63 m. Areno-arcillosa. Homogénea, de forma irregular.



M08 1.45 m. Arcillosa. Compacta. Presencia de manchas grises.




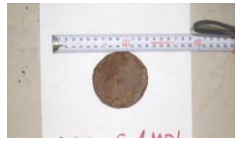

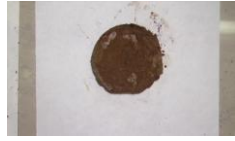



M09 2.55 m. Arcillosa, más seca que las anteriores.

III.2. Z6V1 landfill description.

Table III.2.1. Descriptions of samples from Z6V1S1



SAMPLES	M	Average depth and comments
	M01	0.01 m. Escasa consistencia. Presencia de residuos sin alterar. Olor intenso a residuos. De 41,600 a 41,560 m, capa constituida fundamentalmente por basura. Muestra para lámina delgada
	M02	0.04 m. Abundancia de manchas negras. Olor moderado a residuos. Arcilloso y compacto
	M03	0.06 m. Similar a la anterior
	M04	0.09 m. Similar a la anterior
	M05	0.11 m. Homogéneo. Escasa consistencia
	M06	0.16 m. Compacto. Predominio de tonos rojos con manchas grises
	M07	0.25 m. Similar a la anterior

APPENDIX III. DESCRIPTION OF LANDFILLS SAMPLES



M08 0.35 m. Sección divida en dos mitades transversales. Manchas grisáceas. Presencia de material oscuro en la zona superior.



M09 0.42 m. Resto de 4 cm en contacto con parafinado. Muy compacto. Arcilloso

Salto en profundidad en la toma de las siguientes muestras



M10 0.95 m. Compacto, homogéneo y arcilloso.



M11 1.69 m. Similar a la anterior



M12 2.48 m. Homogéneo y arcilloso. Consistencia algo más débil



M13 3.55 m. Compacto, homogéneo y arcilloso. Manchas grises



M14 4.89 m. Compacto, homogéneo y arcilloso.

Table III.2.2. Descriptions of samples from Z6V1S2



SAMPLES	M	Average depth and comments
	M01	0.01 m. Material negruzco mayoritario. Escasa consistencia. Presencia de concentraciones blancuecinas. Olor moderado a residuos.
	M02	0.04 m. Abundancia de manchas negras y elementos gruesos. Olor moderado a residuos. Arcilloso
	M03	0.06 m. Menor presencia de manchas negras. Olor moderado a residuos. Arcilloso
	M04	0.09 m. Similar a la anterior, con menor presencia de manchas negras.
	M05	0.13 m. Similar a la anterior, sin manchas negras apreciables.
	M06	0.18 m. Muestra irregular, con predominio de material negruzco en la zona inferior de la muestra. Menor consistencia que las anteriores
	M07	0.23 m. Compacto. Arcilloso. Presencia muy escasa de manchas negras.

APPENDIX III. DESCRIPTION OF LANDFILLS SAMPLES



M08 0.68 m. Sección fragmentada (15 cm aproximados) y de forma irregular en contacto con Salto en la toma de muestras. Arcilloso.



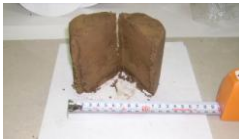
M09 1.15 m. Compacto y arcilloso



M10 2.32 m. Más arenoso que la anterior. Escasa consistencia



M11 2.95 m. Similar a la anterior




M12 3.49 m. Similar a la anterior

III.3. Z6V2 landfill description.

Table III.3.1. Descriptions of samples from Z6V2S1



SAMPLES	M	Average depth and comments
	M01	0.01 m. Escasa consistencia. Presencia de residuos sin alterar. Olor moderado a residuos.
	M02	0.04 m. Abundancia de manchas negras. Olor moderado a residuos. Arcilloso
	M03	0.06 m. Similar a la anterior
	M04	0.09 m. Similar a la anterior
	M05	0.13 m. Similar a la anterior
	M06	0.18 m. Similar a la anterior
	M07	0.25 m. Presencia escasa de manchas negras. Presencia de elementos gruesos
	M08	0.34 m. Sección incompleta (8 cm) y de forma irregular en contacto con Salto en la toma de muestras. Presencia de material rojizo.

APPENDIX III. DESCRIPTION OF LANDFILLS SAMPLES

Salto en profundidad en la toma de las siguientes muestras



M09 1.00 m. Presencia de material rojizo



M10 1.60 m. Presencia escasa de elementos gruesos. Homogénea, arenosa, escasa consistencia



M11 2.20 m. Similar a la anterior











M12 3.30 m. Constituido en gran parte por gruesos (¿escombros?). Muy compacto



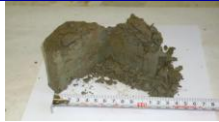
M13 4.70 m. Compacto, homogéneo y arcilloso

Table III.3.2. Descriptions of samples from Z6V2S2



SAMPLES	M	Average depth and comments
	M01	0.01 m. Color variegado (gris-rojizo). Aspecto irregular: zonas grises arenosas y rojizas arcillosas. No apreciables residuos.
	M02	0.04 m. Presencia de manchas negras, en disposición horizontal. Material areno-arcilloso
	M03	0.06 m. Similar al anterior, con menos manchas negras.
	M04	0.09 m. Más arcilloso y homogéneo. No apreciables manchas negras.
	M05	0.13 m. Color variegado gris-rojizo. Arcilloso
	M06	0.18 m. Similar al anterior
	M07	0.25 m. Similar al anterior
	M08	0.35 m. Similar al anterior

APPENDIX III. DESCRIPTION OF LANDFILLS SAMPLES



M09 0.44 m. Similar al anterior, consistencia más débil

Salto en profundidad en la toma de las siguientes muestras



M10 1.05 m. Material arcilloso, homogéneo



M11 1.65 m. Más arenoso que el anterior, presencia de capas arcillosas



M12 2.30 m. Arenoso, con capa arcillosa rojiza en la zona inferior de la sección



M13 3.47 m. Homogéneo. Arenoso


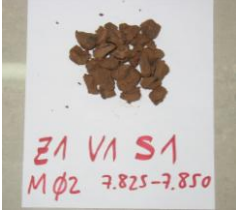
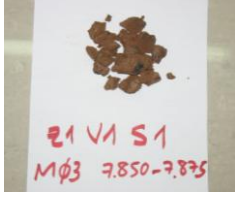




M14 4.70 m. Muy arenoso. Homogéneo y de escasa consistencia

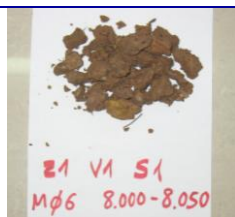
III.4. Z1V1 landfill description.

Table III.4.1. Descriptions of samples from Z1V1S1



SAMPLES	M	Average depth and comments
	M01	0.01 m. Arcillosa. Presencia escasa de manchas negruzcas. Presencia de restos vegetales. Olor moderado
	M02	0.04 m. Arcillosa. Presencia escasa de manchas negruzcas. Presencia de restos vegetales. Olor moderado
	M03	0.06 m. Arcillosa. Presencia frecuente de manchas negruzcas. Restos vegetales. Olor moderado
	M04	0.09 m. Arcillosa. Escasas manchas negruzcas, poco contrastadas. Restos vegetales. Olor moderado
	M05	0.13 m. Arcillosa. Escasos restos vegetales. Olor moderado

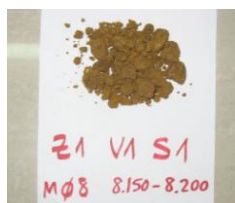
APPENDIX III. DESCRIPTION OF LANDFILLS SAMPLES



M06 0.23 m. Arcillo-arenosa. Escasas manchas negruzcas. Restos vegetales. Olor moderado. Presencia de gravillas de arenisca, amarillentas, alteradas



M07 0.30 m. Arcillo-arenosa. Escasas manchas negruzcas. Olor moderado. Presencia de gravillas de arenisca, alteradas



M08 0.38 m. Areno-arcillosa. Presencia de manchas grises y rojizas. Frecuentes gravillas alteradas, arenizadas



M09 0.50 m. Areno-arcillosa. Presencia de manchas negruzcas, grises y rojizas. Frecuentes gravillas alteradas, arenizadas



M10 1.10 m. Arcillo-arenosa. Presencia de manchas grises y rojizas. Presencia de gravillas de arenisca, alteradas.



M11 1.25 m. Arcillo-arenosa. Presencia abundante de manchas negruzcas, grises y rojizas. Presencia de gravillas de arenisca, alteradas.



M12 1.35 m. Arcillo-arenosa. Presencia abundante de manchas negruzcas, grises y rojizas. Presencia de gravillas de arenisca, alteradas.



M13 1.65 m. Arcillosa. Presencia abundante de manchas grises y rojizas. Restos de raíces.



M14 2.05 m. Arcillosa. Presencia abundante de manchas grises y rojizas.

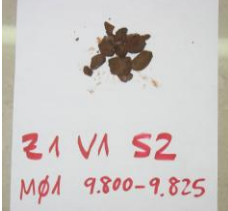






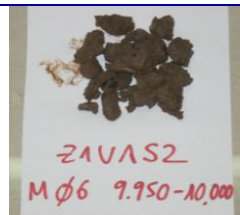
M15 2.35 m. Arcillosa. Presencia abundante de manchas grises y rojizas.

APPENDIX III. DESCRIPTION OF LANDFILLS SAMPLES

Table III.4.2. Descriptions of samples from Z1V1S2



SAMPLES	M	Average depth and comments
	M01	0.01 m. Arcillosa. Presencia frecuente de manchas negruzcas. Presencia de restos vegetales. Olor moderado
	M02	0.04 m. Arcillosa. Presencia escasa de manchas negruzcas. Presencia de restos vegetales. Olor moderado
	M03	0.06 m. Arcillosa. Presencia escasa de manchas negruzcas. Presencia de restos vegetales. Olor moderado
	M04	0.09 m. Arcillo-arenosa. Presencia escasa de manchas negruzcas, poco contrastadas. Olor moderado
	M05	0.13 m. Arcillosa. Presencia escasa de manchas negruzcas. Presencia de restos vegetales. Olor moderado



M06 0.18 m. Arcillosa. Presencia frecuente de manchas negruzcas.
Olor moderado

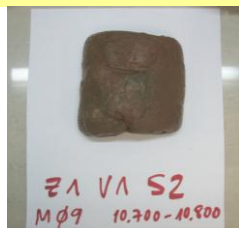


M07 0.25 m. Arcillosa. Presencia frecuente de manchas negruzcas.
Olor moderado



M08 0.33 m. Arcillosa. Presencia escasa de manchas negruzcas.
Presencia de restos vegetales. Olor ligero

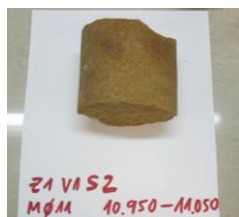
Salto en profundidad en la toma de las siguientes muestras



M09 0.95 m. Arcillosa. Presencia escasa de manchas negruzcas.



M10 1.07 m. Arcillosa. Presencia de gravillas de areniscas, gris-amarillentas, muy alteradas, en la parte inferior de la muestra

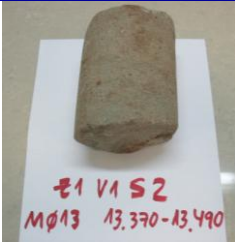


M11 1.20 m. Arenisca compacta, poco alterada, ocre-parduzca, muy dura



M12 2.52 m. Arenisca compacta, grisácea, poco alterada, muy dura; presencia de manchas negruzcas

APPENDIX III. DESCRIPTION OF LANDFILLS SAMPLES



M13 3.63 m. Arenisca compacta, grisácea, poco alterada, muy dura.
Presencia de manchas rojizas.

III.5. Z5V1 landfill description.

Table III.5.1. Descriptions of samples from Z5V1S1



SAMPLES	M	Average depth and comments
	M01	0.03 m. Olor fuerte a residuos de industria. Al cortar huele más a residuos domésticos. Capa externa color marrón pero dentro tiene color negro. Se deshace en trozos grandes y pequeños.
	M02	0.08 m. Igual que la muestra 01, pero con menos humedad
	M03	0.12 m. No tiene de color negro el interior. Presenta una zona con un color verde blanquecino. Es más seca.
	M04	0.17 m. Al partirla tiene un bandeo de tono claro-oscuro-claro-oscuro. Fuerte olor a amoníaco
Salto en profundidad en la toma de las siguientes muestras		
	M05	0.85 m. Muestra arenosa. Color uniforme de tonalidad verdosa.






APPENDIX III. DESCRIPTION OF LANDFILLS SAMPLES

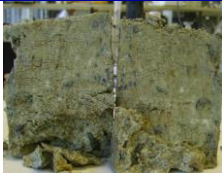


M06 1.75 m. Muestra arenosa. Color uniforme de tonalidad marrón.

Table III.5.2. Descriptions of samples from Z5V1S2



SAMPLES	M	Average depth and comments
	M01	0.02 m. La parte más profunda es más clara. Posee una cáscara marrón oscuro. Fuerte olor.
	M02	0.05 m. Similar a la anterior, pero color más claro en el interior y la cáscara más oscura.
	M03	0.08 m. Similar a la muestra 02
	M04	0.12 m. Similar a la muestra anterior.
	M05	0.20 m. Corteza más clara. Se observan alternancias de zonas oscuras, claras y más amarillentas en el interior de la muestra. En general, predominio del color grisáceo.



M06 0.30 m. Muy similar a la muestra 05




Salto en profundidad en la toma de las siguientes muestras



M07 0.68 m. Color marrón, muy oscuro. Muestra altamente húmeda. Se pega a las manos. Al partirla, se ven colores negros. Textura exfoliante, gran cantidad de arenas grandes.

Table III.5.3. Descriptions of samples from Z5V1S3



SAMPLES	M	Average depth and comments
	M01	0.02 m. Contiene restos de basura (trozo de plástico, trozo de cristal, un cartón gordo.). Se pega a las manos, pero al cortar se fractura (en su interior no tiene textura plástica). Color marrón y por dentro marrón mucho más oscuro, con zonas negras. Olor fuerte a basura. Muestra muy húmedo.
	M02	0.05 m. Similar a la muestra anterior. Restos de basura encontrados: trozos de tejido.
	M03	0.08 m. Similar que las anteriores, pero en el interior tiene un color menos oscuro. Aparecen más piedras de pequeño tamaño.



M04 0.11 m. Similar a la muestra 03, pero de color más negro, y con menos piedras.



M05 0.17 m. Muestra mucho más pesada que las anteriores. Color marrón y mucho más claro que las muestras previas. También tiene menos humedad. Se ven mayoritariamente manchas amarillas-cobrizas, y en menor abundancia manchas blancas, que son más pequeñas.

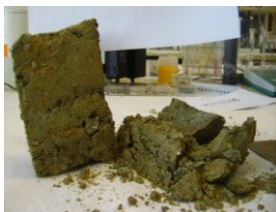


M06 0.27 m. Al igual que la muestra 05 es mucho más pesada que la 04, 03, 02, 01. Color marrón y claro. También tiene menos humedad. Se ven manchas amarillas-cobrizas de mayor extensión que la muestra 05. Manchas blancas más pequeñas, pero más abundantes que en M05. La segunda mitad de la parte más profunda, presenta mayor resistencia a la rotura.

Salto en profundidad en la toma de las siguientes muestras



M07 0.57 m. Muestra de color marrón oscuro, con tonos verdosos. Alta humedad. Las muestras se rompían en pedazos, ésta se desmenuza en arena. Se encuentra un trozo de tejido.



M08 1.05 m. Es algo menos húmeda que la muestra anterior, pero todavía tiene una humedad significativa. También es algo menos oscura, con color marrón. Muestra una gran resistencia a ser cortada.



M09 1.70 m. Similar a la anterior, pero con muchas piedras y mucho más fácil de cortar (menos compactada)

APPENDIX IV. PARAMETERS DATA MEASURED IN THE LANDFILLS SUBSTRATA

IV.1 Z4V1 landfill	A-35
Table IV.1.1 Depths from the surface, thicknesses and depths from the landfill base of the samples from Z4V1 landfill	A-35
Table IV.1.2 pH, redox potential, electrical conductivity, water soluble organic/inorganic carbon, moisture of Z4V1 samples	A-35
Table IV.1.3 Soluble ions (mmol/kg) in aqueous extracts of Z4V1 samples.....	A-36
Table IV.1.4 Heavy metals ($\mu\text{g/g}$) and Fe (mg/g) of Z4V1 samples.....	A-36
Table IV.1.5 Exchangeable cations and cationic-exchange capacities [$\text{cmol}(+)/\text{kg}$] of Z4V1 samples	A-37
Table IV.1.6 Semi-quantitative average mineralogical composition (mass %, DRX) and specific surface area (m^2/g) of Z4V1 samples	A-38
Table IV.1.7 Semi-quantitative sheet silicates composition (mass %, DRX) from selected Z4V1 samples	A-38
Fig. IV.1.1 X-ray powder-diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of Z4V1S1.	A-39
Fig. IV.1.2 X-ray diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of oriented slides of Z4V1S1M07	A-39
Fig. IV.1.3 X-ray powder-diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of Z4V1S2.	A-40
Fig. IV.1.4 X-ray diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of oriented slides of Z4V1S2M07.....	A-40
IV.2. Z6V1 landfill	A-41
Table IV.2.1 Depths from the surface, thicknesses and depths from the landfill base of the samples from Z6V1 landfill	A-41
Table IV.2.2 pH, redox potential, electrical conductivity, water soluble organic/inorganic carbon, moisture of Z6V1 samples	A-41
Table IV.2.3 Soluble ions (mmol/kg) in aqueous extracts of Z6V1 samples.....	A-42
Table IV.2.4 Heavy metals ($\mu\text{g/g}$) and Fe (mg/g) of Z6V1 samples.....	A-42
Table IV.2.5 Exchangeable cations and cationic-exchange capacities [$\text{cmol}(+)/\text{kg}$] of Z6V1 samples	A-43
Table IV.2.6 Semi-quantitative mineralogical composition (mass %, DRX) and specific surface area (m^2/g) of Z6V1 samples	A-44
Table IV.2.7 Semi-quantitative sheet silicates composition (mass %, DRX) from selected Z6V1 samples	A-44
Fig. IV.2.1 X-ray powder-diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of Z6V1S1.	A-45

Fig. IV.2.2 X-ray diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of oriented slides of Z6V1S1M13.....	A-45
Fig. IV.2.3 X-ray powder-diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of Z6V1S2.	A-46
Fig. IV.2.4 X-ray diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of oriented slides of Z6V1S2M09.....	A-46
IV.3 Z6V2 landfill.....	A-47
Table IV.3.1 Depths from the surface, thicknesses and depths from the landfill base of the samples from Z6V2 landfill	A-47
Table IV.3.2 pH, redox potential, electrical conductivity, water soluble organic/inorganic carbon, moisture of Z6V2 samples	A-47
Table IV.3.3 Soluble ions (mmol/kg) in aqueous extracts of Z6V2 samples.....	A-48
Table IV.3.4 Heavy metals ($\mu\text{g/g}$) and Fe (mg/g) of Z6V2 samples.....	A-48
Table IV.3.5 Exchangeable cations and cationic-exchange capacities [$\text{cmol}(+)/\text{kg}$] of Z6V2 samples	A-49
Table IV.3.6 Semi-quantitative mineralogical composition (mass %, DRX) and specific surface area (m^2/g) of Z6V2 samples	A-50
Table IV.3.7 Semi-quantitative sheet silicates composition (mass %, DRX) from selected Z6V2 samples	A-50
Fig. IV.3.1 X-ray powder-diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of Z6V2S1.	A-51
Fig. IV.3.2 X-ray diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of oriented slides of Z6V2S1M01	A-51
Fig. IV.3.3 X-ray powder-diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of Z6V2S2.	A-52
Fig. IV.3.4 X-ray diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of oriented slides of Z6V2S2M01	A-52
IV.4. Z1V1 landfill.....	A-53
Table IV.4.1 Depths from the surface, thicknesses and depths from the landfill base of the samples from Z1V1 landfill	A-53
Table IV.4.2 pH, redox potential, electrical conductivity, water soluble organic/inorganic carbon, moisture of Z1V1 samples	A-53
Table IV.4.3 Soluble ions (mmol/kg) in aqueous extracts of Z1V1 samples.....	A-54
Table IV.4.4 Heavy metals ($\mu\text{g/g}$) and Fe (mg/g) of Z1V1 samples.....	A-54
Table IV.4.5 Exchangeable cations and cationic-exchange capacities [$\text{cmol}(+)/\text{kg}$] of Z1V1 samples	A-55
Table IV.4.6 Semi-quantitative mineralogical composition (mass %, DRX) and specific surface area (m^2/g) of Z1V1 samples	A-56
Table IV.4.7 Semi-quantitative sheet silicates composition (mass %, DRX) from selected Z1V1 samples	A-56

Fig. IV.4.1 X-ray powder-diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of Z1V1S1.	A-57
Fig. IV.4.2 X-ray diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of oriented slides of Z1V1S1M13.....	A-57
Fig. IV.4.3 X-ray powder-diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of Z1V1S2.	A-58
Fig. IV.4.4 X-ray diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of oriented slides of Z1V1S2M03.....	A-58
IV.5 Z5V1 landfill	A-59
Table IV.5.1 Depths from the surface, thicknesses and depths from the landfill base of the samples from Z5V1 landfill.....	A-59
Table IV.5.2 pH, redox potential, electrical conductivity, water soluble organic/inorganic carbon, moisture of Z5V1 samples	A-59
Table IV.5.3 Soluble ions (mmol/kg) in aqueous extracts of Z5V1 samples.....	A-60
Table IV.5.4 Heavy metals (µg/g) and iron (mg/g) of Z5V1 samples	A-60
Table IV.5.5 Exchangeable cations and cationic-exchange capacities [cmol(+)/kg] of Z5V1 samples	A-61
Table IV.5.6 Semi-quantitative average mineralogical composition (mass %, DRX) and specific surface area (m ² /g) of Z5V1 samples.....	A-62
Table IV.5.7 Semi-quantitative sheet silicates composition (mass %, DRX) from selected Z5V1 samples	A-62
Fig. IV.5.1 X-ray powder-diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of Z5V1S1.	A-63
Fig. IV.5.2 X-ray diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of oriented slides of Z5V1S1M04.....	A-63
Fig. IV.5.3 X-ray powder-diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of Z5V1S2.	A-64
Fig. IV.5.4 X-ray diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of oriented slides of Z5V1S2M07.....	A-64
Fig. IV.5.3 X-ray powder-diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of Z5V1S3.	A-65
Fig. IV.5.4 X-ray diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of oriented slides of Z5V1S3M02.....	A-65

Conversion to SI units:

$$\underline{Length}: \quad 1 \text{ cm} \xleftrightarrow{\text{equivalence}} 10^{-2} \text{ m}$$

$$\underline{Electrical conductivity}: 1 \text{ mS/cm} \xleftrightarrow{\text{equivalence}} 10^2 \text{ mS/m}$$

IV.1. Z4V1 landfill

Table IV.1.1 Depths from the surface, thicknesses and depths from the landfill base of the samples from Z4V1 landfill

Z4V1S1				Z4V1S2				Z4V1S3			
Sample	Minimum & maximum depths ^a (m)	Thickness (cm)	Average depth ^b (m)	Sample	Minimum & maximum depths ^a (m)	Thickness (cm)	Average depth ^b (cm)	Sample	Minimum & maximum depths ^a (m)	Thickness (cm)	Average depth ^b (m)
M01	16.500-16.525	2.5	0.01	M01	14.00-14.025	2.5	0.01	M01	10.800-10.825	2.5	0.01
M02	16.525-16.55	2.5	0.04	M02	14.025-14.05	2.5	0.04	M02	10.825-10.85	2.5	0.04
M03	16.55-16.575	2.5	0.06	M03	14.05-14.075	2.5	0.06	M03	10.85-10.875	2.5	0.06
M04	16.575-16.60	2.5	0.09	M04	14.075-14.10	2.5	0.09	M04	10.875-10.90	2.5	0.09
M05	16.60-16.65	5.0	0.13	M05	14.10-14.15	5.0	0.13	M05	10.90-10.95	5.0	0.13
M06	16.65-16.70	5.0	0.18	M06	14.15-14.18	3.0	0.17	M06	10.95-11.00	5.0	0.18
M07	17.10-17.20	10.0	0.65	M07	14.18-14.20	2.0	0.19	M07	11.38-11.48	10.0	0.63
M08	17.60-17.70	10.0	1.15	M08	14.70-14.80	10.0	0.75	M08	12.20-12.30	10.0	1.45
M09	18.00-18.10	10.0	1.55	M09	15.30-15.40	10.0	1.35	M09	13.30-13.40	10.0	2.55
M10	18.70-18.80	10.0	2.25	M10	16.20-16.30	10.0	2.25				
				M11	18.10-18.20	10.0	4.15				

^a Depths measured from the surface (i.e., including the waste), ^b Average depth measured from the waste bottom.

Table IV.1.2 pH, redox potential (Eh: mv), electrical conductivity (EC: mS/cm), water soluble organic/inorganic carbon (WSOC/WSIC: µg/g), moisture (h: %) of Z4V1 samples

Sample	Z4V1S1						Z4V1S2						Z4V1S3					
	pH	Eh	EC	WSOC	WSIC	h	pH	Eh	EC	WSOC	WSIC	h	pH	Eh	EC	WSOC	WSIC	h
M01	8.6	162	11.300	149	1202	29.56	8.5	87	7.240	509	197	17.03	8.4	286	0.489	82	114	18.54
M02	8.7	154	11.220	153	1111	25.91	8.6	83	6.520	400	192	16.11	8.8	232	0.191	82	102	18.55
M03	8.6	147	11.220	516	615	26.40	8.6	73	7.100	428	190	15.17	8.7	216	0.144	55	90	18.27
M04	8.6	142	10.700	143	1150	23.10	8.6	74	6.420	365	171	15.94	8.8	192	0.149	44	89	19.76
M05	8.8	137	15.970	101	1649	39.60	8.7	113	6.420	319	184	18.64	8.7	178	0.157	45	85	18.91
M06	8.7	120	10.470	134	2554	24.17	8.7	102	5.610	294	171	16.33	8.8	166	0.149	50	92	16.80
M07	8.9	153	10.000	193	397	29.50	8.5	113	4.190	114	92	15.81	8.7	216	0.144	45	88	13.71
M08	8.7	167	6.100	133	183	24.54	9.2	204	0.488	102	136	21.72	8.8	192	0.149	46	94	15.55
M09	9.2	141	0.807	125	141	16.09	9.1	261	0.647	98	129	21.04	8.7	178	0.157	101	129	10.36
M10	9.2	159	0.815	143	195	18.61	9.6	118	0.369	96	98	16.11						
M11							9.7	111	0.338	109	97	11.56						

Table IV.1.3 Soluble ions (mmol/kg) in aqueous extracts of Z4V1 samples

Sample	Z4V1S1									Z4V1S2								Z4V1S3								
	Soluble cations					Soluble anions				Soluble cations				Soluble anions ^a				Soluble cations				Soluble anions				
	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	Alk	SO ₄ ²⁻	F ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	Alk	F ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	Alk	SO ₄ ²⁻	F ⁻
M01	6.81	414	7.54	9.71	8.89	568	22.26	9.94	4.51	9.67	217.46	6.43	6.52	2.74	448.0	33.30	2.16	0.36	4.75	1.87	15.62	7.51	2.67	9.00	12.99	0.37
M02	7.18	364	6.51	6.77	5.65	539	21.76	9.46	4.24	8.22	246.58	6.70	7.38	6.34	446.0	30.65	1.99	n.d.	3.58	0.37	7.48	3.63	1.78	6.83	1.97	0.42
M03	7.51	399	6.79	8.25	6.78	548	18.17	9.83	4.21	7.73	197.82	5.43	7.67	7.73	426.0	28.21	1.86	n.d.	3.02	0.31	5.88	3.11	1.10	5.99	0.16	0.40
M04	7.03	381	5.83	6.00	4.32	504	18.36	9.36	4.18	8.28	204.47	5.47	7.46	34.89	302.0	26.06	1.15	n.d.	3.22	0.32	4.45	3.21	1.27	5.73	0.22	0.37
M05	14.32	630	6.67	23.89	31.75	806	36.01	11.40	5.31	11.69	181.06	4.80	5.28	2.03	285.0	27.26	1.00	n.d.	3.09	0.38	6.57	3.12	1.67	5.95	0.21	0.34
M06	7.51	372	4.62	6.67	6.96	509	28.16	15.80	4.09	10.06	271.96	5.97	9.81	5.81	282.0	32.66	0.91	n.d.	2.71	0.49	4.97	3.00	1.40	7.55	0.49	0.30
M07	1.66	223	2.82	4.41	3.03	352	26.31	17.40	n.d.	3.58	113.03	2.36	7.19	5.15	192.0	12.42	0.21	n.d.	4.74	1.17	5.20	2.39	1.11	8.79	0.55	0.16
M08	1.28	156	1.21	6.57	4.91	198	13.69	7.54	0.24	n.d.	18.44	0.72	3.79	2.07	14.7	16.64	0.49	n.d.	2.61	0.29	5.90	2.52	0.89	8.36	n.d.	0.39
M09	0.40	23.8	0.66	2.03	2.61	44.3	13.65	1.95	0.25	n.d.	19.47	0.65	4.90	3.06	8.74	16.28	0.46	n.d.	9.96	1.44	4.02	0.44	1.09	9.86	0.48	0.35
M10	0.40	27.9	1.07	2.11	1.90	16.9	8.88	0.71	0.28	n.d.	12.97	0.48	3.83	2.26	4.23	10.97	0.22	n.d.								
M11										n.d.	8.54	1.08	4.74	2.74	3.38	9.66	0.10									

Alk: alkalinity, n.d.: no detected. ^aSO₄²⁻ concentrations no detected in S2.

Table IV.1.4 Heavy metals (µg/g) and Fe (mg/g) of Z4V1 samples

Sample	Z4V1S1						Z4V1S2						Z4V1S3					
	Zn	Cd	Pb	Cr	Cu	Fe	Zn	Cd	Pb	Cr	Cu	Fe	Zn	Cd	Pb	Cr	Cu	Fe
M01	110.6	0.123	45.6	312.9	120.5	38.5	115.6	0.113	36.5	90.7	36.6	27.0	132.7	0.454	33.9	78.9	50.4	42.1
M02	111.7	0.147	36.0	211.2	47.0	38.6	108.8	0.071	30.2	58.7	28.9	27.1	137.4	0.438	28.7	66.8	40.5	42.2
M03	104.5	0.134	41.5	243.9	36.9	33.6	130.3	0.068	30.0	66.0	32.5	28.4	132.7	0.435	27.4	58.1	39.4	41.7
M04	103.1	0.088	32.0	176.0	35.6	36.0	101.3	0.062	24.7	55.4	26.9	25.8	128.1	0.436	24.7	49.1	39.4	41.0
M05	180.6	0.300	52.8	163.0	168.2	26.4	89.0	0.035	20.2	67.2	25.3	27.5	120.1	0.435	21.8	56.3	35.7	38.7
M06	98.5	0.121	34.6	259.1	50.2	33.1	100.0	0.041	20.9	72.1	31.1	27.3	115.9	0.510	22.3	51.1	38.2	35.9
M07	127.2	0.196	41.5	358.2	35.2	46.1	90.4	0.031	20.6	64.2	26.1	30.0	72.4	0.351	11.7	36.1	30.4	28.3
M08	123.0	0.086	35.3	67.5	34.4	46.9	140.4	0.044	32.6	122.	45.8	47.1	110.9	0.302	14.2	59.6	38.1	43.1
M09	125.0	0.113	36.0	77.5	35.5	46.6	142.8	0.094	28.9	123.	49.7	46.8	118.7	0.390	22.8	47.7	43.1	44.6
M10	135.1	0.158	42.4	99.3	41.9	50.7	103.2	0.134	23.6	74.3	27.8	32.8						
M11							69.2	0.032	13.7	43.4	19.2	25.3						

Table IV.1.5 Exchangeable cations and cationic-exchange capacities [cmol(+)/kg] of Z4V1 samples

Sample	Z4V1S1							Z4V1S2							Z4V1S3						
	Exchangeable cations						CEC	Exchangeable cations						CEC	Exchangeable cations						CEC
	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Σ		NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Σ		NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Σ	
M01	0.38	6.81	1.08	37.88	8.88	55.03	18.8	0.59	3.32	0.59	29.67	4.81	38.98	8.7	n.d.	0.1	0.48	42.32	10.72	53.62	19.5
M02	0.36	7.45	1.17	35.9	9.12	54	14.8	0.51	2.89	0.53	28.54	4.77	37.24	9.7	n.d.	0.1	0.28	42.05	12.94	55.37	26.8
M03	0.58	7.13	1.09	35.56	8.34	52.7	13.7	0.48	2.58	0.47	28.21	4.95	36.69	8.0	n.d.	0.2	0.16	41.9	13.12	55.38	26.0
M04	0.57	6.93	1.29	31.08	7.52	47.39	20.5	0.53	2.42	0.5	27.38	4.98	35.81	8.2	n.d.	0.16	0.13	40.44	10.48	51.21	23.9
M05	0.76	6.49	0.66	37.53	16.17	61.61	22.2	0.72	3.15	0.51	29.19	5.16	38.73	7.4	n.d.	0.21	0.29	37.3	9.01	46.81	19.4
M06	0.66	5.79	1.06	35.5	14.61	57.62	18.4	0.55	2.28	0.43	51.07	3.23	57.56	10.3	n.d.	0.18	0.23	30.28	11.64	42.33	18.3
M07	0.41	7.84	0.79	51.81	10.82	71.67	21.7	0.23	1.63	0.32	27.76	6.4	36.34	9.6	n.d.	0.09	0.17	37.57	4.9	42.73	6.6
M08	0.24	3.65	0.29	30.22	13.28	47.68	25.6	n.d.	0.91	0.38	57.8	23	82.09	23.8	n.d.	0.12	0.17	52.74	14.24	67.27	21.3
M09	0.1	1.41	0.32	44.56	19.21	65.6	23.0	n.d.	0.71	0.3	56.66	20.24	77.91	22.6	n.d.	0.43	0.31	45.19	14.25	60.18	12.7
M10	0.13	1.98	0.46	45.17	19.24	66.98	24.6	n.d.	0.18	0.3	43.88	11.55	55.91	10.7							
M11								n.d.	0.09	0.24	39.68	5.04	45.05	4.9							

Σ: sum of exchangeable cations, CEC: cationic-exchange capacity, n.d.: no detected.

Table IV.1.6 Semi-quantitative average mineralogical composition (mass %, DRX) and specific surface area (m²/g) of Z4V1 samples

Sample	Z4V1S1							Z4V1S2 ^a						Z4V1S3						
	Sheet silicates	Quartz	Feldspars		Calcite	Dolomite	S ^e	Sheet silicates	Quartz	Feldspars		Calcite	S ^e	Sheet silicates	Quartz	Feldspars		Calcite	Dolomite	S ^e
			Na	K						Na	K					Na	K			
M01	47	21	2	2	28	0	16	30	39	3	4	24	6	56	21	2	1	19	2	28
M02	50	19	2	1	27	0	20	28	50	2	5	16	7	59	20	2	1	15	3	33
M03	55	17	2	1	25	1	18	27	52	4	4	13	10	65	16	2	1	14	2	32
M04	53	17	1	1	27	1	21	28	44	4	11	14	8	68	15	2	1	13	2	27
M05	41	17	3	1	38	0	18	26	50	8	4	13	11	51	21	3	1	23	2	22
M06	42	24	2	1	31	1	19	27	49	4	4	16	10	38	29	2	2	27	2	20
M07	62	18	2	1	13	4	29	26	49	4	3	17	9	22	49	3	4	19	3	9
M08	76	12	1	1	8	3	29	75	13	2	1	9	37	60	22	1	3	12	2	30
M09	60	19	2	1	14	5	31	63	20	2	1	14	31	51	26	3	1	15	4	26
M10	74	9	2	1	10	4	39	39	35	3	1	22	15							
M11								22	52	4	2	21	7							

^a Dolomite was not detected in borehole S2. S^e: specific surface area.

Table IV.1.7 Semi-quantitative sheet silicates composition (mass %, DRX) from selected Z4V1 samples

Sample	Z4V1S1			Z4V1S2			Z4V1S3		
	Illite	Smectite	Chlorite	Illite	Smectite	Chlorite	Illite	Smectite	Chlorite
M01	26	13	8	17	8	5	15	11	56
M02	26	15	10	15	8	5	19	8	59
M03	28	15	11	14	8	5	23	10	65
M04	31	14	9	15	8	5	24	11	68
M05	24	10	7	15	6	5	14	8	51
M06	24	11	7				12	6	38
M07	31	21	10	14	8	5	4	6	22
M08	35	30	11	35	27	12	20	9	60
M09	30	21	9	31	22	10	16	9	51
M10	39	22	12	20	12	6			
M11				12	6	4			

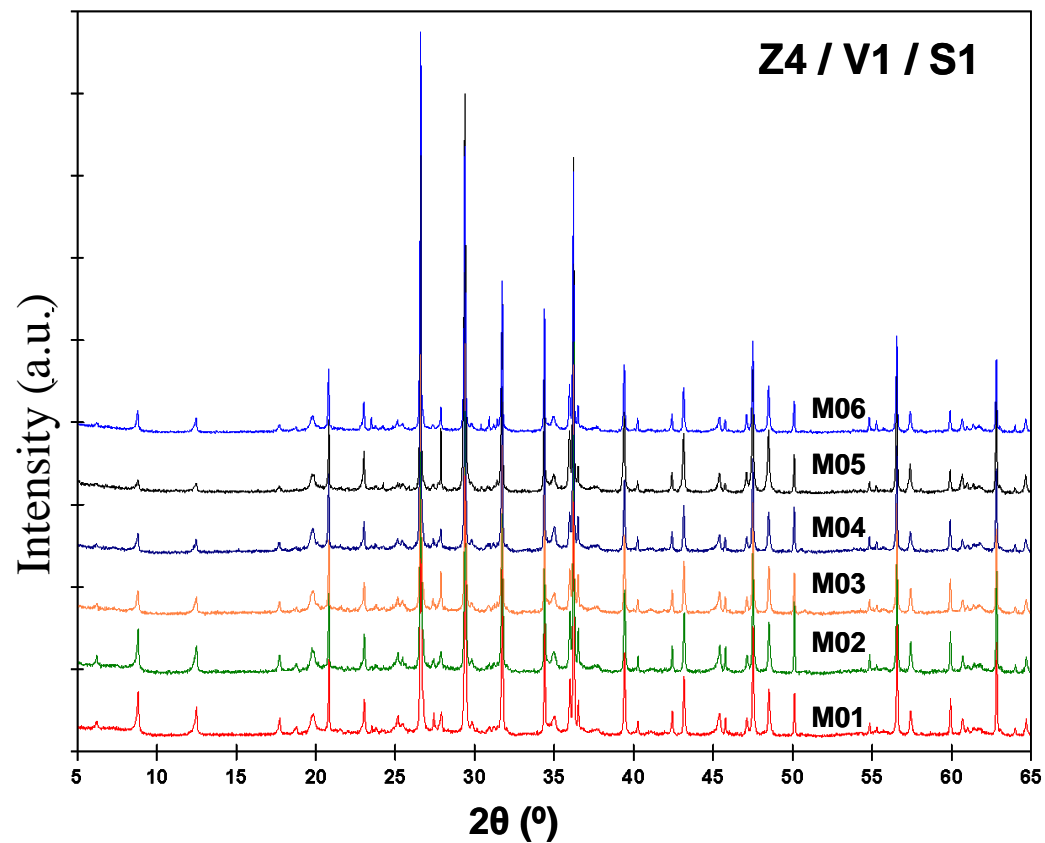


Fig. IV.1.1 X-ray powder-diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of Z4V1S1.

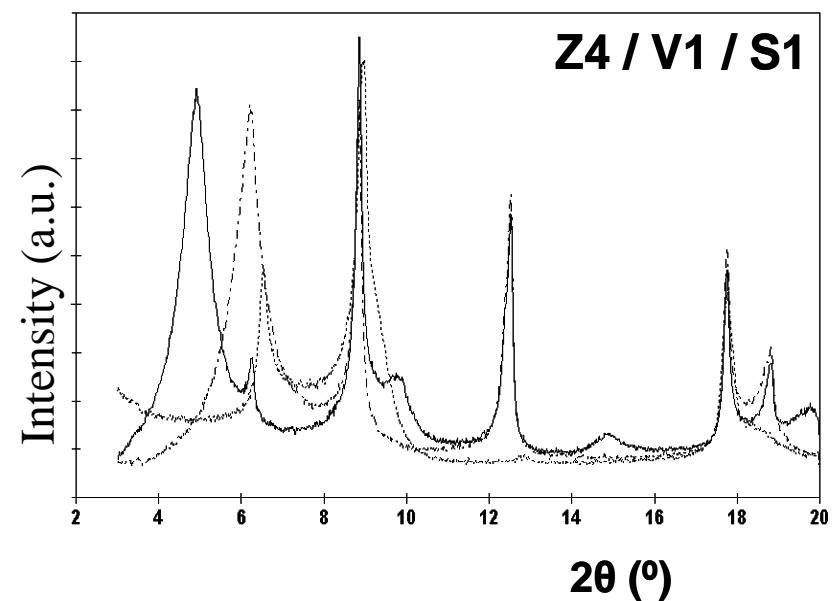


Fig. IV.1.2 X-ray diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of oriented slides of Z4V1S1M07

Clays were studied in three oriented aggregates using standard methods involving: drying at room temperature, solvation with glycerol (0.1:2 clay-to-water+glycerol ratio) and heating at 550°C for 24 h (0.1:2 clay-to-water) (Moore and Reynolds, 1997).

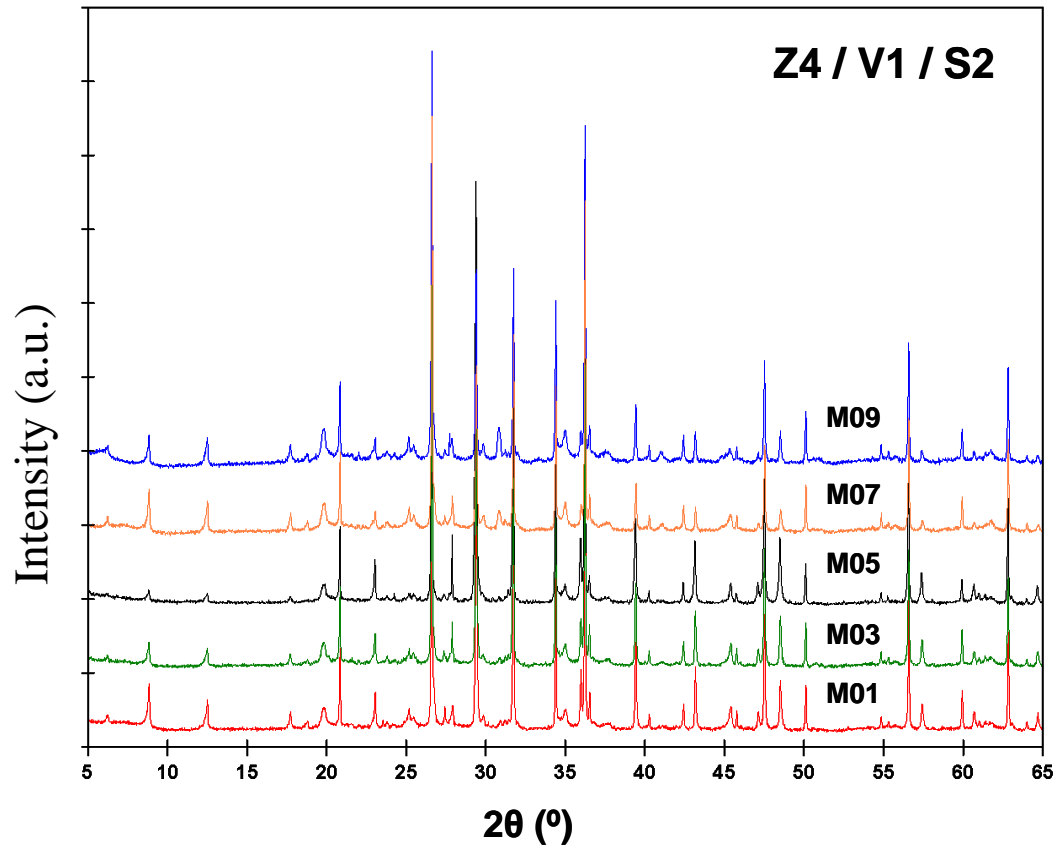


Fig. IV.1.3 X-ray powder-diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of Z4V1S2.

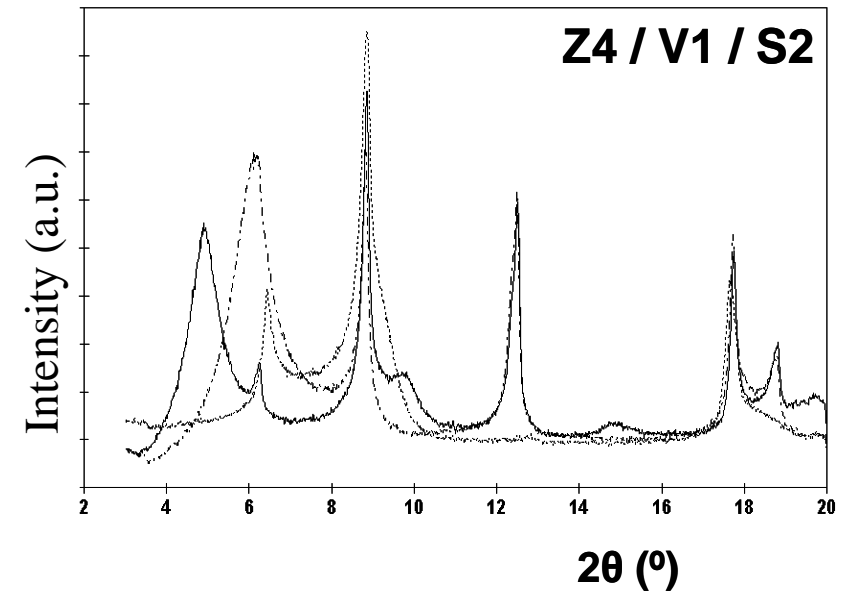


Fig. IV.1.4 X-ray diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of oriented slides of Z4V1S2M07

Clays were studied in three oriented aggregates using standard methods involving: drying at room temperature, solvation with glycerol (0.1:2 clay-to-water+glycerol ratio) and heating at 550°C for 24 h (0.1:2 clay-to-water) (Moore and Reynolds, 1997).

IV.2. Z6V1 landfill

Table IV.2.1 Depths from the surface, thicknesses and depths from the landfill base of the samples from Z6V1 landfill

Z6V1S1				Z6V1S2			
Sample	Minimum & maximum depths ^a (m)	Thickness (cm)	Average depth ^b (m)	Sample	Minimum & maximum depths ^a (m)	Thickness (cm)	Average depth ^b (m)
M01	41.60-41.625	2.5	0.01	M01	45.25-45.275	2.5	0.01
M02	41.625-41.65	2.5	0.04	M02	45.275-45.30	2.5	0.04
M03	41.65-41.675	2.5	0.06	M03	45.30-45.325	2.5	0.06
M04	41.675-41.700	2.5	0.09	M04	45.325-45.35	2.5	0.09
M05	41.70-41.725	2.5	0.11	M05	45.35-45.40	5.0	0.13
M06	41.750-41.775	2.5	0.16	M06	45.40-45.45	5.0	0.18
M07	41.80-41.90	10	0.25	M07	45.45-45.50	5.0	0.23
M08	41.90-42.00	10	0.35	M08	45.85-46.00	15.0	0.68
M09	42.00-42.04	4	0.42	M09	46.35-46.45	10.0	1.15
M10	42.50-42.60	10.0	0.95	M10	47.52-47.62	10.0	2.32
M11	43.24-43.34	10.0	1.69	M11	48.15-48.25	10.0	2.95
M12	44.02-44.14	12.0	2.48	M12	48.69-48.79	10.0	3.49
M13	45.10-45.20	10.0	3.55				
M14	46.43-46.55	12	4.89				

^a Depths measured from the surface (i.e., including the waste), ^b Average depth measured from the waste bottom.

Table IV.2.2 pH, redox potential (Eh: mv), electrical conductivity (EC: mS/cm), water soluble organic/inorganic carbon (WSOC/WSIC: µg/g), moisture (h: %) of Z6V1 samples

Sample	Z6V1S1						Z6V1S2					
	pH	Eh	EC	WSOC	WSIC	h	pH	Eh	EC	WSOC	WSIC	h
M01	8.6	130	2.500	753	410	24.23	8.9	136	2.480	391	394	21.76
M02	9.1	114	1.140	401	270	19.83	9.1	126	1.810	475	366	22.67
M03	9.1	122	1.010	282	262	21.95	9.0	132	1.710	344	325	23.55
M04	9.1	130	1.160	246	277	22.28	9.1	136	1.580	345	279	24.01
M05	9.1	136	1.250	170	268	19.62	9.0	143	1.440	335	221	21.04
M06	9.0	166	1.350	192	276	21.04	9.1	126	1.730	535	344	21.94
M07	8.9	169	1.130	87	196	21.93	9.0	142	1.190	166	157	19.10
M08	8.8	176	1.140	57	161	20.44	8.7	153	1.270	63	101	—
M09	8.9	175	1.110	81	143	20.94	8.8	164	1.310	74	115	21.08
M10	9.0	181	1.060	37	45	22.92	8.9	152	1.020	71	74	19.95
M11	9.0	165	1.020	98	84	21.60	8.9	165	1.160	93	98	25.79
M12	8.9	149	1.250	249	149	23.98	8.8	179	1.070	33	45	26.10
M13	8.8	151	1.400	166	176	26.00						
M14	8.8	155	0.910	58	45	17.35						

Table IV.2.3 Soluble ions (mmol/kg) in aqueous extracts of Z6V1 samples

Sample	Z6V1S1									Z6V1S2								
	Soluble cations					Soluble anions				Soluble cations					Soluble anions			
	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	Alk	SO ₄ ²⁻	F ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	Alk	SO ₄ ²⁻	F ⁻
M01	72.19	45.36	16.51	16.59	8.05	18.60	80.10	4.58	n.d.	89.42	47.47	15.44	3.27	0.97	18.00	96.72	6.61	n.d.
M02	42.87	31.10	7.64	3.29	1.76	13.40	53.94	2.66	n.d.	65.96	26.67	11.68	61.20	0.92	19.60	79.82	4.27	n.d.
M03	36.58	32.57	6.54	2.83	2.81	12.40	53.04	2.78	n.d.	56.41	41.27	13.69	2.73	0.90	18.90	69.11	4.34	n.d.
M04	33.44	31.35	7.05	2.64	2.81	11.50	54.24	3.10	n.d.	51.27	32.18	10.67	3.40	1.19	18.30	56.50	4.06	n.d.
M05	22.48	27.79	5.75	3.41	3.87	9.80	46.23	5.08	n.d.	37.51	20.81	6.97	1.78	0.62	18.60	49.25	3.87	n.d.
M06	21.31	30.83	6.78	4.31	4.81	10.50	42.19	6.08	n.d.	52.19	40.36	13.15	2.68	1.15	19.30	66.65	3.51	n.d.
M07	11.90	20.79	3.23	3.60	5.04	7.90	26.17	6.97	n.d.	31.19	21.54	6.44	1.36	0.82	14.40	46.30	3.23	n.d.
M08	11.07	22.96	4.54	8.36	6.64	6.80	19.13	8.72	n.d.	6.61	14.11	2.84	4.02	3.43	11.20	13.85	9.52	n.d.
M09	5.16	13.10	4.13	25.88	6.46	6.90	21.96	8.94	n.d.	4.72	20.71	2.71	7.87	4.83	9.67	15.12	8.67	n.d.
M10	n.d.	5.87	2.01	21.65	5.98	2.90	8.53	11.40	n.d.	4.84	11.69	1.91	9.10	4.45	5.47	11.87	10.80	n.d.
M11	2.60	8.74	2.13	18.07	6.38	4.90	12.24	9.12	n.d.	5.80	17.63	2.66	10.63	5.25	6.40	13.44	9.05	n.d.
M12	11.47	9.17	2.75	46.44	7.49	7.50	20.84	10.90	n.d.	0.28	27.36	1.28	8.90	5.89	4.82	5.36	12.00	n.d.
M13	3.87	15.90	4.63	8.97	6.82	4.90	17.49	13.80	n.d.									
M14	n.d.	14.80	1.19	4.88	4.40	1.40	4.22	9.80	n.d.									

Alk: alkalinity, n.d.: no detected.

Table IV.2.4 Heavy metals (µg/g) and Fe (mg/g) of Z6V1 samples

Sample	Z6V1S1						Z6V1S2					
	Zn	Cd	Pb	Cr	Cu	Fe	Zn	Cd	Pb	Cr	Cu	Fe
M01	97.2	0.118	113.2	77.4	29.9	45.8	82.8	0.063	87.0	52.3	26.7	40.5
M02	89.1	0.145	79.8	72.3	24.9	45.1	83.9	0.139	137.5	45.3	33.7	40.7
M03	91.1	0.230	87.9	74.5	24.8	47.3	79.6	0.091	129.9	41.5	32.9	35.6
M04	93.9	0.109	79.7	64.7	26.7	46.1	77.8	0.075	106.3	34.9	32.2	35.3
M05	110.8	0.264	71.8	63.8	33.8	50.0	68.6	0.062	101.6	35.3	32.8	34.7
M06	112.3	0.335	82.1	60.2	34.7	48.0	79.7	0.125	119.8	37.6	37.8	34.2
M07	81.5	0.114	46.1	57.2	32.5	36.3	56.2	0.128	68.1	39.5	23.3	30.1
M08	77.5	0.264	57.2	79.2	34.7	39.3	120.8	0.065	133.6	61.3	41.4	48.3
M09	76.1	0.085	45.6	61.3	31.2	37.7	63.1	0.029	53.2	62.2	31.5	29.2
M10	70.2	0.082	33.0	50.7	30.3	33.1	92.6	0.098	86.6	42.3	28.6	39.3
M11	57.6	0.104	22.1	37.4	28.3	28.8	63.6	0.030	69.3	52.7	38.9	34.0
M12	68.1	0.079	23.5	49.0	31.4	32.2	120.8	0.065	133.6	41.6	27.1	48.3
M13	119.0	0.537	62.7	76.6	35.2	51.8						
M14	81.5	0.189	47.5	61.5	38.8	41.4						

Table IV.2.5 Exchangeable cations and cationic-exchange capacities [cmol(+)/kg] of Z6V1 samples

Sample	Z6V1S1							Z6V1S2						
	Exchangeable cations						CEC	Exchangeable cations						CEC
	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Σ		NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Σ	
M01	3.66	1.16	1.3	19.58	12.15	37.85	11.2	6.46	1.35	2.12	45.78	7.56	63.27	13.5
M02	2.98	1.31	1.16	10.09	11.97	27.51	11.2	5.28	1.29	1.62	25.32	7.66	41.17	10.4
M03	2.71	1.29	1.13	10.5	15.65	31.28	10.0	4.16	1.13	0.94	21.43	8.5	36.16	13.9
M04	2.71	1.48	1.09	15.35	11.15	31.78	11.2	2.25	0.95	0.9	20.48	8.92	33.5	11.0
M05	2.24	1.07	0.99	12.42	14.35	31.07	14.4	2.87	0.95	0.68	8.65	6.71	19.86	5.8
M06	2.32	1.37	1.13	20.02	17.04	41.88	12.7	3.71	0.88	0.69	20.87	6.81	32.96	11.3
M07	0.88	0.76	0.55	12.59	12.41	27.19	9.3	1.63	0.62	0.54	9.91	4.91	17.61	5.8
M08	0.48	0.22	0.51	11.61	9.96	22.78	10.2	0.59	0.53	0.38	8.92	10.55	20.97	7.8
M09	0.44	0.37	0.53	8.78	11.81	21.93	7.6	0.54	0.54	0.45	16.55	15.12	33.2	13.5
M10	0.05	0.12	0.29	9.07	7.96	17.49	5.7	0.34	0.2	0.13	7.2	4.36	12.23	4.2
M11	0.09	0.05	0.25	6.14	6.62	13.15	3.2	0.52	0.25	0.23	14.83	5.93	21.76	5.2
M12	0.24	0.1	0.38	18.86	6.89	26.47	4.5	0.29	0.19	0.16	6.29	4.25	11.18	4.2
M13	0.39	0.94	0.72	22.99	20.13	45.17	16.6							
M14	0.04	0.39	0.49	13.49	12.86	27.27	5.8							

Σ: sum of exchangeable cations, CEC: cationic-exchange capacity.

Table IV.2.6 Semi-quantitative mineralogical composition (mass %, DRX) and specific surface area (m²/g) of Z6V1 samples

Sample	Z6V1S1									Z6V1S2 ^a							
	Sheet silicates	Quartz	Feldspars		Calcite	Dolomite	Siderite	Hematite	S ^e	Sheet silicates	Quartz	Feldspars		Calcite	Dolomite	Siderite	S ^e
			Na	K								Na	K				
M01	69	24	3	2	0.8	n.d.	0.8	0.9	32	44	36	6	8	2.1	2.3	0.7	33
M02	63	29	3	2	n.d.	n.d.	1.0	1.3	50	49	43	3	3	n.d.	1.8	0.6	39
M03	69	25	3	1	n.d.	n.d.	0.5	1.1	56	54	39	1	3	n.d.	1.7	1.0	36
M04	71	23	3	1	n.d.	n.d.	0.6	1.2	59	42	50	1	5	n.d.	1.8	0.6	34
M05	74	21	3	1	n.d.	n.d.	0.4	0.8	69	42	52	2	1	n.d.	2	0.7	30
M06	72	22	1	3	0.5	n.d.	0.4	0.8	61	42	50	4	3	n.d.	0.6	1.1	28
M07	61	32	3	4	n.d.	n.d.	0.4	0.9	47	34	55	6	2	n.d.	2.5	0.6	28
M08	49	40	5	3	n.d.	n.d.	1.5	1.9	30	51	40	4	2	n.d.	3.3	0.7	33
M09	42	50	4	1	n.d.	n.d.	0.8	1.3	38	60	30	3	5	n.d.	1.4	1.3	66
M10	30	60	8	2	n.d.	n.d.	1.1	n.d.	21	18	73	4	3	n.d.	1.5	0.1	4
M11	23	67	5	5	n.d.	n.d.	0.3	n.d.	11	33	56	7	2	n.d.	2.6	0.2	12
M12	23	69	6	2	n.d.	n.d.	0.6	n.d.	8	28	59	7	4	n.d.	1.2	0.8	11
M13	81	15	2	1	n.d.	n.d.	0.5	1.0	80								
M14	30	53	4	12	n.d.	0.5	0.7	0.8	36								

^a Hematite was not detected in borehole S2. S^e: specific surface area, n.d.: no detected

Table IV.2.7 Semi-quantitative sheet silicates composition (mass %, DRX) from selected Z6V1 samples

Sample	Z6V1S1			Sample	Z6V1S2		
	Illite	Smectite	Kaolinite + chlorite		Illite	Smectite	Kaolinite + chlorite
M01	51	8	10	M01	34	4	6
M13	57	15	10	M09	42	13	6

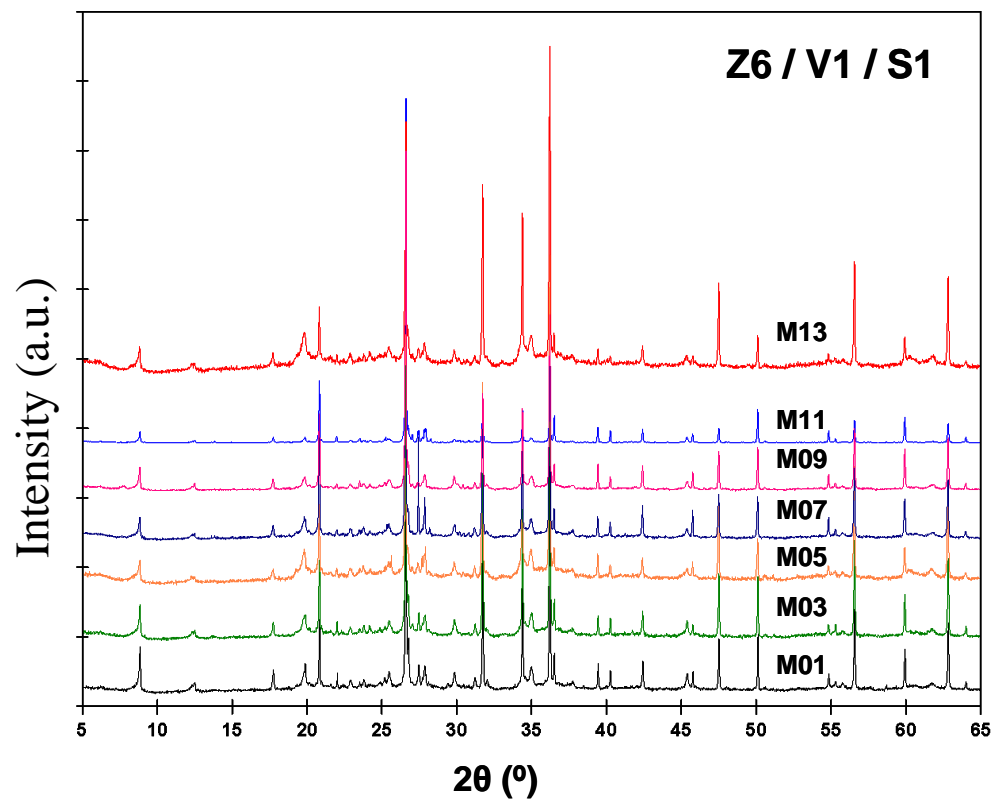


Fig. IV.2.1 X-ray powder-diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of Z6V1S1.

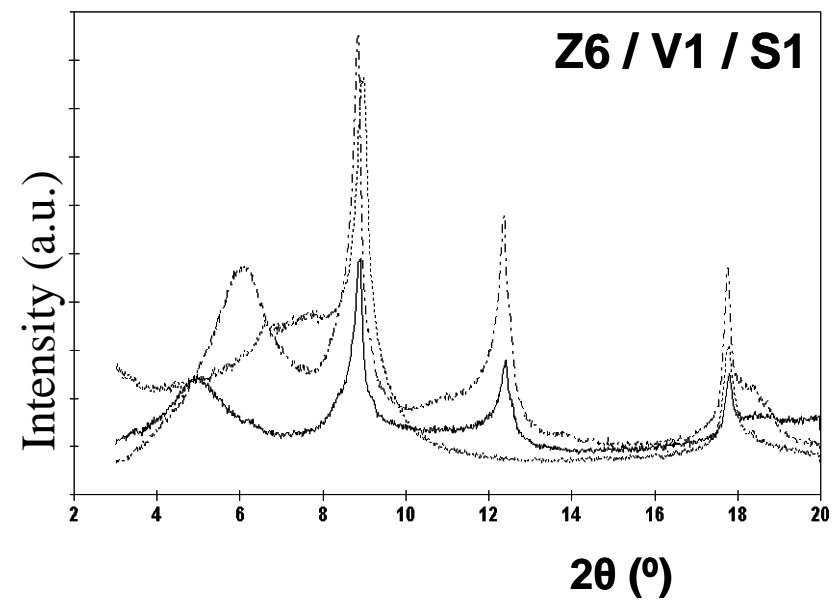


Fig. IV.2.2 X-ray diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of oriented slides of Z6V1S1M13

Clays were studied in three oriented aggregates using standard methods involving: drying at room temperature, solvation with glycerol (0.1:2 clay-to-water+glycerol ratio) and heating at 550°C for 24 h (0.1:2 clay-to-water) (Moore and Reynolds, 1997).

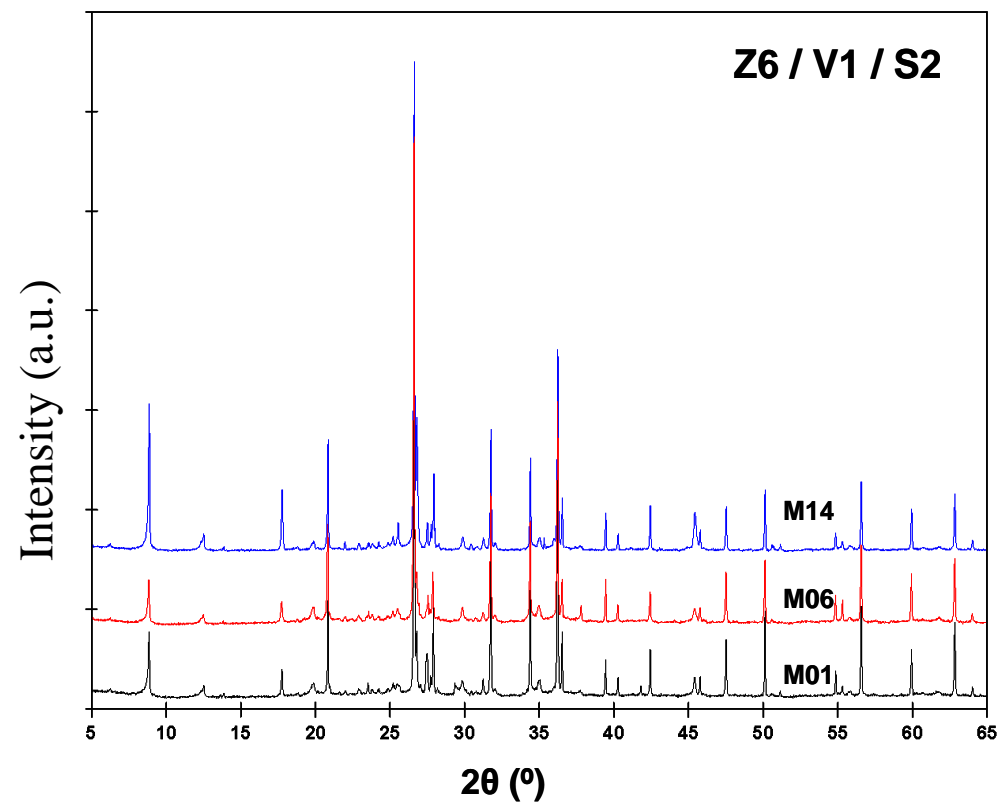


Fig. IV.2.3 X-ray powder-diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of Z6V1S2.

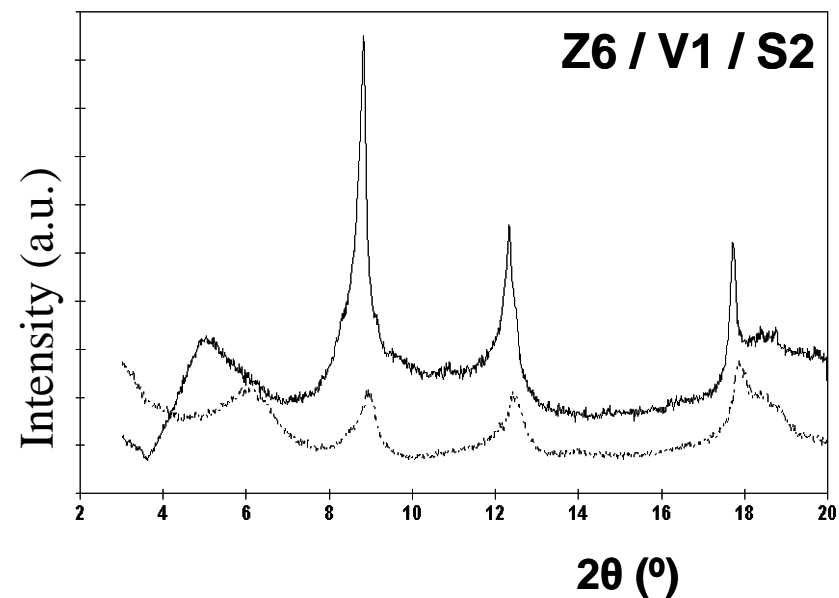


Fig. IV.2.4 X-ray diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of oriented slides of Z6V1S2M09

Clays were studied in three oriented aggregates using standard methods involving: drying at room temperature, solvation with glycerol (0.1:2 clay-to-water+glycerol ratio) and heating at 550°C for 24 h (0.1:2 clay-to-water) (Moore and Reynolds, 1997).

IV.3. Z6V2 landfill

Table IV.3.1 Depths from the surface, thicknesses and depths from the landfill base of the samples from Z6V2 landfill

Z6V2S1				Z6V2S2			
Sample	Minimum & maximum depths ^a (m)	Thickness (cm)	Average depth ^b (m)	Sample	Minimum & maximum depths ^a (m)	Thickness (cm)	Average depth ^b (m)
M01	28.30-28.325	2.5	0.01	M01	27.000-27.025	2.5	0.01
M02	28.325-28.350	2.5	0.04	M02	27.025-27.050	2.5	0.04
M03	28.35-28.375	2.5	0.06	M03	27.050-27.075	2.5	0.06
M04	28.375-28.40	2.5	0.09	M04	27.075-27.100	2.5	0.09
M05	28.40-28.45	5.0	0.13	M05	27.10-27.15	5.0	0.13
M06	28.45-28.50	5.0	0.18	M06	27.15-27.20	5.0	0.18
M07	28.50-28.60	10.0	0.25	M07	27.20-27.30	10.0	0.25
M08	28.60-28.68	8.0	0.34	M08	27.30-27.40	10.0	0.35
M09	29.25-29.35	10.0	1.00	M09	27.40-27.48	8.0	0.44
M10	29.85-29.95	10.0	1.60	M10	28.00-28.10	10.0	1.05
M11	30.45-30.55	10.0	2.20	M11	28.60-28.70	10.0	1.65
M12	31.55-31.65	10.0	3.30	M12	29.25-29.35	10.0	2.30
M13	32.95-33.05	10.0	4.70	M13	30.42-30.52	10.0	3.47
				M14	31.65-31.75	10.0	4.70

^a Depths measured from the surface (i.e., including the waste), ^b Average depth measured from the waste bottom.

Table IV.3.2 pH, redox potential (Eh: mv), electrical conductivity (EC: mS/cm), water soluble organic/inorganic carbon (WSOC/WSIC: µg/g), moisture (h: %) of Z6V2 samples

Sample	Z6V2S1						Z6V2S2					
	pH	Eh	EC	WSOC	WSIC	h	pH	Eh	EC	WSOC	WSIC	h
M01	8.3	105	1.600	1070	813	35.91	8.5	168	1.040	388	283	18.82
M02	8.6	127	1.990	612	483	32.42	8.5	154	1.030	373	281	19.79
M03	8.6	129	1.520	374	443	30.91	8.6	139	.940	315	334	18.74
M04	8.6	136	1.610	329	369	33.96	8.4	162	1.250	143	167	38.12
M05	8.6	141	1.460	298	394	33.88	8.4	164	1.070	433	185	40.78
M06	8.5	147	1.650	230	365	37.74	8.4	187	0.982	110	182	31.85
M07	8.5	148	1.270	175	349	38.65	8.3	174	0.918	87	148	38.86
M08	8.4	157	1.100	127	263	38.24	8.4	182	0.678	71	79	39.31
M09	8.4	162	0.701	143	243	42.78	8.3	178	0.700	54	87	40.78
M10	8.4	169	0.525	91	231	39.78	8.5	192	0.390	60	122	30.66
M11	8.5	167	0.378	63	221	42.62	8.9	158	0.272	54	108	19.64
M12	8.4	175	0.306	55	192	33.43	8.8	151	0.386	76	136	22.93
M13	8.5	172	0.498	62	131	32.77	8.9	145	0.235	52	66	30.52
M14							8.9	158	0.197	119	41	24.97

Table IV.3.3 Soluble ions (mmol/kg) in aqueous extracts of Z6V2 samples

Sample	Z6V2S1									Z6V2S2								
	Soluble cations					Soluble anions				Soluble cations					Soluble anions			
	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	Alk	SO ₄ ²⁻	F ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	Alk	SO ₄ ²⁻	F ⁻
M01	93.45	32.91	17.90	13.93	15.17	19.94	98.73	2.11	n.d.	48.87	23.44	12.87	3.01	0.62	2.86	64.32	0.53	n.d.
M02	92.01	23.23	14.82	6.10	5.73	16.50	98.31	1.90	n.d.	44.22	22.68	12.04	2.41	0.53	2.93	56.41	0.30	n.d.
M03	76.06	18.88	13.50	5.17	5.63	16.95	83.47	1.52	n.d.	32.16	17.73	9.11	3.06	1.70	2.78	42.55	0.59	n.d.
M04	68.87	20.37	12.72	4.67	6.24	17.05	78.11	2.10	n.d.	19.49	20.78	3.38	3.94	6.05	4.89	25.53	0.07	n.d.
M05	60.46	19.05	11.87	4.84	6.08	17.29	71.17	1.19	n.d.	0.96	18.88	2.57	5.54	10.02	4.34	30.10	0.11	n.d.
M06	53.70	17.53	10.92	5.19	7.76	20.03	64.97	0.85	n.d.	3.76	15.09	1.92	4.36	8.78	3.86	24.78	0.03	n.d.
M07	41.84	15.63	7.73	5.25	8.26	18.33	62.46	0.62	n.d.	0.51	15.67	2.12	4.59	8.97	3.42	23.58	0.12	n.d.
M08	26.63	12.25	4.88	6.09	10.89	17.45	49.02	0.18	n.d.	0.34	12.32	1.63	3.56	7.36	2.50	16.15	0.04	n.d.
M09	10.68	11.14	2.13	6.71	10.00	8.51	37.81	0.12	n.d.	n.d.	9.89	1.51	4.35	10.52	11.62	18.64	0.06	n.d.
M10	4.10	8.74	1.74	6.41	11.37	5.70	32.55	0.11	n.d.	n.d.	7.89	1.06	4.01	6.96	5.38	15.97	0.20	n.d.
M11	1.08	6.97	2.25	6.46	13.25	2.93	34.19	0.10	n.d.	n.d.	5.57	1.26	3.83	4.98	3.05	14.80	0.04	n.d.
M12	n.d.	0.77	0.62	9.71	11.28	1.23	25.54	0.14	n.d.	2.38	9.71	1.63	5.45	7.46	4.56	42.54	0.06	n.d.
M13	0.78	6.34	2.42	3.76	13.50	2.80	19.50	0.60	n.d.	0.37	4.80	1.47	2.85	5.06	2.32	11.95	0.07	n.d.
M14										1.72	4.20	1.39	2.48	2.90	2.03	7.77	0.07	n.d.

Alk: alkalinity, n.d.: no detected.

Table IV.3.4 Heavy metals (µg/g) and Fe (mg/g) of Z6V2 samples

Sample	Z6V2S1						Z6V2S2					
	Zn	Cd	Pb	Cr	Cu	Fe	Zn	Cd	Pb	Cr	Cu	Fe
M01	188.5	1.285	208.8	285.6	41.9	37.1	93.3	0.047	151.2	49.6	18.7	36.3
M02	113.7	0.606	127.8	75.9	27.6	41.1	102.3	0.036	95.6	54.9	18.4	41.8
M03	96.9	0.686	85.9	60.8	25.0	38.1	94.9	0.082	143.9	52.0	17.5	38.1
M04	101.9	0.657	85.4	63.1	30.6	37.9	149.5	0.158	144.5	83.3	25.3	59.5
M05	100.6	0.585	78.5	75.8	25.8	38.9	136.3	0.187	175.4	88.3	24.4	58.6
M06	109.4	0.799	71.7	60.6	32.2	41.2	141.1	0.329	176.2	83.7	25.3	59.3
M07	112.5	0.500	54.3	62.7	27.6	40.8	139.0	0.334	182.6	84.2	27.2	59.1
M08	119.0	0.500	50.0	63.4	26.5	43.6	141.4	0.472	189.9	83.7	30.0	57.3
M09	121.0	0.523	54.3	67.0	26.0	43.7	140.2	0.645	170.9	86.1	34.3	57.8
M10	121.4	0.403	48.2	67.5	27.2	42.2	139.9	0.619	218.0	90.6	67.4	55.2
M11	115.9	0.827	55.2	62.7	30.5	32.1	85.6	0.044	114.6	54.6	23.0	30.8
M12	92.4	0.528	39.6	57.2	23.7	34.7	66.3	0.028	79.9	36.9	16.9	25.7
M13	122.4	0.400	36.7	74.4	22.5	50.8	70.6	0.023	68.2	38.1	27.2	27.1
M14							75.3	0.015	65.8	44.9	30.0	28.9

Table IV.3.5 Exchangeable cations and cationic-exchange capacities [cmol(+)/kg] of Z6V2 samples

Sample	Z6V2S1							Z6V2S2						
	Exchangeable cations						CEC	Exchangeable cations						CEC
	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Σ		NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Σ	
M01	6.22	0.51	1.68	32.25	27.48	68.14	20.8	4.43	0.73	2.06	12.13	3.55	22.9	8.5
M02	7.15	1.41	2.5	27.87	24.45	63.38	27.2	4.79	0.63	1.9	6.51	3.26	17.09	9.4
M03	6.41	0.94	2.05	34.09	23.18	66.67	15.1	3.3	0.45	1.03	6.61	7.88	19.27	9.3
M04	5.5	0.6	1.85	33.57	23.68	65.2	19.2	2.24	0.73	0.8	14.67	26.48	44.92	49.5
M05	5.57	0.52	1.9	34.4	24.71	67.1	26.3	0.45	0.86	0.64	24.4	27.24	53.59	47.9
M06	5.18	0.99	2.08	28.57	26.4	63.22	31.4	0.43	0.37	0.65	19.39	24.82	45.66	38.5
M07	6.07	0.62	1.64	21.26	25.91	55.5	39.3	0.33	0.59	0.67	16.6	27.29	45.48	47.7
M08	4.09	0.62	1.22	24.06	28.25	58.24	22.3	0.25	0.79	0.71	12.11	28.61	42.47	49.3
M09	2.2	0.39	0.79	25.53	30.95	59.86	24.7	n.d.	0.43	0.67	11.87	22.4	35.37	52.6
M10	0.99	0.74	0.8	26.54	36.12	65.19	19.9	n.d.	0.08	0.6	21.93	23.7	46.31	44.1
M11	0.58	0.14	0.71	22.81	33.82	58.06	21.7	0.02	0.08	0.28	8.85	10.94	20.17	7.3
M12	0.44	0.46	0.35	30.95	23.03	55.23	13.6	0.22	n.d.	0.28	9.14	13.04	22.68	11.3
M13	0.37	0.24	0.74	13.14	20.37	34.86	13.7	0.11	0.27	0.53	4.01	6.19	11.11	4.4
M14								0.21	0.01	0.23	3.35	4.91	8.71	2.8

Σ: sum of exchangeable cations, CEC: cationic-exchange capacity, n.d.: no detected.

Table IV.3.6 Semi-quantitative mineralogical composition (mass %, DRX) and specific surface area (m²/g) of Z6V2 samples

Sample	Z6V2S1							Z6V2S2						
	Sheet silicates	Quartz	Feldspars		Calcite	Dolomite	S ^e	Sheet silicates	Quartz	Feldspars		Calcite	Dolomite	S ^e
			Na	K						Na	K			
M01	67	22	1	2	7	1.2	48	35	45	14	4	n.d.	1.4	20
M02	92	4	0.4	0.6	2	0.9	75	38	42	15	5	n.d.	1.2	18
M03	89	5	0.6	0.8	4	1.7	75	47	38	9	6	n.d.	0.9	20
M04	86	3	0.5	1	7	2	78	35	48	10	4	1	1.5	75
M05	79	10	0.6	1	7	2.1	71	94	4	0.7	0.7	n.d.	0.4	82
M06	89	4	0.6	0.8	3	1.7	88	93	6	0.6	0.8	n.d.	0.5	87
M07	90	4	0.5	0.9	3.3	1.6	95	97	2	0.2	1.1	n.d.	n.d.	86
M08	91	4	0.9	0.7	1.9	2	95	95	3	0.2	1.2	n.d.	n.d.	79
M09	96	2	0.2	0.5	0.8	0.7	104	96	3	0.3	0.6	n.d.	n.d.	88
M10	95	1	0.5	0.8	0.8	1.4	101	93	5	0.9	0.7	n.d.	n.d.	80
M11	94	2	0.3	0.8	0.9	2	103	36	49	4	10	n.d.	1	26
M12	84	4	0.5	0.4	9	2	48	54	31	5	7	n.d.	2	30
M13	92	6	0.7	1.3	n.d.	n.d.	80	36	52	5	6	n.d.	0.9	15
M14								29	54	8	8	n.d.	1	11

S^e: specific surface area, n.d.: no detected.

Table IV.3.7 Semi-quantitative sheet silicates composition (mass %, DRX) from selected Z6V2 samples

Sample	Z6V2S1			Sample	Z6V2S2		
	Illite	Smectite	Chlorite		Illite	Smectite	Chlorite
M01	45	17	5	M01	24	6	5
M08	61	22	8	M14	20	5	4

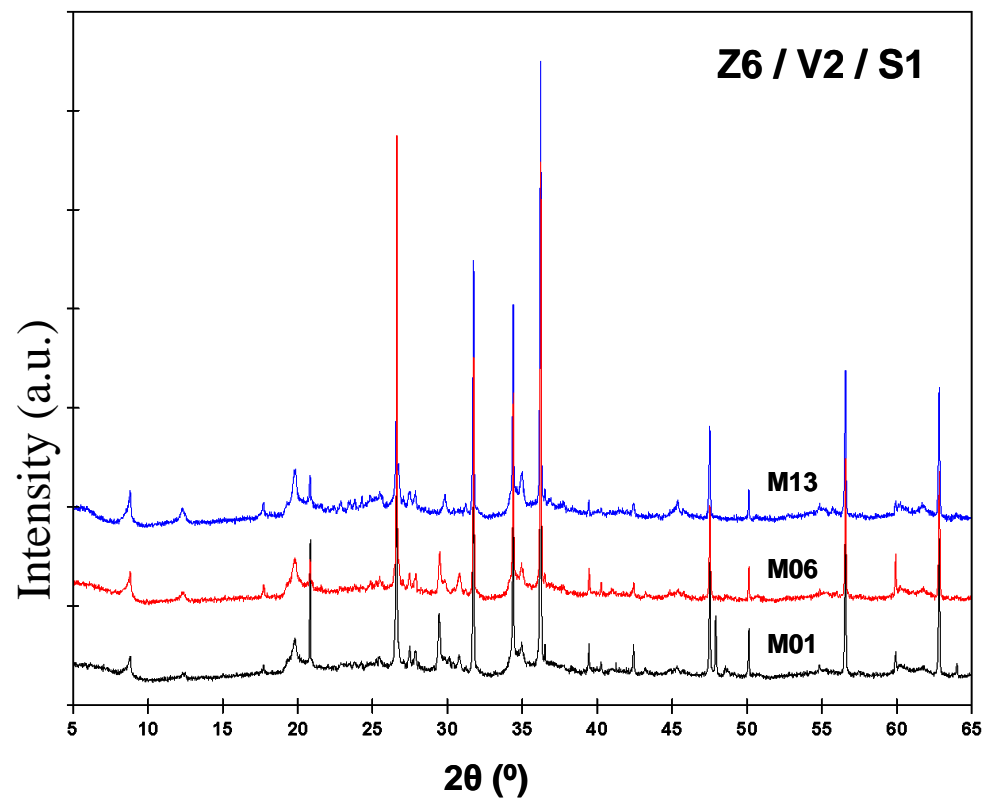


Fig. IV.3.1 X-ray powder-diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of Z6V2S1.

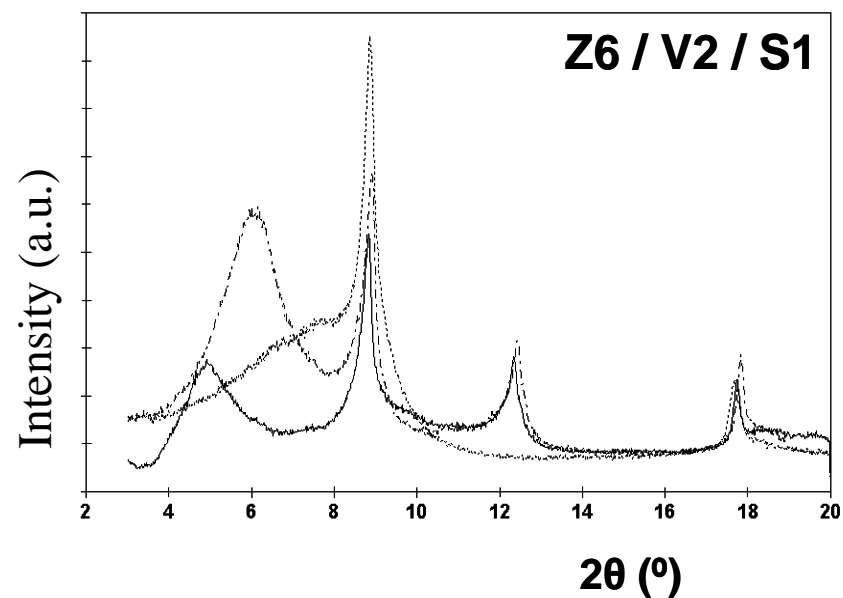


Fig. IV.3.2 X-ray diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of oriented slides of Z6V2S1M01

Clays were studied in three oriented aggregates using standard methods involving: drying at room temperature, solvation with glycerol (0.1:2 clay-to-water+glycerol ratio) and heating at 550°C for 24 h (0.1:2 clay-to-water) (Moore and Reynolds, 1997).

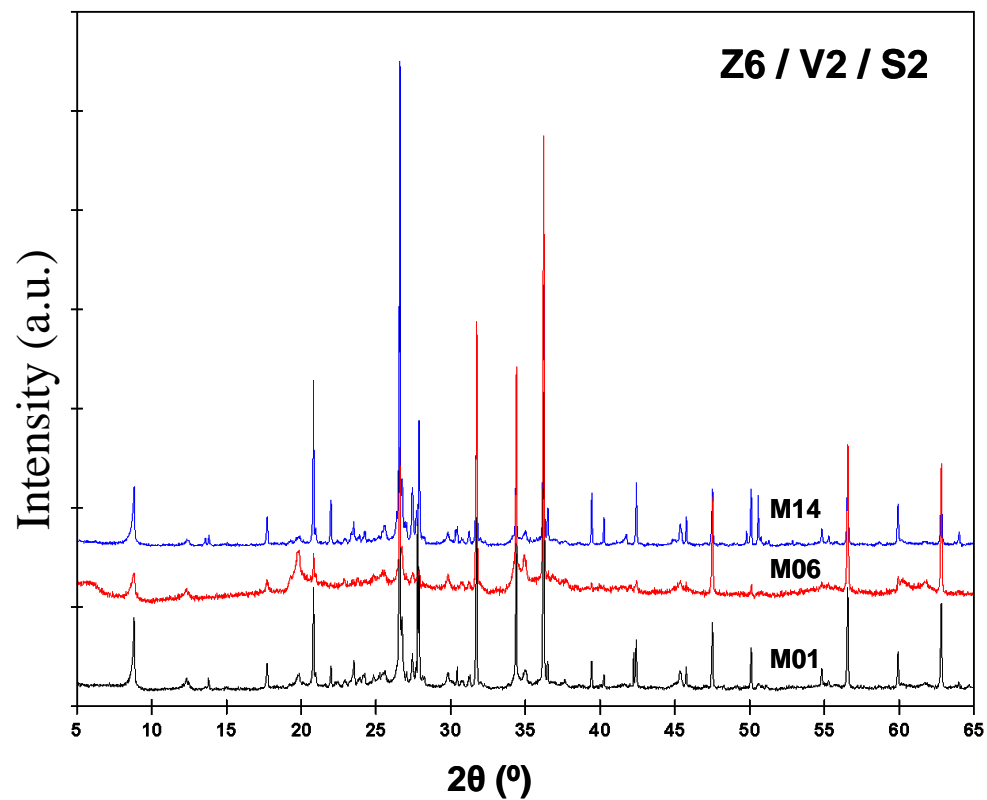


Fig. IV.3.3 X-ray powder-diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of Z6V2S2.

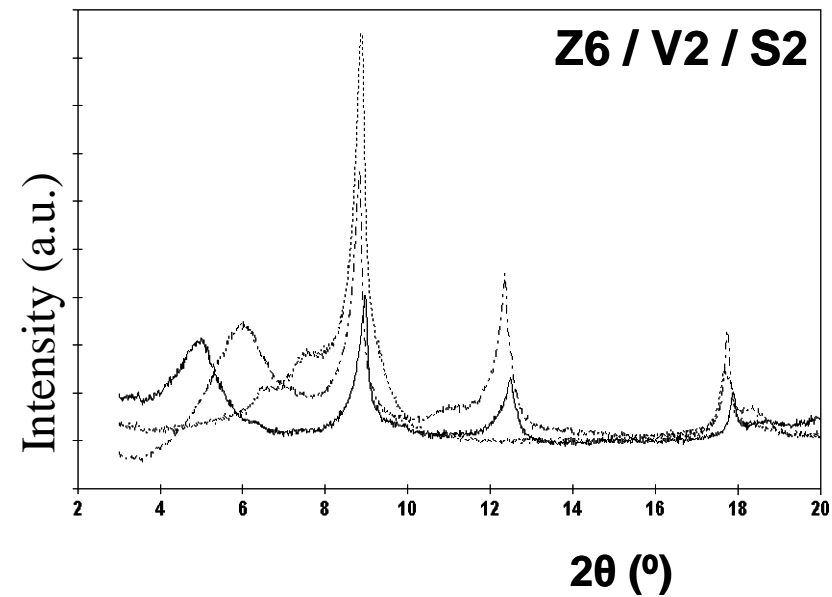


Fig. IV.3.4 X-ray diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of oriented slides of Z6V2S2M01

Clays were studied in three oriented aggregates using standard methods involving: drying at room temperature, solvation with glycerol (0.1:2 clay-to-water+glycerol ratio) and heating at 550°C for 24 h (0.1:2 clay-to-water) (Moore and Reynolds, 1997).

IV.4. Z1V1 landfill

Table IV.4.1 Depths from the surface, thicknesses and depths from the landfill base of the samples from Z1V1 landfill

Z1V1S1				Z1V1S2			
Sample	Minimum & maximum depths ^a (m)	Thickness (cm)	Average depth ^b (m)	Sample	Minimum & maximum depths ^a (m)	Thickness (cm)	Average depth ^b (m)
M01	7.800-7.825	2.5	0.01	M01	9.800-9.825	2.5	0.01
M02	7.825-7.850	2.5	0.04	M02	9.825-9.850	2.5	0.04
M03	7.850-7.875	2.5	0.06	M03	9.850-9.875	2.5	0.06
M04	7.875-7.900	2.5	0.09	M04	9.875-9.900	2.5	0.09
M05	7.900-7.950	5.0	0.13	M05	9.90-9.95	5.0	0.13
M06	8.00-8.05	5.0	0.23	M06	9.95-10.00	5.0	0.18
M07	8.05-8.15	10.0	0.30	M07	10.00-10.10	10.0	0.25
M08	8.15-8.20	5.0	0.38	M08	10.10-10.15	5.0	0.33
M09	8.20-8.40	20.0	0.50	M09	10.70-10.80	10.0	0.95
M10	8.85-8.95	10.0	1.10	M10	10.80-10.93	13.0	1.07
M11	9.00-9.10	10.0	1.25	M11	10.956-11.050	9.4	1.20
M12	9.10-9.20	10.0	1.35	M12	12.28-12.36	8.0	2.52
M13	9.40-9.50	10.0	1.65	M13	13.37-13.49	12.0	3.63
M14	9.80-9.90	10.0	2.05				
M15	10.10-10.20	10.0	2.35				

^aDepths measured from the surface (i.e., including the waste), ^b Average depth measured from the waste bottom

Table IV.4.2 pH, redox potential (Eh: mv), electrical conductivity (EC: mS/cm), water soluble organic/inorganic carbon (WSOC/WSIC: µg/g), moisture (h: %) of Z1V1 samples

Sample	Z1V1S1						Z1V1S2					
	pH	Eh	EC	WSOC	WSIC	h	pH	Eh	EC	WSOC	WSIC	h
M01	4.9	241	0.121	240	2	19.31	7.4	193	2.25	185	190	22.98
M02	5	237	0.094	252	2	19.01	6.7	219	0.846	115	66	22.73
M03	4.7	253	0.101	167	2	20.14	6.7	201	0.481	124	80	24.97
M04	4.7	258	0.091	136	3	20.87	6.6	182	0.288	127	50	26.78
M05	4.8	267	0.088	96	3	18.87	6.3	169	0.271	195	39	35.69
M06	5	233	0.111	392	4	20.1	6.2	173	0.415	186	36	43.35
M07	5.1	232	0.097	384	5	16.93	6.1	176	0.401	165	33	37.02
M08	5.5	245	0.112	45	2	16.17	5.9	182	0.536	151	24	34.23
M09	5.8	233	0.262	48	11	18.33	5.9	167	0.156	132	20	25.94
M10	5.1	228	0.174	417	7	24.56	6.5	171	0.267	96	21	27.58
M11	4.5	350	0.196	34	2	14.88	7.5	145	0.038	44	27	9.55
M12	4.5	323	0.138	30	1	19.72	8.8	128	0.069	106	18	10
M13	4.4	325	0.142	34	1	17.17	9	113	0.062	118	21	9.69
M14	5.2	300	0.052	62	2	12.07						
M15	5.6	290	0.048	103	2	11.58						

Table IV.4.3 Soluble ions (mmol/kg) in aqueous extracts of Z1V1 samples

Sample	Z1V1S1									Z1V1S2								
	Soluble cations					Soluble anions				Soluble cations					Soluble anions			
	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	Alk	SO ₄ ²⁻	F ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	Alk	SO ₄ ²⁻	F ⁻
M01	0.95	3.79	6.28	1.17	n.d.	0.15	n.d.	n.d.	n.d.	2.74	3.59	1.92	81.36	3.11	n.d.	16.78	2.65	n.d.
M02	1.16	3.73	3.62	n.d.	n.d.	1.35	n.d.	n.d.	n.d.	3.12	1.77	1.5	49.07	2.44	0.17	9	2.65	n.d.
M03	0.76	4.86	4.79	n.d.	0.84	0.26	n.d.	n.d.	n.d.	3.23	2.89	2.83	7.03	0.45	0.5	1.92	1.56	n.d.
M04	0.64	2.23	1.99	n.d.	n.d.	0.26	n.d.	n.d.	n.d.	3.42	2.79	3.84	4.68	0.66	1.11	1.22	1.4	n.d.
M05	0.5	2.42	0.94	n.d.	n.d.	0.18	n.d.	n.d.	n.d.	3.34	4.54	5.89	5.54	0.42	1.2	4.46	1.09	n.d.
M06	2.41	2.22	5.35	2.1	n.d.	0.29	n.d.	n.d.	n.d.	3.03	4.99	2.33	11.97	1.42	0.5	4.68	1.61	n.d.
M07	2.31	3.6	4.39	n.d.	n.d.	0.18	n.d.	n.d.	n.d.	4.25	3.78	1.71	5.93	0.57	0.45	n.d.	1.82	n.d.
M08	0.36	2.9	0.54	n.d.	0.66	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.94	3.52	1.47	10.84	0.9	0.21	n.d.	2.71	n.d.
M09	n.d.	0.91	0.67	n.d.	1.62	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.27	2.46	1.86	3.8	0.31	0.95	2.05	1.35	n.d.
M10	2.66	7.63	5.39	2.71	n.d.	0.15	n.d.	0.11	n.d.	0.49	1.77	1.28	16.66	1.62	0.37	3.4	1.51	n.d.
M11	n.d.	0.64	0.41	n.d.	0.71	1.24	n.d.	0.03	n.d.	n.d.	0.96	0.22	1.85	0.44	0.87	1.92	0.21	n.d.
M12	n.d.	1.33	0.63	n.d.	1.08	1.13	n.d.	0.02	n.d.	n.d.	0.91	0.6	2.46	0.41	1.11	2.49	n.d.	n.d.
M13	n.d.	1.04	0.61	n.d.	0.96	1.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.71	0.6	3.03	0.5	1.03	2.64	n.d.	n.d.
M14	n.d.	3.85	1	n.d.	n.d.	1.02	n.d.	n.d.	n.d.									
M15	n.d.	2.29	3.45	1.58	n.d.	0.95	n.d.	0.05	n.d.									

Alk: alkalinity, n.d.: no detected.

Table IV.4.4 Heavy metals (µg/g) and Fe (mg/g) of Z1V1 samples

Sample	Z1V1S1						Z1V1S2					
	Zn	Cd	Pb	Cr	Cu	Fe	Zn	Cd	Pb	Cr	Cu	Fe
M01	94.9	0.145	48.7	57.7	15.6	12.3	4049.6	41.753	259.6	182.1	36.8	26.9
M02	93.0	0.130	37.5	61.0	14.0	12.6	1426.9	3.536	116.1	51.0	17.3	23.0
M03	113.6	0.167	36.9	69.6	15.7	16.7	384.1	1.168	39.8	47.7	14.9	23.4
M04	165.7	0.145	45.7	74.4	21.0	17.1	184.5	0.793	27.8	49.9	17.7	25.0
M05	197.4	0.191	74.6	74.5	29.8	20.9	190.5	1.270	26.4	51.1	20.2	26.2
M06	90.4	0.067	44.3	84.4	19.8	16.5	253.6	1.919	37.5	49.8	24.0	27.8
M07	82.5	0.105	36.3	68.6	15.1	11.9	209.0	1.556	36.9	42.7	23.7	22.8
M08	165.3	0.168	42.4	52.2	56.9	12.6	459.1	0.850	48.2	44.1	27.8	22.8
M09	117.8	0.123	27.0	45.0	38.8	11.9	83.9	0.149	18.5	34.1	20.6	18.1
M10	100.5	0.095	33.0	69.0	25.9	18.4	102.2	0.222	14.0	34.1	23.2	17.5
M11	130.9	0.475	32.7	56.0	25.9	10.9	13.6	0.012	n.d.	7.3	5.0	1.0
M12	107.8	0.205	33.1	88.6	29.6	21.2	19.7	0.019	7.6	10.7	4.4	2.6
M13	117.1	0.328	24.4	110.4	21.4	27.0	37.1	0.0	8.0	21.4	3.4	3.1
M14	101.8	0.2	19.0	80.5	14.4	27.1						
M15	103.4	0.2	14.5	97.6	7.2	25.8						

Table IV.4.5 Exchangeable cations and cationic-exchange capacities [cmol(+)/kg] of Z1V1 samples

Sample	Z1V1S1							Z1V1S2						
	Exchangeable cations						CEC	Exchangeable cations						CEC
	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Σ		NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Σ	
M01	0.17	0.07	0.07	0.96	0.41	1.68	8.5	0.24	0.04	0.22	23.34	0.82	24.66	6.6
M02	0.27	0.04	0.07	0.84	0.4	1.62	12.1	0.21	0.03	0.18	13.09	0.65	14.16	6.5
M03	0.2	0.25	0.09	0.75	0.27	1.56	7.4	0.28	0.03	0.16	6.46	0.93	7.86	7.5
M04	0.13	0.21	0.08	0.7	0.3	1.42	9.1	0.29	0.04	0.19	6.32	1.21	8.05	5.1
M05	0.3	0.12	0.12	0.68	0.49	1.71	9.2	0.4	0.06	0.29	8.71	1.55	11.01	10.0
M06	0.61	0.24	0.08	0.66	0.31	1.9	6.7	0.24	0.08	0.13	10.8	1.51	12.76	14.4
M07	0.55	0.12	0.11	n.d.	n.d.	0.78	3.2	0.2	0.05	0.1	8.92	1.38	10.65	9.7
M08	0.28	0.5	0.17	1.12	0.71	2.78	6.9	0.15	0.01	0.09	8.9	1.14	10.29	10.8
M09	0.09	0.03	0.12	1.23	0.75	2.22	4.9	0.03	0.04	0.09	7.11	1.18	8.45	6.0
M10	0.55	0.12	0.12	1.43	0.9	3.12	8.3	0.04	0.03	0.08	9.1	1.04	10.29	6.2
M11	0.02	0.08	0.09	0.44	0.96	1.59	7.2	n.d.	0.02	0.08	0.73	0.14	0.97	0.5
M12	0.03	0.07	0.11	1	1.02	2.23	6.4	n.d.	0.03	0.02	2.2	0.28	2.53	0.5
M13	0.01	0.12	0.11	0.61	1.64	2.49	10.9	n.d.	n.d.	0.01	6.85	0.23	7.09	0.8
M14	0.02	0.07	0.13	1.98	3.61	5.81	6.0							
M15	n.d.	0.11	0.39	2.34	2.13	4.97	6.1							

Σ: sum of exchangeable cations, CEC: cationic-exchange capacity.

Table IV.4.6 Semi-quantitative mineralogical composition (mass %, DRX) and specific surface area (m²/g) of Z1V1 samples

Sample	Z1V1S1							Z1V1S2						
	Sheet silicates	Quartz	Feldspars		Calcite	Dolomite	S ^e	Sheet silicates	Quartz	Feldspar		Calcite	Dolomite	S ^e
			Na	K						s	K			
M01	31	66	1.8	1.1	n.d.	n.d.	12	23	75	1.6	0.6	n.d.	n.d.	8
M02	40	58	1.5	0.9	n.d.	n.d.	13	27	70	1.2	2.1	n.d.	n.d.	8
M03	44	55	0.8	0.3	n.d.	n.d.	16	27	69	3	0.2	n.d.	n.d.	8
M04	44	54	1.4	0.6	n.d.	n.d.	18	35	62	2	0.8	n.d.	n.d.	9
M05	43	56	0.3	0.5	n.d.	n.d.	18	39	59	1.3	0.8	n.d.	n.d.	12
M06	33	64	2	0.8	n.d.	n.d.	12	29	67	3	0.5	0.2	n.d.	8
M07	35	63	1.5	0.4	n.d.	n.d.	12	34	65	0.5	n.d.	n.d.	n.d.	8
M08	24	69	1.5	5	n.d.	n.d.	15	30	67	2.3	1.2	n.d.	n.d.	8
M09	22	77	0.8	0.5	n.d.	n.d.	8	24	75	1.5	n.d.	n.d.	n.d.	6
M10	34	63	2	0.9	n.d.	n.d.	9	29	69	1.0	0.7	n.d.	n.d.	7
M11	36	63	0.8	0.5	n.d.	n.d.	13	7	90	3	n.d.	n.d.	n.d.	3
M12	46	52	1.4	1.1	n.d.	n.d.	20	10	83	7	n.d.	n.d.	n.d.	2
M13	68	30	1.1	0.5	n.d.	n.d.	19	12	84	4	n.d.	n.d.	n.d.	2
M14	35	63	1.0	1.3	n.d.	n.d.	12							
M15	37	59	3	0.8	0.3	0.1	13							

S^e: specific surface area, n.d.: no detected

Table IV.4.7 Semi-quantitative sheet silicates composition (mass %, DRX) from selected Z1V1 samples

Sample	Z1V1S1		Sample	Z1V1S2	
	Illite	Kaolinite		Illite	Kaolinite
M01	11	20	M01	12	11
M02	16	24	M03	14	13
M04	17	27	M06	17	12
M08	9	15	M10	11	18
M13	36	32	M12	4	6
M15	27	10			

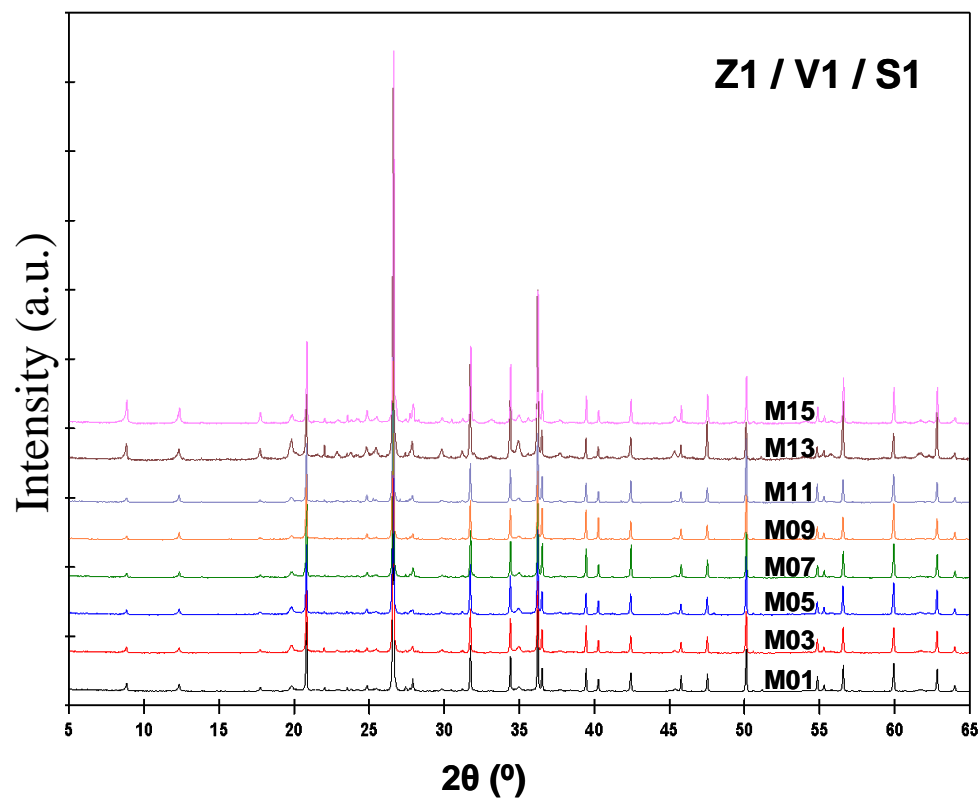


Fig. IV.4.1 X-ray powder-diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of Z1V1S1.

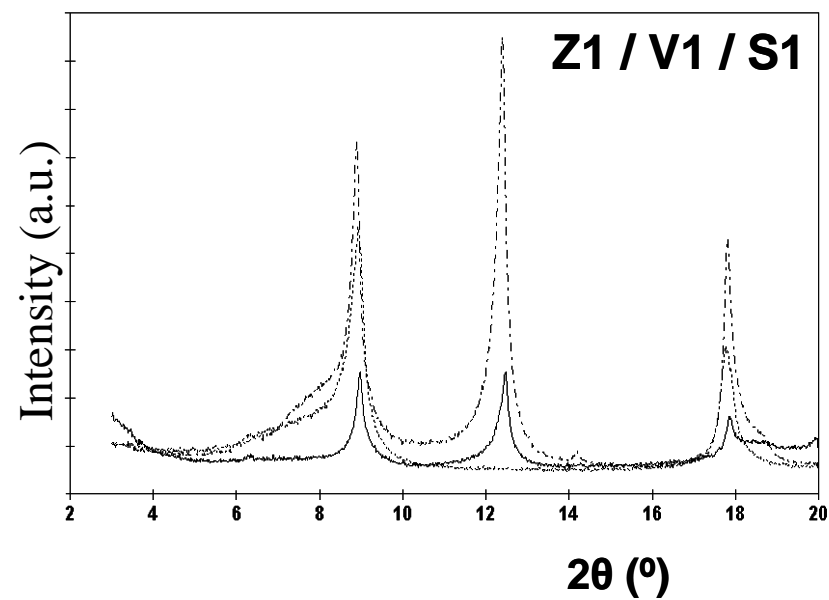


Fig. IV.4.2 X-ray diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of oriented slides of Z1V1S1M13

Clays were studied in three oriented aggregates using standard methods involving: drying at room temperature, solvation with glycerol (0.1:2 clay-to-water+glycerol ratio) and heating at 550°C for 24 h (0.1:2 clay-to-water) (Moore and Reynolds, 1997).

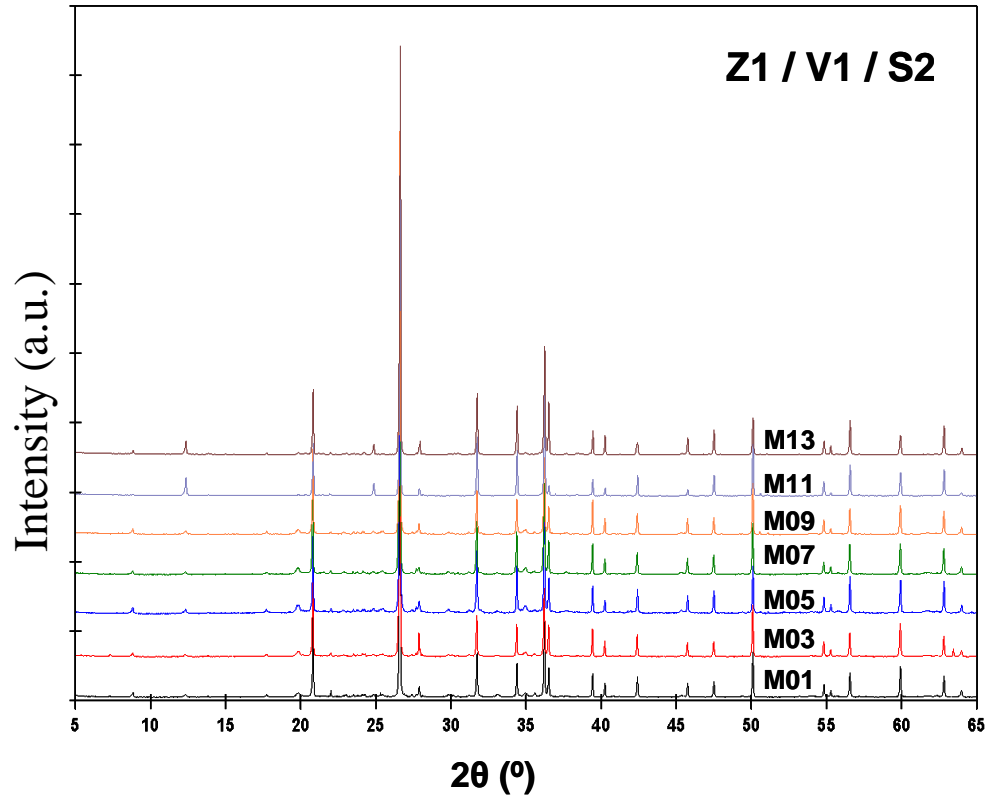


Fig. IV.4.3 X-ray powder-diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of Z1V1S2.

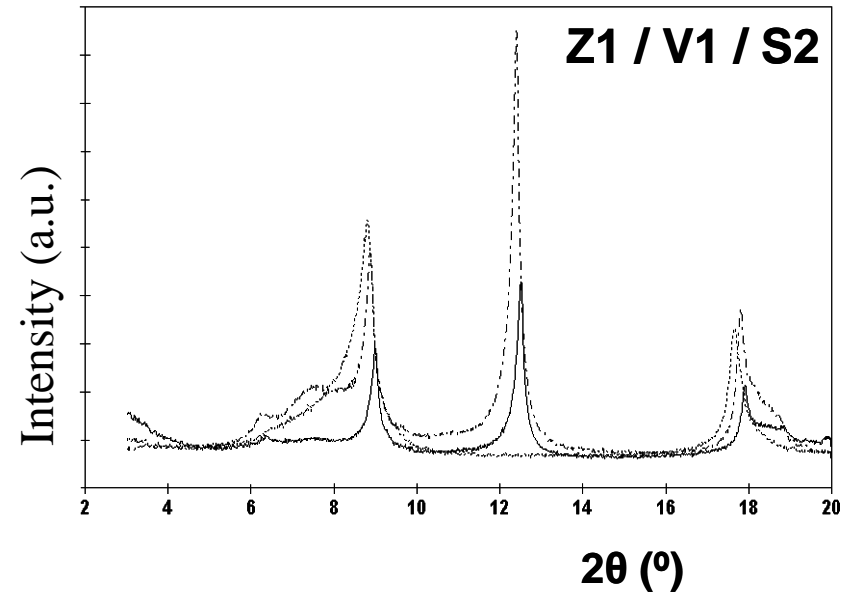


Fig. IV.4.4 X-ray diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of oriented slides of Z1V1S2M03

Clays were studied in three oriented aggregates using standard methods involving: drying at room temperature, solvation with glycerol (0.1:2 clay-to-water+glycerol ratio) and heating at 550°C for 24 h (0.1:2 clay-to-water) (Moore and Reynolds, 1997).

IV.5. Z5V1 landfill

Table IV.5.1 Depths from the surface, thicknesses and depths from the landfill base of the samples from Z5V1 landfill

Z5V1S1				Z5V1S2				Z5V1S3			
Sample	Minimum & maximum depths ^a (m)	Thickness (cm)	Average depth ^b (m)	Sample	Minimum & maximum depths ^a (m)	Thickness (cm)	Average depth ^b (cm)	Sample	Minimum & maximum depths ^a (m)	Thickness (cm)	Average depth ^b (m)
M01	6.20-6.25	5	0.03	M01	15.00-15.04	4	0.02	M01	13.60-13.63	3	0.02
M02	6.25-6.30	5	0.08	M02	15.04-15.065	2.5	0.05	M02	13.63-13.66	3	0.05
M03	6.30-6.34	4	0.12	M03	15.065-15.09	2.5	0.08	M03	13.66-13.69	3	0.08
M04	6.34-6.40	6	0.17	M04	15.09-15.15	6	0.12	M04	13.69-13.72	3	0.11
M05	6.70-7.40	70	0.85	M05	15.15-15.25	10	0.20	M05	13.72-13.82	10	0.17
M06	7.40-8.50	110	1.75	M06	15.25-15.35	10	0.30	M06	13.82-13.92	10	0.27
				M07	15.55-15.80	25	0.68	M07	14.12-14.22	10	0.57
								M08	14.60-14.70	10	1.05
								M09	15.25-15.35	10	1.70

^a Depths measured from the surface (i.e., including the waste), ^b Average depth measured from the waste bottom.

Table IV.5.2 pH, redox potential (Eh: mv), electrical conductivity (EC: mS/cm), water soluble organic/inorganic carbon (WSOC/WSIC: µg/g), moisture (h: %) of Z5V1 samples

Sample	Z5V1S1						Z5V1S2						Z5V1S3					
	pH	Eh	EC	WSOC	WSIC	h	pH	Eh	EC	WSOC	WSIC	h	pH	Eh	EC	WSOC	WSIC	h
M01	8.4	127	2.55	649	395	26.58	8.5	115	2.3	1115	406	15.74	8.2	134	2.53	1034	378	31.47
M02	8.7	110	1.78	541	294	12.13	8.6	108	2.72	1269	334	28.84	8.3	120	2.79	1214	375	19.57
M03	8.5	119	2.35	1376	305	13.17	8.6	105	2.53	1055	410	25.69	8.4	111	2.52	365	169	18.39
M04	8.5	120	2.47	1139	402	18.63	8.6	107	2.58	907	394	27.75	8.5	109	2.43	702	394	19.62
M05	8.4	115	1.54	402	255	10.66	8.6	136	2.42	939	422	24.57	8.6	103	2.42	713	480	25.36
M06	6.8	214	2.64	2598	13	9.48	8.6	131	2.46	596	486	22.7	8.6	112	2.34	349	203	29.07
M07							8.4	140	2.07	374	322	16.5	8.3	130	2.17	416	257	17.58
M08													7.7	179	1.02	73	70	13.23
M09													7.7	172	0.91	84	120	16.81

Table IV.5.3 Soluble ions (mmol/kg) in aqueous extracts of Z5V1 samples

Sample	Z5V1S1							Z5V1S2							Z5V1S3						
	Soluble cations				Soluble anions			Soluble cations				Soluble anions			Soluble cations				Soluble anions		
	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	Alk	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	Alk	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	Alk
M01	76.16	55.02	14.96	1.93	0.2	5.17	102.26	82.97	37.37	12.71	0.01	n.d.	3.23	91.45	129.02	71.09	29.4	2.93	n.d.	3.62	162.44
M02	44.12	33.18	4.83	0.16	n.d.	2.9	58.12	126.75	52.36	23.43	0.65	n.d.	4.07	141.85	96.17	45.89	21.74	0.88	0.05	4.72	122.58
M03	65.91	41.99	15.72	0.08	n.d.	4.13	101.73	106.7	47.56	18.77	0.22	n.d.	3.86	123.63	83.48	40.26	22.56	1.15	n.d.	1.63	118.13
M04	64.92	42.75	20.95	0.56	n.d.	3.76	119.44	106.2	52.81	25.4	0.34	n.d.	3.4	124.5	76.07	42.93	20.41	1.11	0.01	3.99	146.95
M05	48.21	26.35	8.98	0.61	n.d.	2.05	63.31	71.45	51.3	18.53	n.d.	n.d.	3	107.63	73.07	57.07	11.8	0.39	0.41	3.95	120.4
M06	n.d.	23.88	0.43	6.55	16.48	1.46	35.54	66.68	55.02	17.11	0.2	0.84	4.16	96.85	79.28	32.31	7.41	2.42	n.d.	1.94	96.04
M07								22.25	46.8	5.12	5.94	17.23	3.26	20.14	28.88	38.48	4.54	6.61	0.87	4.2	33.19
M08															n.d.	8.22	0.75	14.58	3.22	1.89	8.88
M09															0.24	5.04	1.18	16.58	3.32	1.67	10.19

Alk: alkalinity, n.d.: no detected. SO₄²⁻ concentrations no detected in this substratum.

Table IV.5.4 Heavy metals (µg/g) and iron (mg/g) of Z5V1 samples

Sample	Z5V1S1						Z5V1S2						Z5V1S3					
	Zn	Cd	Pb	Cr	Cu	Fe	Zn	Cd	Pb	Cr	Cu	Fe	Zn	Cd	Pb	Cr	Cu	Fe
M01	144.3	0.331	145.6	129.5	49.1	34.8	4.9	2.874	57.0	125.0	25.5	271.1	2.9	3.493	41.2	106.4	26.6	328.3
M02	38.3	0.030	10.4	84.4	5.3	25.5	3.2	1.534	30.4	146.1	16.7	225.6	3.2	1.069	36.3	107.0	19.8	343.0
M03	54.0	0.078	10.6	96.2	7.3	29.2	2.7	0.400	22.7	142.4	13.2	207.7	4.8	4.149	27.0	113.1	15.1	306.6
M04	68.3	0.108	13.2	129.0	12.4	28.5	2.9	0.520	23.2	126.7	15.8	202.3	3.1	2.886	4.1	97.9	6.1	228.0
M05	39.2	0.017	4.6	82.9	8.9	23.5	2.0	0.150	18.2	140.6	12.9	200.8	0.6	5.687	12.4	151.2	17.2	229.4
M06	49.6	0.028	6.9	89.5	9.3	33.0	1.2	0.105	14.7	137.9	21.5	191.5	0.6	2.638	10.2	202.8	18.7	235.7
M07							2.2	0.404	27.5	60.9	28.3	271.4	1.0	0.998	10.2	90.5	13.2	284.1
M08													0.7	4.506	12.3	181.6	22.5	329.4
M09													0.7	2.911	5.7	143.6	23.1	356.2

Table IV.5.5 Exchangeable cations and cationic-exchange capacities [cmol(+)/kg] of Z5V1 samples

Sample	Z5V1S1							Z5V1S2							Z5V1S3						
	Exchangeable cations						CEC	Exchangeable cations						CEC	Exchangeable cations						CEC
	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Σ		NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Σ		NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Σ	
M01	6.11	1.21	1.89	14.95	3.24	27.4	11.0	6.33	1	1	9.18	0.63	18.14	12.0	5.95	1.48	3.08	4.77	1.8	17.08	9.6
M02	4.41	1.1	1.09	7.66	1.56	15.82	7.1	10.82	1.9	1.9	8.84	1.01	24.47	18.4	6.42	0.79	1.88	11.7	1.22	22.01	73.2
M03	4.82	0.84	2.78	6.04	0.26	14.74	7.6	9.1	2.03	2.03	8.19	1.05	22.4	14.0	5.93	0.63	2.33	13.37	1.15	23.41	61.4
M04	7.08	1.16	3.29	7.5	0.36	19.39	13.3	9.75	2.02	2.02	8.46	1.14	23.39	17.0	4.67	0.42	1.93	27.77	1.17	35.96	42.0
M05	5.01	0.93	1.76	n.d.	0.25	7.95	7.5	7.39	2.2	2.2	16.38	6.65	34.82	21.3	9.76	3.03	2.66	21.52	4.09	41.06	88.9
M06	0.42	0.18	0.04	13.47	4.27	18.38	10.5	7.78	2.04	2.04	15.58	4.11	31.55	20.3	7.87	2.15	1.34	42.03	9.77	63.16	18.2
M07								1.92	0.8	0.8	22.55	4.53	30.6	15.5	2.42	0.65	0.66	34.01	19.57	57.31	6.6
M08															0.1	0.07	0.14	32.97	18.97	52.25	13.5
M09															0.21	0.1	0.15	29.28	23.42	53.16	9.6

Σ: sum of exchangeable cations, CEC: cationic-exchange capacity, n.d.: no detected.

Table IV.5.6 Semi-quantitative average mineralogical composition (mass %, DRX) and specific surface area (m²/g) of Z5V1 samples

Sample	Z5V1S1								Z5V1S2							
	Sheet silicates	Quartz	Feldspars		Calcite	Dolomite	Pyrite	Se	Sheet silicates	Quartz	Feldspars		Calcite	Dolomite	Pyrite	Se
			Na	K							Na	K				
M01	33	50	11	1.1	4	0.9	0.4	7	32	50	12	n.d.	6	0.4	n.d.	9
M02	4	94	2	0.1	n.d.	n.d.	n.d.	8	50	15	1	n.d.	34	n.d.	n.d.	23
M03	60	21	14	1.3	3	0.6	n.d.	4	41	10	0	n.d.	49	n.d.	n.d.	23
M04	50	28	8	0.7	13	0.2	n.d.	10	42	13	1	0.5	44	n.d.	n.d.	25
M05	30	54	12	2	n.d.	0.9	0.3	5	49	8	1	0.5	42	n.d.	n.d.	26
M06	27	64	9	0.4	n.d.	0.5	n.d.	8	45	10	0	0.3	44	n.d.	n.d.	24
M07									43	22	23	5.7	5	1.4	0.5	6

Sample	Z5V1S3							
	Sheet silicates	Quartz	Feldspars		Calcite	Dolomite	Pyrite	Se
			Na	K				
M01	36	46	13	1.1	3.2	0.5	0.4	5
M02	29	57	10	1.7	1.3	0.6	n.d.	6
M03	35	54	6	1.1	3.3	0.5	n.d.	8
M04	29	45	18	1.5	6.9	0.3	n.d.	5
M05	51	10	1	0.4	37.4	n.d.	n.d.	33
M06	50	13	1	0.5	35.4	n.d.	n.d.	33
M07	32	47	15	1.2	4.9	n.d.	n.d.	6
M08	49	38	10	1.8	n.d.	0.8	n.d.	18
M09	26	64	8	0.8	n.d.	0.5	n.d.	16

Table IV.5.7 Semi-quantitative sheet silicates composition (mass %, DRX) from selected Z5V1 samples

Sample	Z5V1S1			Sample	Z5V1S2			Sample	Z5V1S3		
	Illite	Smectite	Chlorite		Illite	Smectite	Chlorite		Illite	Smectite	Chlorite
M01	20	11	2	M01	11	17	4	M01	13	26	7
M04	16	30	4	M02	20	22	8	M02	7	21	1
M06	7	18	2	M07	11	0	32	M05	30	15	6

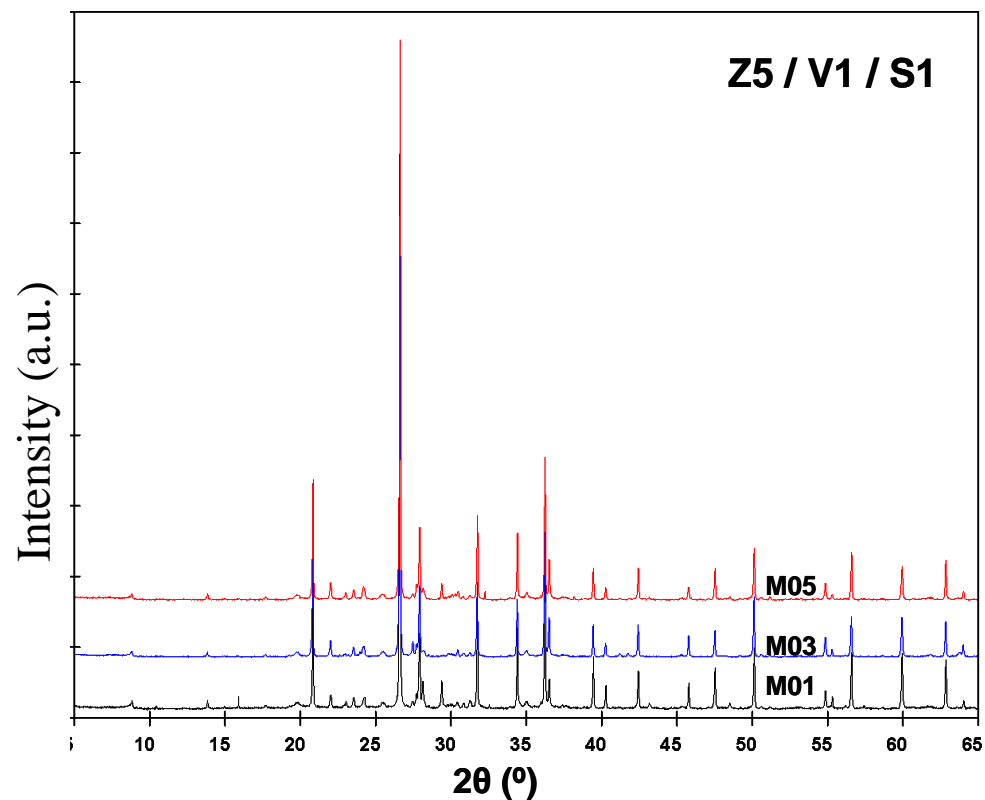


Fig. IV.5.1 X-ray powder-diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of Z5V1S1.

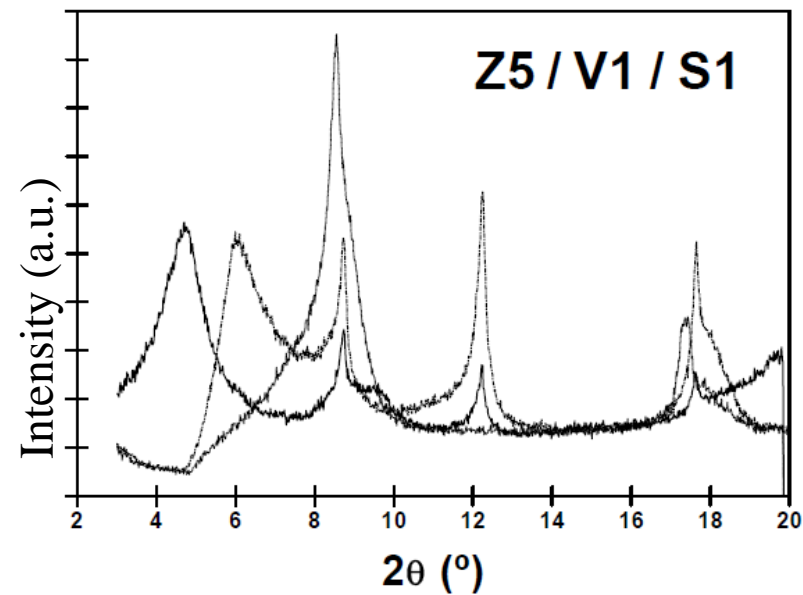


Fig. IV.5.2 X-ray diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of oriented slides of Z5V1S1M04

Clays were studied in three oriented aggregates using standard methods involving: drying at room temperature, solvation with glycerol (0.1:2 clay-to-water+glycerol ratio) and heating at 550°C for 24 h (0.1:2 clay-to-water) (Moore and Reynolds, 1997).

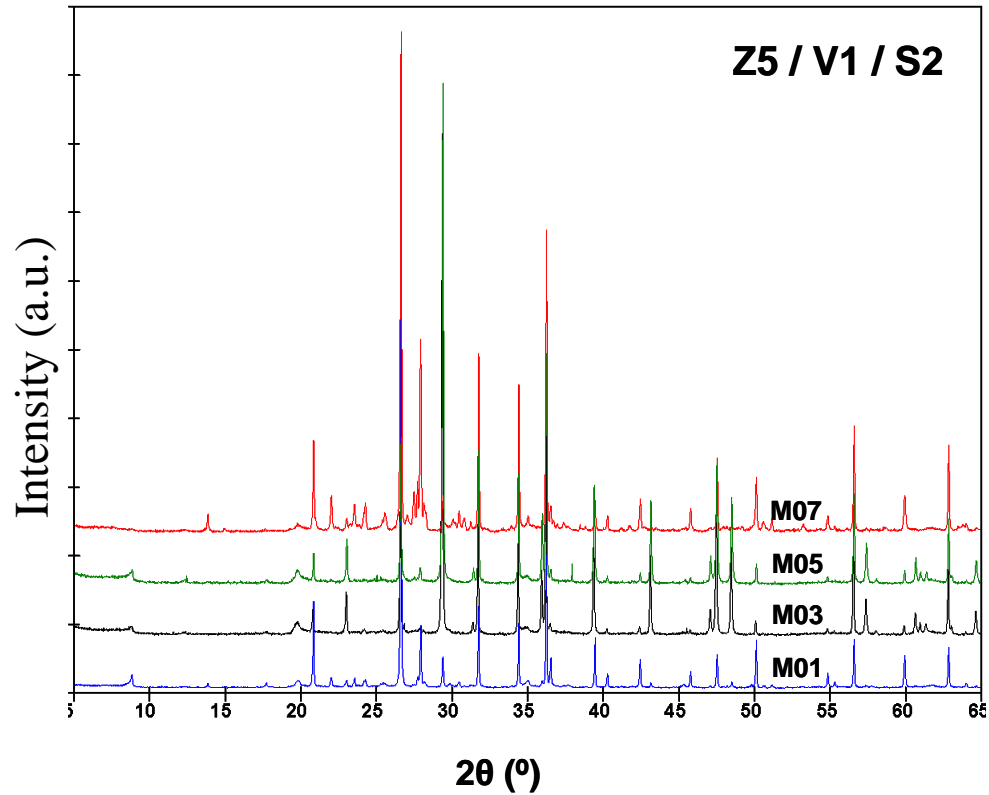


Fig. IV.5.3 X-ray powder-diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of Z5V1S2.

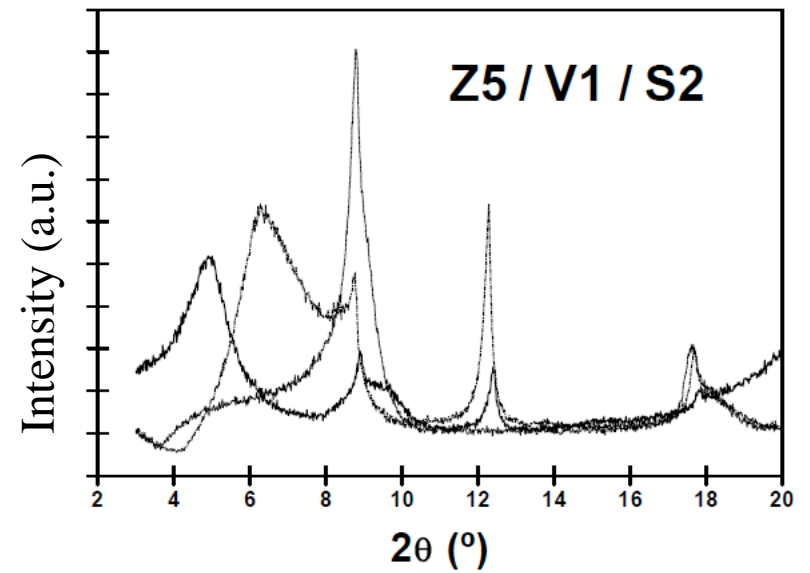


Fig. IV.5.4 X-ray diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of oriented slides of Z5V1S2M07

Clays were studied in three oriented aggregates using standard methods involving: drying at room temperature, solvation with glycerol (0.1:2 clay-to-water+glycerol ratio) and heating at 550°C for 24 h (0.1:2 clay-to-water) (Moore and Reynolds, 1997).

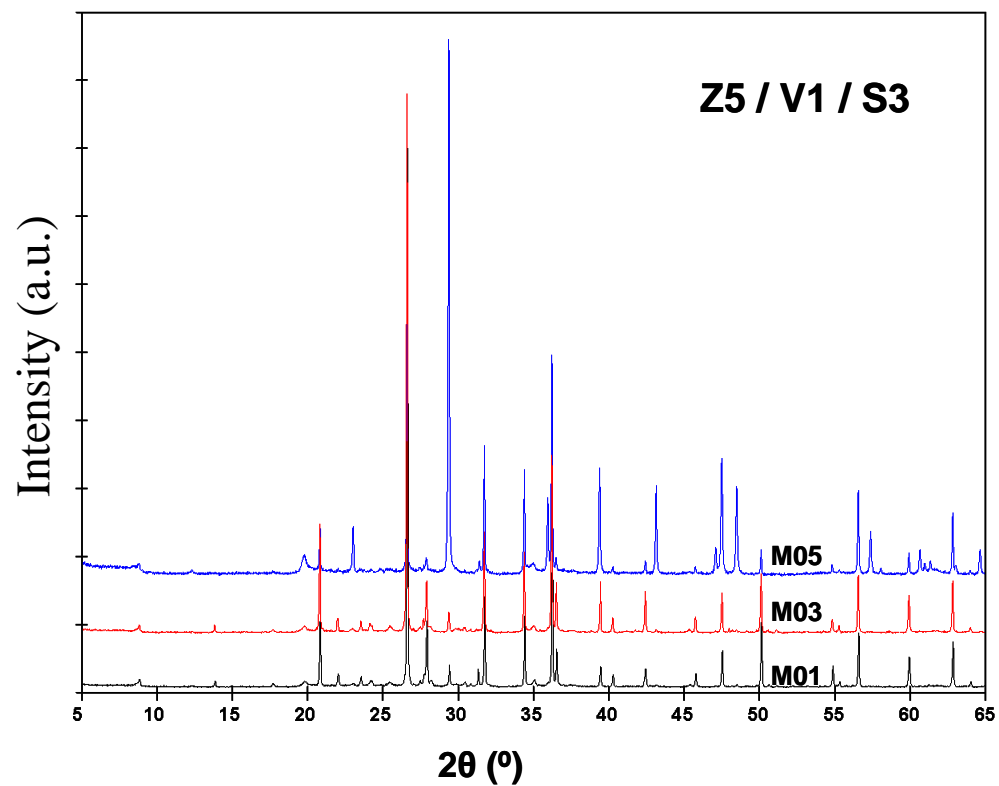


Fig. IV.5.5 X-ray powder-diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of Z5V1S3.

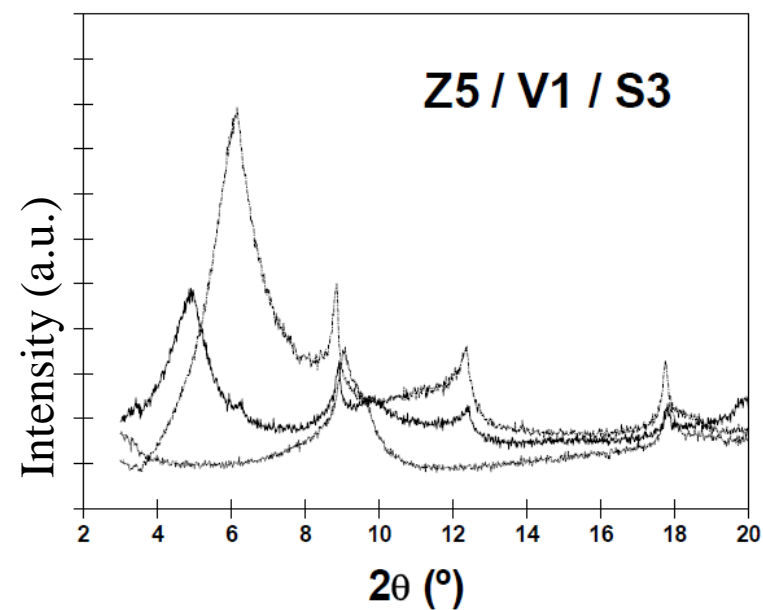


Fig. IV.5.6 X-ray diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of oriented slides of Z5V1S3M02

Clays were studied in three oriented aggregates using standard methods involving: drying at room temperature, solvation with glycerol (0.1:2 clay-to-water+glycerol ratio) and heating at 550°C for 24 h (0.1:2 clay-to-water) (Moore and Reynolds, 1997).

APPENDIX V. PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS FOLLOWED BY A VARIMAX ROTATION

Table V.1. Correlation matrix of the 34 variables (1 out of 3)

	pH	Eh	EC	WSOC	WSIC	h	Sol_NH ₄ ⁺	Sol_Na ⁺	Sol_K ⁺	Sol_Ca ²⁺	Sol_Mg ²⁺	Sol_Cl ⁻	→
pH	1	-0.712	0.260	0.066	0.309	0.053	0.267	0.210	0.208	0.092	0.254	0.167	...
Eh	-0.712	1	-0.384	-0.342	-0.363	-0.090	-0.501	-0.314	-0.487	-0.014	-0.164	-0.272	...
EC	0.260	-0.384	1	0.159	0.740	0.088	0.092	0.973	0.208	0.100	0.378	0.950	...
WSOC	0.066	-0.342	0.159	1	0.171	-0.078	0.650	0.059	0.662	-0.101	-0.023	-0.029	...
WSIC	0.309	-0.363	0.740	0.171	1	0.222	0.299	0.737	0.351	0.059	0.292	0.656	...
h	0.053	-0.090	0.088	-0.078	0.222	1	0.137	0.077	0.121	0.094	0.346	0.052	...
Sol_NH₄⁺	0.267	-0.501	0.092	0.650	0.299	0.137	1	-0.006	0.938	-0.115	-0.181	-0.131	...
Sol_Na⁺	0.210	-0.314	0.973	0.059	0.737	0.077	-0.006	1	0.124	0.061	0.398	0.973	...
Sol_K⁺	0.208	-0.487	0.208	0.662	0.351	0.121	0.938	0.124	1	-0.128	-0.158	0.003	...
Sol_Ca²⁺	0.092	-0.014	0.100	-0.101	0.059	0.094	-0.115	0.061	-0.128	1	0.192	0.079	...
Sol_Mg²⁺	0.254	-0.164	0.378	-0.023	0.292	0.346	-0.181	0.398	-0.158	0.192	1	0.398	...
Sol_Cl⁻	0.167	-0.272	0.950	-0.029	0.656	0.052	-0.131	0.973	0.003	0.079	0.398	1	...
Alk	0.367	-0.563	0.162	0.681	0.342	0.164	0.957	0.059	0.927	-0.112	-0.095	-0.067	...
Sol_SO₄²⁻	0.282	-0.056	0.450	-0.198	0.417	0.065	-0.147	0.413	-0.097	0.291	0.206	0.397	...
Sol_F⁻	0.148	-0.166	0.870	-0.060	0.730	0.052	-0.146	0.929	-0.018	0.076	0.350	0.931	...
Ex_NH₄⁺	0.254	-0.484	0.063	0.620	0.285	0.171	0.951	-0.036	0.873	-0.149	-0.178	-0.158	...
Ex_Na⁺	0.276	-0.345	0.936	0.116	0.726	0.120	0.117	0.903	0.207	-0.015	0.227	0.873	...
Ex_K⁺	0.360	-0.508	0.228	0.555	0.433	0.221	0.867	0.136	0.872	-0.134	-0.065	0.019	...
Ex_Ca²⁺	0.526	-0.232	0.365	-0.109	0.310	0.069	-0.034	0.357	-0.080	0.138	0.266	0.364	...
Ex_Mg²⁺	0.412	-0.097	-0.025	-0.224	0.165	0.551	-0.074	-0.027	-0.161	0.017	0.471	-0.013	...
CEC	0.206	-0.131	0.080	0.121	0.182	0.413	0.246	0.043	0.231	-0.136	0.143	-0.010	...
Sheet silicates	0.232	0.037	-0.055	-0.089	0.128	0.579	0.082	-0.069	0.035	-0.117	0.313	-0.078	...
Qtz	-0.444	0.180	-0.203	-0.053	-0.351	-0.483	-0.243	-0.181	-0.212	0.162	-0.349	-0.138	...
Nfs	0.186	-0.253	0.015	0.297	-0.006	-0.310	0.219	-0.027	0.249	-0.039	-0.058	-0.086	...
Kfs	0.256	-0.208	0.039	-0.121	-0.085	-0.183	-0.068	0.048	-0.049	0.030	0.240	0.073	...
Cal	0.292	-0.303	0.518	0.220	0.481	-0.006	0.270	0.516	0.292	-0.094	0.066	0.463	...
Dol	0.358	-0.052	-0.021	-0.150	0.061	-0.008	-0.016	-0.047	-0.086	-0.037	0.052	-0.035	...
SSA	0.285	-0.046	-0.143	-0.169	0.063	0.626	0.054	-0.157	-0.031	-0.061	0.349	-0.153	...
Zn	-0.120	0.131	-0.006	-0.098	-0.039	0.058	-0.136	-0.046	-0.136	0.686	-0.004	-0.023	...
Cd	-0.055	0.019	-0.002	0.017	-0.008	0.031	0.034	-0.063	0.019	0.607	-0.050	-0.069	...
Pb	0.153	-0.042	-0.093	-0.056	0.056	0.403	0.101	-0.120	0.067	0.298	0.167	-0.127	...
Cr	0.090	-0.122	0.626	0.252	0.617	0.166	0.219	0.560	0.263	0.064	0.113	0.505	...
Cu	0.196	0.033	0.527	-0.239	0.492	0.237	-0.165	0.595	-0.125	0.200	0.463	0.573	...
Fe	0.155	-0.274	0.048	0.376	0.107	-0.016	0.527	-0.027	0.497	-0.085	-0.120	-0.127	...

Eh: redox potential, EC: electrical conductivity, WSOC: water soluble organic carbon, WSIC: water soluble inorganic carbon, h: moisture, Sol_NH₄⁺: soluble ammonium, Sol_Na⁺: soluble sodium, Sol_K⁺: soluble potassium, Sol_Ca²⁺: soluble calcium, Sol_Mg²⁺: soluble magnesium, Sol_Cl⁻: soluble chloride, Alk: alkalinity, Sol_SO₄²⁻: soluble sulphate, Sol_F⁻: soluble fluoride, Ex_NH₄⁺: exchangeable ammonium, Ex_Na⁺: exchangeable sodium, Ex_K⁺: exchangeable potassium, Ex_Ca²⁺: exchangeable calcium, Ex_Mg²⁺: exchangeable magnesium, CEC: cationic exchange capacity, Qtz: quartz, Nfs: Na-feldspar, Kfs: K-feldspar, Cal: calcite, Dol: dolomite, SSA: specific surface area.

Table V.1. Correlation matrix of the 34 variables (2 out of 3)

	←	Alk	Sol_SO ₄ ²⁻	Sol_F ⁻	Ex_NH ₄ ⁺	Ex_Na ⁺	Ex_K ⁺	Ex_Ca ²⁺	Ex_Mg ²⁺	CEC	Sheet silicates	→
pH	...	0.367	0.282	0.148	0.254	0.276	0.360	0.526	0.412	0.206	0.232	...
Eh	...	-0.563	-0.056	-0.166	-0.484	-0.345	-0.508	-0.232	-0.097	-0.131	0.037	...
EC	...	0.162	0.450	0.870	0.063	0.936	0.228	0.365	-0.025	0.080	-0.055	...
WSOC	...	0.681	-0.198	-0.060	0.620	0.116	0.555	-0.109	-0.224	0.121	-0.089	...
WSIC	...	0.342	0.417	0.730	0.285	0.726	0.433	0.310	0.165	0.182	0.128	...
h	...	0.164	0.065	0.052	0.171	0.120	0.221	0.069	0.551	0.413	0.579	...
Sol_NH₄⁺	...	0.957	-0.147	-0.146	0.951	0.117	0.867	-0.034	-0.074	0.246	0.082	...
Sol_Na⁺	...	0.059	0.413	0.929	-0.036	0.903	0.136	0.357	-0.027	0.043	-0.069	...
Sol_K⁺	...	0.927	-0.097	-0.018	0.873	0.207	0.872	-0.080	-0.161	0.231	0.035	...
Sol_Ca²⁺	...	-0.112	0.291	0.076	-0.149	-0.015	-0.134	0.138	0.017	-0.136	-0.117	...
Sol_Mg²⁺	...	-0.095	0.206	0.350	-0.178	0.227	-0.065	0.266	0.471	0.143	0.313	...
Sol_Cl⁻	...	-0.067	0.397	0.931	-0.158	0.873	0.019	0.364	-0.013	-0.010	-0.078	...
Alk	...	1	-0.142	-0.097	0.927	0.178	0.907	0.032	0.001	0.350	0.149	...
Sol_SO₄²⁻	...	-0.142	1	0.390	-0.189	0.455	-0.058	0.160	0.055	-0.131	-0.003	...
Sol_F⁻	...	-0.097	0.390	1	-0.170	0.813	0.019	0.357	0.007	0.012	-0.054	...
Ex_NH₄⁺	...	0.927	-0.189	-0.170	1	0.121	0.877	-0.041	-0.029	0.308	0.131	...
Ex_Na⁺	...	0.178	0.455	0.813	0.121	1	0.283	0.391	0.024	0.137	0.066	...
Ex_K⁺	...	0.907	-0.058	0.019	0.877	0.283	1	0.055	0.089	0.375	0.270	...
Ex_Ca²⁺	...	0.032	0.160	0.357	-0.041	0.391	0.055	1	0.479	0.260	0.319	...
Ex_Mg²⁺	...	0.001	0.055	0.007	-0.029	0.024	0.089	0.479	1	0.423	0.803	...
CEC	...	0.350	-0.131	0.012	0.308	0.137	0.375	0.260	0.423	1	0.487	...
Sheet silicate	...	0.149	-0.003	-0.054	0.131	0.066	0.270	0.319	0.803	0.487	1	...
Qtz	...	-0.335	-0.038	-0.165	-0.310	-0.326	-0.442	-0.517	-0.707	-0.526	-0.876	...
Nfs	...	0.243	-0.079	-0.103	0.145	-0.096	0.224	-0.134	-0.263	-0.110	-0.372	...
Kfs	...	-0.063	0.103	-0.007	-0.111	-0.040	-0.056	-0.007	-0.056	-0.199	-0.225	...
Cal	...	0.314	0.055	0.494	0.348	0.576	0.299	0.446	-0.067	0.191	-0.034	...
Dol	...	-0.008	0.184	-0.043	-0.019	0.057	0.024	0.435	0.319	0.096	0.246	...
SSA	...	0.114	0.012	-0.147	0.130	-0.050	0.212	0.206	0.867	0.462	0.881	...
Zn	...	-0.135	0.019	-0.017	-0.139	-0.077	-0.143	0.018	-0.086	-0.078	-0.087	...
Cd	...	0.050	-0.043	-0.060	0.030	-0.067	0.004	0.032	-0.088	0.048	-0.096	...
Pb	...	0.087	0.074	-0.134	0.063	-0.103	0.110	-0.069	0.363	0.233	0.372	...
Cr	...	0.267	0.295	0.503	0.231	0.700	0.318	0.343	0.108	0.251	0.134	...
Cu	...	-0.145	0.426	0.622	-0.206	0.455	-0.091	0.403	0.256	0.101	0.167	...
Fe	...	0.544	-0.184	-0.115	0.501	0.051	0.409	0.070	-0.003	0.381	-0.032	...

Eh: redox potential, EC: electrical conductivity, WSOC: water soluble organic carbon, WSIC: water soluble inorganic carbon, h: moisture, Sol_NH₄⁺: soluble ammonium, Sol_Na⁺: soluble sodium, Sol_K⁺: soluble potassium, Sol_Ca²⁺: soluble calcium, Sol_Mg²⁺: soluble magnesium, Sol_Cl⁻: soluble chloride, Alk: alkalinity, Sol_SO₄²⁻: soluble sulphate, Sol_F⁻: soluble fluoride, Ex_NH₄⁺: exchangeable ammonium, Ex_Na⁺: exchangeable sodium, Ex_K⁺: exchangeable potassium, Ex_Ca²⁺: exchangeable calcium, Ex_Mg²⁺: exchangeable magnesium, CEC: cationic exchange capacity, Qtz: quartz, Nafs: Na-feldspar, Kfs: K-feldspar, Cal: calcite, Dol: dolomite, SSA: specific surface area.

Table V.1. Correlation matrix of the 34 variables (3 out of 3)

	←	Qtz	Nfs	Kfs	Cal	Dol	SSA	Zn	Cd	Pb	Cr	Cu	Fe
pH	...	-0.444	0.186	0.256	0.292	0.358	0.285	-0.120	-0.055	0.153	0.090	0.196	0.155
Eh	...	0.180	-0.253	-0.208	-0.303	-0.052	-0.046	0.131	0.019	-0.042	-0.122	0.033	-0.274
EC	...	-0.203	0.015	0.039	0.518	-0.021	-0.143	-0.006	-0.002	-0.093	0.626	0.527	0.048
WSOC	...	-0.053	0.297	-0.121	0.220	-0.150	-0.169	-0.098	0.017	-0.056	0.252	-0.239	0.376
WSIC	...	-0.351	-0.006	-0.085	0.481	0.061	0.063	-0.039	-0.008	0.056	0.617	0.492	0.107
h	...	-0.483	-0.310	-0.183	-0.006	-0.008	0.626	0.058	0.031	0.403	0.166	0.237	-0.016
Sol_NH₄⁺	...	-0.243	0.219	-0.068	0.270	-0.016	0.054	-0.136	0.034	0.101	0.219	-0.165	0.527
Sol_Na⁺	...	-0.181	-0.027	0.048	0.516	-0.047	-0.157	-0.046	-0.063	-0.120	0.560	0.595	-0.027
Sol_K⁺	...	-0.212	0.249	-0.049	0.292	-0.086	-0.031	-0.136	0.019	0.067	0.263	-0.125	0.497
Sol_Ca²⁺	...	0.162	-0.039	0.030	-0.094	-0.037	-0.061	0.686	0.607	0.298	0.064	0.200	-0.085
Sol_Mg²⁺	...	-0.349	-0.058	0.240	0.066	0.052	0.349	-0.004	-0.050	0.167	0.113	0.463	-0.120
Sol_Cl⁻	...	-0.138	-0.086	0.073	0.463	-0.035	-0.153	-0.023	-0.069	-0.127	0.505	0.573	-0.127
Alk	...	-0.335	0.243	-0.063	0.314	-0.008	0.114	-0.135	0.050	0.087	0.267	-0.145	0.544
Sol_SO₄²⁻	...	-0.038	-0.079	0.103	0.055	0.184	0.012	0.019	-0.043	0.074	0.295	0.426	-0.184
Sol_F⁻	...	-0.165	-0.103	-0.007	0.494	-0.043	-0.147	-0.017	-0.060	-0.134	0.503	0.622	-0.115
Ex_NH₄⁺	...	-0.310	0.145	-0.111	0.348	-0.019	0.130	-0.139	0.030	0.063	0.231	-0.206	0.501
Ex_Na⁺	...	-0.326	-0.096	-0.040	0.576	0.057	-0.050	-0.077	-0.067	-0.103	0.700	0.455	0.051
Ex_K⁺	...	-0.442	0.224	-0.056	0.299	0.024	0.212	-0.143	0.004	0.110	0.318	-0.091	0.409
Ex_Ca²⁺	...	-0.517	-0.134	-0.007	0.446	0.435	0.206	0.018	0.032	-0.069	0.343	0.403	0.070
Ex_Mg²⁺	...	-0.707	-0.263	-0.056	-0.067	0.319	0.867	-0.086	-0.088	0.363	0.108	0.256	-0.003
CEC	...	-0.526	-0.110	-0.199	0.191	0.096	0.462	-0.078	0.048	0.233	0.251	0.101	0.381
Sheet silicates	...	-0.876	-0.372	-0.225	-0.034	0.246	0.881	-0.087	-0.096	0.372	0.134	0.167	-0.032
Qtz	...	1	0.248	0.141	-0.403	-0.308	-0.716	0.166	0.123	-0.201	-0.334	-0.274	-0.157
Nfs	...	0.248	1	0.309	-0.188	0.011	-0.385	-0.120	-0.006	-0.092	-0.055	-0.174	0.396
Kfs	...	0.141	0.309	1	-0.158	0.102	-0.100	-0.061	-0.103	0.140	-0.236	0.032	-0.116
Cal	...	-0.403	-0.188	-0.158	1	0.034	-0.146	-0.104	-0.029	-0.333	0.493	0.269	0.278
Dol	...	-0.308	0.011	0.102	0.034	1	0.199	-0.076	-0.091	0.085	-0.032	0.152	-0.085
SSA	...	-0.716	-0.385	-0.100	-0.146	0.199	1	-0.065	-0.084	0.450	-0.020	0.111	-0.093
Zn	...	0.166	-0.120	-0.061	-0.104	-0.076	-0.065	1	0.917	0.397	0.111	0.065	-0.142
Cd	...	0.123	-0.006	-0.103	-0.029	-0.091	-0.084	0.917	1	0.311	0.207	0.001	0.134
Pb	...	-0.201	-0.092	0.140	-0.333	0.085	0.450	0.397	0.311	1	0.023	0.176	-0.174
Cr	...	-0.334	-0.055	-0.236	0.493	-0.032	-0.020	0.111	0.207	0.023	1	0.332	0.311
Cu	...	-0.274	-0.174	0.032	0.269	0.152	0.111	0.065	0.001	0.176	0.332	1	-0.157
Fe	...	-0.157	0.396	-0.116	0.278	-0.085	-0.093	-0.142	0.134	-0.174	0.311	-0.157	1

Eh: redox potential, EC: electrical conductivity, WSOC: water soluble organic carbon, WSIC: water soluble inorganic carbon, h: moisture, Sol_NH₄⁺: soluble ammonium, Sol_Na⁺: soluble sodium, Sol_K⁺: soluble potassium, Sol_Ca²⁺: soluble calcium, Sol_Mg²⁺: soluble magnesium, Sol_Cl⁻: soluble chloride, Alk: alkalinity, Sol_SO₄²⁻: soluble sulphate, Sol_F⁻: soluble fluoride, Ex_NH₄⁺: exchangeable ammonium, Ex_Na⁺: exchangeable sodium, Ex_K⁺: exchangeable potassium, Ex_Ca²⁺: exchangeable calcium, Ex_Mg²⁺: exchangeable magnesium, CEC: cationic exchange capacity, Qtz: quartz, Nfs: Na-feldspar, Kfs: K-feldspar, Cal: calcite, Dol: dolomite, SSA: specific surface area.

Table V.2. Correlation matrix of the 34 variables (sig. unilateral) (1 out of 3)

When correlation coefficient is < 0.05, then it is significant.

	pH	Eh	EC	WSOC	WSIC	h	Sol_NH4	Sol_Na	Sol_K	Sol_Ca	Sol_Mg	Sol_Cl	→
pH		0	0.001	0.227	0	0.272	0.001	0.008	0.008	0.147	0.002	0.027	...
Eh	0		0	0	0	0.150	0	0	0	0.438	0.030	0.001	...
EC	0.001	0		0.033	0	0.158	0.147	0	0.008	0.125	0	0	...
WSOC	0.227	0	0.033		0.025	0.185	0	0.250	0	0.124	0.396	0.370	...
WSIC	0	0	0	0.025		0.005	0	0	0	0.249	0	0	...
h	0.272	0.150	0.158	0.185	0.005		0.058	0.190	0.083	0.142	0	0.276	...
Sol_NH4⁺	0.001	0	0.147	0	0	0.058		0.473	0	0.094	0.019	0.066	...
Sol_Na⁺	0.008	0	0	0.250	0	0.190	0.473		0.078	0.243	0	0	...
Sol_K⁺	0.008	0	0.008	0	0	0.083	0	0.078		0.071	0.035	0.487	...
Sol_Ca²⁺	0.147	0.438	0.125	0.124	0.249	0.142	0.094	0.243	0.071		0.014	0.183	...
Sol_Mg²⁺	0.002	0.030	0	0.396	0	0	0.019	0	0.035	0.014		0	...
Sol_Cl	0.027	0.001	0	0.370	0	0.276	0.066	0	0.487	0.183	0		...
Alk	0	0	0.031	0	0	0.030	0	0.250	0	0.100	0.138	0.221	...
Sol_SO4²⁻	0.001	0.262	0	0.011	0	0.228	0.046	0	0.134	0	0.009	0	...
Sol_F⁻	0.044	0.028	0	0.248	0	0.274	0.046	0	0.416	0.192	0	0	...
Ex_NH4⁺	0.002	0	0.236	0	0	0.025	0	0.339	0	0.043	0.020	0.035	...
Ex_Na⁺	0.001	0	0	0.091	0	0.084	0.091	0	0.008	0.431	0.004	0	...
Ex_K⁺	0	0	0.004	0	0	0.005	0	0.059	0	0.063	0.228	0.415	...
Ex_Ca²⁺	0	0.004	0	0.105	0	0.214	0.347	0	0.180	0.057	0.001	0	...
Ex_Mg²⁺	0	0.132	0.388	0.005	0.029	0	0.199	0.379	0.032	0.422	0	0.440	...
CEC	0.009	0.066	0.180	0.083	0.018	0	0.002	0.311	0.004	0.059	0.051	0.456	...
Sheet silicates	0.004	0.335	0.264	0.153	0.071	0	0.174	0.216	0.346	0.091	0	0.185	...
Qtz	0	0.019	0.010	0.272	0	0	0.002	0.019	0.007	0.032	0	0.057	...
Nfs	0.016	0.002	0.431	0	0.472	0	0.006	0.377	0.002	0.328	0.254	0.161	...
Kfs	0.001	0.008	0.328	0.083	0.165	0.017	0.218	0.293	0.289	0.364	0.003	0.202	...
Cal	0	0	0	0.005	0	0.471	0.001	0	0	0.141	0.226	0	...
Dol	0	0.277	0.405	0.043	0.244	0.464	0.428	0.294	0.163	0.337	0.276	0.346	...
SSA	0	0.298	0.050	0.026	0.236	0	0.270	0.036	0.362	0.244	0	0.039	...
Zn	0.084	0.067	0.474	0.131	0.329	0.254	0.060	0.299	0.059	0	0.483	0.396	...
Cd	0.266	0.415	0.491	0.421	0.465	0.362	0.349	0.234	0.416	0	0.283	0.214	...
Pb	0.040	0.317	0.143	0.261	0.260	0	0.124	0.085	0.222	0	0.028	0.072	...
Cr	0.153	0.082	0	0.002	0	0.028	0.006	0	0.001	0.234	0.098	0	...
Cu	0.012	0.353	0	0.003	0	0.003	0.029	0	0.076	0.011	0	0	...
Fe	0.037	0.001	0.291	0	0.111	0.426	0	0.378	0	0.165	0.085	0.072	...

Eh: redox potential, EC: electrical conductivity, WSOC: water soluble organic carbon, WSIC: water soluble inorganic carbon, h: moisture, Sol_NH4⁺: soluble ammonium, Sol_Na⁺: soluble sodium, Sol_K⁺: soluble potassium, Sol_Ca²⁺: soluble calcium, Sol_Mg²⁺: soluble magnesium, Sol_Cl: soluble chloride, Alk: alkalinity, Sol_SO4²⁻: soluble sulphate, Sol_F: soluble fluoride, Ex_NH4⁺: exchangeable ammonium, Ex_Na⁺: exchangeable sodium, Ex_K⁺: exchangeable potassium, Ex_Ca²⁺: exchangeable calcium, Ex_Mg²⁺: exchangeable magnesium, CEC: cationic exchange capacity, Qtz: quartz, Nafs: Na-feldspar, Kfs: K-feldspar, Cal: calcite, Dol: dolomite, SSA: specific surface area.

Table V.2. Correlation matrix of the 34 variables (sig. unilateral) (2 out of 3)

When correlation coefficient is < 0.05, then it is significant.

	←	Alk	Sol_SO ₄ ²⁻	Sol_F ⁻	Ex_NH ₄ ⁺	Ex_Na ⁺	Ex_K ⁺	Ex_Ca ²⁺	Ex_Mg ²⁺	CEC	Sheet silicates	→
pH	..	0	0.001	0.044	0.002	0.001	0	0	0	0.009	0.004	...
Eh	..	0	0.262	0.028	0	0	0	0.004	0.132	0.066	0.335	...
EC	..	0.031	0	0	0.236	0	0.004	0	0.388	0.180	0.264	...
WSOC	..	0	0.011	0.248	0	0.091	0	0.105	0.005	0.083	0.153	...
WSIC	..	0	0	0	0	0	0	0	0.029	0.018	0.071	...
h	..	0.030	0.228	0.274	0.025	0.084	0.005	0.214	0	0	0	...
Sol_NH₄⁺	..	0	0.046	0.046	0	0.091	0	0.347	0.199	0.002	0.174	...
Sol_Na⁺	..	0.250	0	0	0.339	0	0.059	0	0.379	0.311	0.216	...
Sol_K⁺	..	0	0.134	0.416	0	0.008	0	0.180	0.032	0.004	0.346	...
Sol_Ca²⁺	..	0.100	0	0.192	0.043	0.431	0.063	0.057	0.422	0.059	0.091	...
Sol_Mg²⁺	..	0.138	0.009	0	0.020	0.004	0.228	0.001	0	0.051	0	...
Sol_Cl⁻	..	0.221	0	0	0.035	0	0.415	0	0.440	0.456	0.185	...
Alk	..		0.052	0.134	0	0.020	0	0.358	0.494	0	0.043	...
Sol_SO₄²⁻	..	0.052		0	0.014	0	0.253	0.033	0.265	0.066	0.485	...
Sol_F⁻	..	0.134	0		0.025	0	0.415	0	0.467	0.446	0.268	...
Ex_NH₄⁺	..	0	0.014	0.025		0.083	0	0.319	0.371	0	0.067	...
Ex_Na⁺	..	0.020	0	0	0.083		0	0	0.390	0.058	0.224	...
Ex_K⁺	..	0	0.253	0.415	0	0		0.263	0.153	0	0.001	...
Ex_Ca²⁺	..	0.358	0.033	0	0.319	0	0.263		0	0.001	0	...
Ex_Mg²⁺	..	0.494	0.265	0.467	0.371	0.390	0.153	0		0	0	...
CEC	..	0	0.066	0.446	0	0.058	0	0.001	0		0	...
Sheet silicates	..	0.043	0.485	0.268	0.067	0.224	0.001	0	0	0		...
Qtz	..	0	0.333	0.029	0	0	0	0	0	0	0	...
Nfs	..	0.002	0.183	0.119	0.048	0.135	0.005	0.062	0.001	0.105	0	...
Kfs	..	0.234	0.120	0.467	0.102	0.325	0.262	0.470	0.261	0.011	0.005	...
Cal	..	0	0.266	0	0	0	0	0	0.221	0.014	0.347	...
Dol	..	0.464	0.017	0.311	0.414	0.258	0.392	0	0	0.137	0.002	...
SSA	..	0.095	0.446	0.046	0.068	0.283	0.007	0.009	0	0	0	...
Zn	..	0.060	0.414	0.422	0.055	0.190	0.050	0.421	0.163	0.187	0.159	...
Cd	..	0.283	0.312	0.248	0.364	0.223	0.480	0.355	0.158	0.293	0.135	...
Pb	..	0.159	0.199	0.062	0.237	0.118	0.103	0.216	0	0.003	0	...
Cr	..	0.001	0	0	0.004	0	0	0	0.108	0.002	0.062	...
Cu	..	0.048	0	0	0.009	0	0.150	0	0.001	0.123	0.027	...
Fe	..	0	0.017	0.094	0	0.279	0	0.213	0.487	0	0.358	...

Eh: redox potential, EC: electrical conductivity, WSOC: water soluble organic carbon, WSIC: water soluble inorganic carbon, h: moisture, Sol_NH₄⁺: soluble ammonium, Sol_Na⁺: soluble sodium, Sol_K⁺: soluble potassium, Sol_Ca²⁺: soluble calcium, Sol_Mg²⁺: soluble magnesium, Sol_Cl⁻: soluble chloride, Alk: alkalinity, Sol_SO₄²⁻: soluble sulphate, Sol_F⁻: soluble fluoride, Ex_NH₄⁺: exchangeable ammonium, Ex_Na⁺: exchangeable sodium, Ex_K⁺: exchangeable potassium, Ex_Ca²⁺: exchangeable calcium, Ex_Mg²⁺: exchangeable magnesium, CEC: cationic exchange capacity, Qtz: quartz, Nafs: Na-feldspar, Kfs: K-feldspar, Cal: calcite, Dol: dolomite, SSA: specific surface area.

Table V.2. Correlation matrix of the 34 variables (sig. unilateral) (3 out of 3)

When correlation coefficient is < 0.05 , then it is significant.

	← Qtz	Nfs	Kfs	Cal	Dol	SSA	Zn	Cd	Pb	Cr	Cu	Fe	
pH	...	0	0.016	0.001	0	0	0	0.084	0.266	0.040	0.153	0.012	0.037
Eh	...	0.019	0.002	0.008	0	0.277	0.298	0.067	0.415	0.317	0.082	0.353	0.001
EC	...	0.010	0.431	0.328	0	0.405	0.050	0.474	0.491	0.143	0	0	0.291
WSOC	...	0.272	0	0.083	0.005	0.043	0.026	0.131	0.421	0.261	0.002	0.003	0
WSIC	...	0	0.472	0.165	0	0.244	0.236	0.329	0.465	0.260	0	0	0.111
h	...	0	0	0.017	0.471	0.464	0	0.254	0.362	0	0.028	0.003	0.426
Sol_NH₄⁺	...	0.002	0.006	0.218	0.001	0.428	0.270	0.060	0.349	0.124	0.006	0.029	0
Sol_Na⁺	...	0.019	0.377	0.293	0	0.294	0.036	0.299	0.234	0.085	0	0	0.378
Sol_K⁺	...	0.007	0.002	0.289	0	0.163	0.362	0.059	0.416	0.222	0.001	0.076	0
Sol_Ca²⁺	...	0.032	0.328	0.364	0.141	0.337	0.244	0	0	0	0.234	0.011	0.165
Sol_Mg²⁺	...	0	0.254	0.003	0.226	0.276	0	0.483	0.283	0.028	0.098	0	0.085
Sol_Cl⁻	...	0.057	0.161	0.202	0	0.346	0.039	0.396	0.214	0.072	0	0	0.072
Alk	...	0	0.002	0.234	0	0.464	0.095	0.060	0.283	0.159	0.001	0.048	0
Sol_SO₄²⁻	...	0.333	0.183	0.120	0.266	0.017	0.446	0.414	0.312	0.199	0	0	0.017
Sol_F⁻	...	0.029	0.119	0.467	0	0.311	0.046	0.422	0.248	0.062	0	0	0.094
Ex_NH₄⁺	...	0	0.048	0.102	0	0.414	0.068	0.055	0.364	0.237	0.004	0.009	0
Ex_Na⁺	...	0	0.135	0.325	0	0.258	0.283	0.190	0.223	0.118	0	0	0.279
Ex_K⁺	...	0	0.005	0.262	0	0.392	0.007	0.050	0.480	0.103	0	0.150	0
Ex_Ca²⁺	...	0	0.062	0.470	0	0	0.009	0.421	0.355	0.216	0	0	0.213
Ex_Mg²⁺	...	0	0.001	0.261	0.221	0	0	0.163	0.158	0	0.108	0.001	0.487
CEC	...	0	0.105	0.011	0.014	0.137	0	0.187	0.293	0.003	0.002	0.123	0
Sheet silicates	...	0	0	0.005	0.347	0.002	0	0.159	0.135	0	0.062	0.027	0.358
Qtz	...		0.002	0.053	0	0	0	0.028	0.079	0.010	0	0.001	0.035
Nfs	...	0.002		0	0.015	0.450	0	0.085	0.473	0.145	0.265	0.022	0
Kfs	...	0.053	0		0.035	0.121	0.127	0.243	0.118	0.055	0.003	0.357	0.091
Cal	...	0	0.015	0.035		0.349	0.047	0.117	0.372	0	0	0.001	0.001
Dol	...	0	0.450	0.121	0.349		0.011	0.191	0.148	0.165	0.359	0.041	0.164
SSA	...	0	0	0.127	0.047	0.011		0.227	0.168	0	0.410	0.102	0.143
Zn	...	0.028	0.085	0.243	0.117	0.191	0.227		0	0	0.102	0.230	0.052
Cd	...	0.079	0.473	0.118	0.372	0.148	0.168	0		0	0.008	0.496	0.061
Pb	...	0.010	0.145	0.055	0	0.165	0	0	0		0.394	0.021	0.022
Cr	...	0	0.265	0.003	0	0.359	0.410	0.102	0.008	0.394		0	0
Cu	...	0.001	0.022	0.357	0.001	0.041	0.102	0.230	0.496	0.021	0		0.035
Fe	...	0.035	0	0.091	0.001	0.164	0.143	0.052	0.061	0.022	0	0.035	

Eh: redox potential, EC: electrical conductivity, WSOC: water soluble organic carbon, WSIC: water soluble inorganic carbon, h: moisture, Sol_NH₄⁺: soluble ammonium, Sol_Na⁺: soluble sodium, Sol_K⁺: soluble potassium, Sol_Ca²⁺: soluble calcium, Sol_Mg²⁺: soluble magnesium, Sol_Cl⁻: soluble chloride, Alk: alkalinity, Sol_SO₄²⁻: soluble sulphate, Sol_F⁻: soluble fluoride, Ex_NH₄⁺: exchangeable ammonium, Ex_Na⁺: exchangeable sodium, Ex_K⁺: exchangeable potassium, Ex_Ca²⁺: exchangeable calcium, Ex_Mg²⁺: exchangeable magnesium, CEC: cationic exchange capacity, Qtz: quartz, Nafs: Na-feldspar, Kfs: K-feldspar, Cal: calcite, Dol: dolomite, SSA: specific surface area.

Table V.3. Loadings of the 34 variables on the seven significant PC calculated by PCA

	PC						
	1	2	3	4	5	6	7
pH	-0.021	0.032	-0.013	0.024	0.293	0.183	-0.019
Eh	-0.012	-0.077	0.016	-0.008	-0.082	-0.220	-0.004
EC	0.143	0.008	-0.012	0.002	-0.059	0.045	0.003
WSOC	0.010	0.103	-0.014	0.000	-0.110	0.038	0.079
WSIC	0.108	0.060	0.011	0.003	-0.017	-0.032	-0.114
h	0.026	0.021	0.192	0.019	-0.202	0.002	-0.059
Sol_NH₄⁺	-0.020	0.175	-0.014	0.007	0.012	-0.031	-0.104
Sol_Na⁺	0.149	-0.012	-0.006	-0.023	-0.080	0.047	0.008
Sol_K⁺	0.005	0.172	-0.014	-0.004	-0.046	-0.017	-0.107
Sol_Ca²⁺	0.005	0.000	-0.018	0.294	0.052	0.052	-0.038
Sol_Mg²⁺	0.065	-0.081	0.156	0.004	-0.186	0.308	0.167
Sol_Cl⁻	0.148	-0.032	-0.007	-0.025	-0.073	0.047	0.006
Alk	-0.013	0.159	0.005	0.011	0.007	0.007	-0.035
Sol_SO₄²⁻	0.056	0.038	-0.050	0.023	0.138	-0.039	-0.365
Sol_F⁻	0.146	-0.035	-0.007	-0.023	-0.062	0.000	0.009
Ex_NH₄⁺	-0.023	0.167	-0.004	-0.001	0.019	-0.067	-0.080
Ex_Na⁺	0.130	0.022	-0.022	-0.028	0.015	-0.067	-0.056
Ex_K⁺	0.000	0.159	0.022	-0.010	0.002	-0.017	-0.102
Ex_Ca²⁺	0.015	-0.066	-0.018	0.052	0.331	-0.035	0.197
Ex_Mg²⁺	-0.020	-0.054	0.178	-0.007	0.051	0.076	0.092
CEC	0.002	-0.018	0.136	0.014	-0.065	0.005	0.289
Sheet silicates	-0.019	-0.003	0.182	-0.037	0.008	-0.076	-0.020
Qtz	-0.006	-0.004	-0.129	0.044	-0.099	0.067	-0.072
Nfs	-0.019	0.009	-0.049	0.011	-0.039	0.332	0.207
Kfs	-0.012	-0.010	-0.009	-0.018	0.004	0.373	-0.055
Cal	0.066	0.009	-0.069	-0.017	0.159	-0.171	0.154
Dol	-0.057	0.009	-0.064	-0.006	0.424	-0.078	-0.161
SSA	-0.033	0.002	0.197	-0.028	-0.023	0.005	-0.069
Zn	-0.004	-0.001	-0.016	0.340	0.017	-0.058	0.012
Cd	-0.011	0.005	-0.020	0.346	0.023	-0.041	0.136
Pb	-0.022	0.058	0.123	0.153	-0.095	0.098	-0.223
Cr	0.094	0.018	0.003	0.074	-0.013	-0.142	0.110
Cu	0.091	-0.041	0.046	0.030	-0.001	0.021	-0.049
Fe	-0.012	0.007	0.002	0.042	-0.019	0.078	0.434

Table V.4. Scores of the 133 landfill samples on the seven significant PC rotated according to the Varimax method

SAMPLE	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 5	PC 6	PC 7
Z4V1S1M01	4.246	-0.377	0.138	0.120	-0.386	-0.518	-0.260
Z4V1S1M02	3.512	-0.185	-0.205	-0.260	-0.029	-0.776	-0.383
Z4V1S1M03	3.386	-0.148	-0.200	-0.197	-0.163	-0.702	-0.137
Z4V1S1M04	3.274	-0.115	-0.271	-0.396	0.141	-0.837	-0.513
Z4V1S1M05	5.667	-0.848	1.182	0.456	-1.507	1.396	-0.043
Z4V1S1M06	3.962	0.108	-0.228	-0.108	0.548	-0.935	-1.235
Z4V1S1M07	2.193	-0.145	-0.149	0.139	2.234	-1.453	-0.861
Z4V1S1M08	0.716	-0.648	0.285	-0.285	1.410	-0.536	-0.313
Z4V1S1M09	-0.291	-0.736	-0.077	-0.277	3.145	-0.684	0.267
Z4V1S1M10	-0.165	-0.725	0.360	-0.241	2.387	-0.728	0.556
Z4V1S2M01	1.614	-0.204	-0.876	-0.303	-0.083	0.581	0.502
Z4V1S2M02	1.453	-0.331	-0.826	-0.336	-0.291	1.223	0.387
Z4V1S2M03	1.371	-0.378	-0.808	-0.247	-0.324	1.306	0.558
Z4V1S2M04	1.354	-0.788	0.023	-0.340	-1.117	4.045	1.205
Z4V1S2M05	0.956	-0.267	-0.940	-0.349	-0.043	0.960	0.543
Z4V1S2M06	1.106	-0.437	-0.873	-0.137	0.418	0.907	0.853
Z4V1S2M07	0.448	-0.627	-0.799	-0.250	0.205	0.731	0.710
Z4V1S2M08	-0.024	-0.967	0.704	-0.112	1.116	-0.723	1.384
Z4V1S2M09	0.022	-1.079	0.462	-0.054	0.994	-0.891	1.493
Z4V1S2M10	-0.199	-0.726	-0.507	-0.188	1.298	-0.081	1.093
Z4V1S2M11	-0.316	-0.671	-1.115	-0.248	1.259	0.322	0.823
Z4V1S3M01	0.031	-0.920	-0.027	0.230	1.703	-1.041	-0.319
Z4V1S3M02	-0.324	-0.979	0.106	-0.092	1.782	-0.765	0.699
Z4V1S3M03	-0.379	-1.009	0.166	-0.180	1.720	-0.779	0.855
Z4V1S3M04	-0.348	-0.965	0.157	-0.234	1.472	-0.718	0.831
Z4V1S3M05	-0.310	-0.857	-0.257	-0.178	1.753	-0.754	0.809
Z4V1S3M06	-0.302	-0.828	-0.445	-0.227	1.789	-0.534	0.647
Z4V1S3M07	-0.490	-0.876	-1.167	-0.271	2.200	-0.248	0.119
Z4V1S3M08	-0.359	-1.040	-0.026	-0.206	1.798	-0.338	1.005
Z4V1S3M09	-0.443	-0.833	-0.537	-0.253	2.742	-0.695	0.370
Z6V1S1M01	0.016	1.215	0.533	0.313	-0.423	0.543	-1.031
Z6V1S1M02	-0.282	0.625	0.294	-0.224	-0.090	0.294	-0.729
Z6V1S1M03	-0.283	0.467	0.590	-0.216	-0.107	0.151	-0.715
Z6V1S1M04	-0.247	0.436	0.535	-0.252	-0.015	0.095	-0.680
Z6V1S1M05	-0.228	0.180	0.704	-0.229	0.054	0.076	-0.670
Z6V1S1M06	-0.158	0.134	0.733	-0.160	0.141	0.242	-0.847
Z6V1S1M07	-0.210	-0.323	0.293	-0.307	0.004	0.494	-0.750
Z6V1S1M08	-0.149	-0.361	-0.007	-0.026	-0.089	0.689	-0.670
Z6V1S1M09	-0.189	-0.375	-0.090	0.393	-0.040	0.507	-0.848
...
	↓			↓			

	↑			↑			
SAMPLE	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 5	PC 6	PC 7
...
Z6V1S1M10	-0.218	-0.582	-0.526	0.305	-0.003	0.795	-0.802
Z6V1S1M11	-0.218	-0.551	-0.737	0.117	-0.105	1.293	-0.891
Z6V1S1M12	-0.218	-0.378	-0.759	1.027	0.198	1.135	-0.835
Z6V1S1M13	-0.218	-0.332	1.121	0.003	0.332	-0.010	-0.941
Z6V1S1M14	-0.218	-0.637	-0.388	-0.202	0.420	2.127	-1.062
Z6V1S2M01	-0.218	1.589	-0.351	-0.086	1.584	1.041	-1.658
Z6V1S2M02	-0.218	1.268	-0.117	1.620	1.056	0.594	-2.006
Z6V1S2M03	-0.218	0.954	0.097	-0.044	0.635	0.096	-1.697
Z6V1S2M04	-0.218	0.613	-0.139	-0.087	0.675	0.571	-1.578
Z6V1S2M05	-0.218	0.458	-0.340	-0.171	0.576	-0.071	-1.556
Z6V1S2M06	-0.218	0.863	-0.188	-0.012	0.099	0.598	-1.245
Z6V1S2M07	-0.218	0.209	-0.676	-0.276	0.883	0.284	-1.149
Z6V1S2M08	-0.218	-0.315	-0.373	0.041	1.546	0.120	-1.636
Z6V1S2M09	-0.218	-0.484	0.398	-0.213	0.725	0.705	-1.007
Z6V1S2M10	-0.218	-0.405	-0.927	0.152	0.503	0.784	-1.491
Z6V1S2M11	-0.218	-0.423	-0.554	0.112	0.934	0.497	-1.198
Z6V1S2M12	-0.218	-0.463	-0.454	0.273	0.076	1.176	-1.553
Z6V2S1M01	-0.218	1.776	1.732	1.058	-0.470	0.317	-0.692
Z6V2S1M02	-0.218	1.742	1.741	0.035	0.066	-0.374	-1.048
Z6V2S1M03	-0.218	1.280	1.374	-0.139	0.771	-0.445	-0.991
Z6V2S1M04	-0.218	1.045	1.496	-0.134	0.833	-0.428	-0.858
Z6V2S1M05	-0.218	0.932	1.421	-0.117	0.833	-0.448	-0.521
Z6V2S1M06	-0.218	0.787	1.941	-0.168	0.330	-0.324	-0.427
Z6V2S1M07	-0.218	0.568	2.074	-0.265	0.112	-0.297	-0.129
Z6V2S1M08	-0.218	0.045	2.005	-0.259	0.307	-0.124	-0.067
Z6V2S1M09	-0.218	-0.388	2.380	-0.211	-0.282	-0.090	0.339
Z6V2S1M10	-0.218	-0.613	2.336	-0.272	0.122	0.019	0.339
Z6V2S1M11	-0.218	-0.657	2.422	-0.209	0.140	0.138	0.188
Z6V2S1M12	-0.218	-0.799	1.242	-0.164	0.774	-0.286	0.452
Z6V2S1M13	-0.218	-0.653	1.723	-0.378	-0.686	0.268	0.411
Z6V2S2M01	-0.218	1.174	-0.490	0.021	-0.024	1.266	-1.012
Z6V2S2M02	-0.218	1.064	-0.568	-0.170	-0.124	1.327	-0.644
Z6V2S2M03	-0.218	0.589	-0.173	-0.052	-0.165	1.385	-0.865
Z6V2S2M04	-0.218	-0.151	1.402	0.172	-0.570	1.517	0.520
Z6V2S2M05	-0.218	-0.387	2.597	0.174	-0.875	0.267	0.650
Z6V2S2M06	-0.218	-0.503	2.262	0.114	-0.604	0.084	0.306
Z6V2S2M07	-0.218	-0.517	2.667	0.138	-1.057	0.210	0.467
Z6V2S2M08	-0.218	-0.547	2.634	0.139	-1.101	0.145	0.402
Z6V2S2M09	-0.320	-0.611	2.710	0.143	-1.294	0.176	0.593
Z6V2S2M10	-0.276	-0.692	2.407	0.360	-0.710	0.113	0.273

	↓			↓			

	↑			↑			
SAMPLE	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 5	PC 6	PC 7
...
Z6V2S2M11	-0.592	-0.579	-0.115	-0.125	0.016	2.080	-0.543
Z6V2S2M12	-0.653	-0.466	0.220	-0.267	0.413	1.634	-0.352
Z6V2S2M13	-0.500	-0.478	-0.156	-0.265	-0.324	1.380	-0.483
Z6V2S2M14	-0.586	-0.520	-0.602	-0.251	-0.239	2.193	-0.049
Z1V1S1M01	-0.502	-0.584	-0.708	-0.381	-1.499	-0.984	-0.333
Z1V1S1M02	-0.511	-0.652	-0.575	-0.473	-1.419	-1.101	-0.140
Z1V1S1M03	-0.456	-0.677	-0.489	-0.460	-1.509	-1.378	-0.248
Z1V1S1M04	-0.452	-0.767	-0.420	-0.373	-1.513	-1.346	-0.220
Z1V1S1M05	-0.437	-0.795	-0.370	-0.234	-1.475	-1.400	-0.386
Z1V1S1M06	-0.422	-0.509	-0.687	-0.343	-1.513	-1.058	-0.254
Z1V1S1M07	-0.486	-0.536	-0.799	-0.470	-1.382	-1.145	-0.316
Z1V1S1M08	-0.314	-0.897	-0.732	-0.327	-1.199	-0.194	-0.511
Z1V1S1M09	-0.384	-0.867	-0.836	-0.380	-1.194	-0.854	-0.340
Z1V1S1M10	-0.393	-0.515	-0.588	-0.339	-1.551	-0.956	-0.219
Z1V1S1M11	-0.478	-1.050	-0.668	-0.430	-1.520	-1.706	-0.236
Z1V1S1M12	-0.401	-0.995	-0.360	-0.453	-1.576	-1.547	-0.146
Z1V1S1M13	-0.418	-0.990	-0.112	-0.517	-1.434	-1.904	0.148
Z1V1S1M14	-0.518	-0.927	-0.814	-0.492	-1.130	-1.337	-0.015
Z1V1S1M15	-0.529	-0.740	-0.880	-0.449	-0.997	-1.283	0.068
Z1V1S2M01	-0.160	-0.260	-0.721	10.436	-0.081	-0.928	0.415
Z1V1S2M02	-0.427	-0.575	-0.697	2.807	-0.612	-0.255	-0.724
Z1V1S2M03	-0.456	-0.557	-0.738	0.218	-0.921	-0.617	-0.278
Z1V1S2M04	-0.444	-0.524	-0.604	-0.130	-0.921	-0.537	-0.315
Z1V1S2M05	-0.399	-0.401	-0.280	-0.044	-1.161	-0.646	-0.290
Z1V1S2M06	-0.330	-0.548	-0.185	0.367	-1.371	-0.391	-0.091
Z1V1S2M07	-0.368	-0.595	-0.305	0.070	-1.213	-0.817	-0.369
Z1V1S2M08	-0.348	-0.643	-0.405	0.413	-1.207	-0.471	-0.414
Z1V1S2M09	-0.437	-0.653	-0.799	-0.312	-1.034	-0.673	-0.308
Z1V1S2M10	-0.406	-0.703	-0.674	0.052	-0.831	-0.439	-0.340
Z1V1S2M11	-0.646	-0.664	-1.584	-0.544	-0.425	-0.092	-0.257
Z1V1S2M12	-0.679	-0.577	-1.572	-0.468	-0.131	0.456	-0.024
Z1V1S2M13	-0.652	-0.569	-1.539	-0.410	0.086	0.284	-0.077
Z5V1S1M01	0.002	1.732	-0.367	0.280	-0.394	0.380	-0.936
Z5V1S1M02	-0.277	0.715	-1.465	-0.367	-0.264	-0.210	-0.466
Z5V1S1M03	-0.320	1.971	-0.846	-0.555	-0.234	0.437	-0.081
Z5V1S1M04	-0.068	2.380	-0.678	-0.453	-0.322	-0.443	-0.409
Z5V1S1M05	-0.443	1.034	-1.279	-0.523	0.013	0.666	-0.322
Z5V1S1M06	-0.134	-0.173	-0.761	-0.262	-1.589	0.964	1.734
Z5V1S2M01	-0.168	1.641	-0.949	0.139	-0.416	0.375	1.301
Z5V1S2M02	0.118	2.923	-0.275	-0.216	-0.300	-1.307	0.573

	↓			↓			

	↑			↑			
SAMPLE	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 5	PC 6	PC 7
...
Z5V1S2M03	0.238	2.497	-0.514	-0.417	0.115	-1.555	0.695
Z5V1S2M04	0.188	2.652	-0.411	-0.411	-0.035	-1.313	0.484
Z5V1S2M05	0.220	1.991	-0.212	-0.473	0.196	-1.390	1.032
Z5V1S2M06	0.304	1.767	-0.325	-0.471	0.331	-1.474	0.915
Z5V1S2M07	-0.133	-0.193	-0.312	-0.157	-0.083	3.269	2.764
Z5V1S3M01	-0.139	3.030	-0.457	0.174	-0.974	0.496	0.699
Z5V1S3M02	-0.233	2.178	-0.366	0.013	-0.867	0.691	2.456
Z5V1S3M03	-0.334	1.908	-0.395	0.224	-0.353	0.065	1.935
Z5V1S3M04	-0.304	1.878	-0.826	0.033	-0.101	1.044	2.172
Z5V1S3M05	0.303	2.014	0.487	0.155	0.106	-1.397	2.638
Z5V1S3M06	0.194	1.233	-0.047	0.042	0.936	-1.411	1.825
Z5V1S3M07	-0.284	0.034	-0.688	-0.007	0.279	1.086	2.501
Z5V1S3M08	-0.351	-0.849	-0.312	0.624	0.543	0.537	3.130
Z5V1S3M09	-0.352	-0.820	-0.469	0.556	0.215	0.548	2.921

APPENDIX VI. BAILÉN CLAY DATA FROM THE FOUR-YEAR EXPERIMENT

Table VI.1 Heights, thicknesses and depths of Bailén (A2) samples.....	A-81
Table VI.2 pH, redox potential, electrical conductivity, water soluble organic/inorganic carbon, moisture of A2 samples.....	A-82
Table VI.3 Soluble ions (mmol/kg) in aqueous extracts of A2 samples	A-83
Table VI.4 Heavy metals ($\mu\text{g/g}$) and iron (mg/g) of A2 samples.....	A-84
Table VI.5 Exchangeable cations and cationic-exchange capacities [$\text{cmol}(+)/\text{kg}$] of A2 samples.....	A-85
Table VI.6 Semi-quantitative average mineralogical composition (mass %, DRX) and specific surface ($\text{Se: m}^2/\text{g}$) of A2 samples.....	A-86
Fig. VI.1 X-ray powder-diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of A2L1.....	A-87
Fig. VI.2 X-ray powder-diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of A2L2.....	A-87
Fig. VI.3 X-ray powder-diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of A2L3.....	A-88
Fig. VI.4 X-ray powder-diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of A2L4.....	A-88
Fig. VI.5 X-ray diffraction patterns of oriented slides of A2L1M5.....	A-89
Fig. VI.6 X-ray diffraction patterns of oriented slides of A2L2M04.....	A-89
Fig. VI.7 X-ray diffraction patterns of oriented slides of A2L3M01crust.	A-90
Fig. VI.8 X-ray diffraction patterns of oriented slides of A2L3M01	A-90
Fig. VI.9 X-ray diffraction patterns of oriented slides of A2L3M02.....	A-91
Fig. VI.10 X-ray diffraction patterns of oriented slides of A2L3M03.....	A-91
Fig. VI.11 X-ray diffraction patterns of oriented slides of A2L4M01	A-92
Fig. VI.12 X-ray diffraction patterns of oriented slides of A2L4M02.....	A-92
Fig. VI.13 X-ray diffraction patterns of oriented slides of A2L4M03.....	A-93
Fig. VI.14 X-ray diffraction patterns of oriented slides of A2L4M5.1.....	A-93

Fig. VI.15 X-ray diffraction patterns of oriented slides of A2L4M5.2.....	A-94
Fig. VI.16 X-ray diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of oriented slides of A2L3 and A2L4, compared with the original clay A2.....	A-94
Fig. VI.17 FTIR spectra of the original A2 and the A2L3M01crust.....	A-95
Fig. VI.18 FTIR spectra of the original A2 and the A2L3M01.	A-95
Fig. VI.19 FTIR spectra of the original A2 and the A2L3M02.	A-96
Fig. VI.20 FTIR spectra of the original A2 and the A2L3M03.	A-96
Fig. VI.21 FTIR spectra of the original A2 and the A2L4M01.	A-97
Fig. VI.22 FTIR spectra of the original A2 and the A2L4M02.	A-97
Fig. VI.23 FTIR spectra of the original A2 and the A2L4M03.	A-98

Conversion to SI units:

$$\underline{Lengh}: \quad 1 \text{ cm} \xleftrightarrow{\text{equivalence}} 10^{-2} \text{ m}$$

$$\underline{Electrical conductivity}: 1 \text{ mS/cm} \xleftrightarrow{\text{equivalence}} 10^2 \text{ mS/m}$$

Table VI.1 Heights, thicknesses and depths of Bailén (A2) samples

A2L1			
Sample	Minimum & maximum heights ^a (m)	Thickness (cm)	Average depth ^b (m)
M01	0.54	IF	0
M02	0.54-0.51	3.5	0.0175
M03	0.51-0.45	5.5	0.0625
M5	0.45-0.40	5	0.115

A2L2			
Sample	Minimum & maximum heights ^a (m)	Thickness (cm)	Average depth ^b (m)
M01	0.52	IF	0
M02	0.52-0.49.5	2.5	0.0125
M03	0.49.5-0.47	2.5	0.0375
M04	0.47-0.40	7	0.085
M5	0.40-0.33	7	0.155
M4	0.33-0.24	9	0.235
M3	0.24-0.14	10	0.33
M2	0.14-0.04	10	0.43
M1	0.04-0	4	0.51

A2L3			
Sample	Minimum & maximum heights ^a (m)	Thickness (cm)	Average depth ^b (m)
M01	0.54	IF	0
M02	0.54-0.515	2.5	0.0125
M03	0.51.5-0.49	2.5	0.0375
M04	0.49-0.465	2.5	0.0625
M05	0.46.5-0.44	2.5	0.0875
M06	0.44-0.42	2	0.11
M6	0.42-0.32	10	0.17
M5	0.32-0.26	6	0.25
M4	0.26-0.20	6	0.31
M3	0.20-0.15	5	0.365
M2	0.15-0.075	7.5	0.4275
M1	0.07.5-0	7.5	0.5025

A2L4			
Sample	Minimum & maximum heights ^a (m)	Thickness (cm)	Average depth ^b (m)
M01	55	IF	0
M02	0.55-0.525	2.5	0.0125
M03	0.525-0.50	2.5	0.0375
M5.1	0.50-0.45	5	0.075
M5.2	0.45-0.40	5	0.125
M4	0.40-0.26	14	0.22
M3	0.26-0.16	10	0.34
M2	0.16-0.06	10	0.44
M1	0.06-0	6	0.52

^a Heights measured from the bottom, ^b Average depth measured from the clay surface, IF: top area of the clay in contact with the leachate.

Table VI.2 pH, redox potential (Eh: mv), electrical conductivity (EC: mS/cm), water soluble organic/inorganic carbon (WSOC/WSIC: µg/g), moisture (h: %) of Bailén samples

Sample	A2L1					
	pH	Eh	EC	WSOC	WSIC	h
M01	7.3	n.d.	0.4	64	90	28.66
M02	8	203	0.6	59	97	24.34
M03	7.9	178	1.1	49	83	25.92
M5	7.6	204	2.6	55	69	25.38

Sample	A2L2					
	pH	Eh	EC	WSOC	WSIC	h
M01	7.5	n.d.	0.4	66	108	53.09
M02	7.6	198	2.2	48	83	32.96
M03	7.8	186	1.6	64	98	30.49
M04	7.7	187	3.1	59	100	31.22
M5	7.6	186	3.2	77	101	25.70
M4	7.6	189	3.2	75	99	24.72
M3	7.6	189	3.2	77	89	22.72
M2	7.6	185	3.3	85	93	23.70
M1	7.7	184	3.3	98	96.6	24.14

Sample	A2L3					
	pH	Eh	EC	WSOC	WSIC	h
M01	7.42	n.d.	1.0	83	134	50.40
M02	8	140	2.7	61	111	37.95
M03	8	149	2.7	55	101	33.44
M04	7.8	209	2.4	58	116	32.25
M05	7.9	198	3	61	164	29.79
M06	7.7	200	4.1	65	115	26.57
M6	7.6	214	4	70	88	20.63
M5	7.6	188	3.8	77	81	23.03
M4	7.6	187	3.6	80	87	20.09
M3	7.6	195	3.7	86	85	21.51
M2	7.5	199	3.7	79	91	23.01
M1	7.6	197	3.6	77	101	22.98

Sample	A2L4					
	pH	Eh	EC	WSOC	WSIC	h
M01	8.1	170	6.7	649	202	36.90
M02	8.9	135	3.6	473	556	39.17
M03	8.9	101	3.3	627	383	39.24
M5.1	8	131	6.8	416	329	36.67
M5.2	8.3	118	5.4	514	168	27.76
M4	8.4	111	4	544	277	1.49
M3	7.8	137	5.6	354	91	1.77
M2	7.8	133	5.2	311	72	2.11
M1	7.7	128	4.8	282	77	2.16

n.d.: no detected.

Table VI.3 Soluble ions (mmol/kg) in aqueous extracts of Bailén samples

Sample	A2L1							
	Soluble cations					Soluble anions		
	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	Alk	SO ₄ ²⁻
M01	<0.15	0.08	0.10	1.88	0.76	1.18	50.82	32.69
M02	0.01	<0.04	0.07	0.85	0.28	1.41	7.87	10.31
M03	0.01	<0.04	0.09	1.88	0.54	1.55	6.67	27.90
M5	0.01	0.11	0.14	2.37	0.46	n.d.	7.81	116.59

Sample	A2L2							
	Soluble cations					Soluble anions		
	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	Alk	SO ₄ ²⁻
M01	<0.21	0.28	0.43	1.39	0.63	19.58	1.24	16.24
M02	0.01	0.24	0.55	3.25	1.19	8.43	14.62	55.28
M03	0.01	0.20	0.43	1.76	0.77	8.35	12.52	23.94
M04	0.01	0.24	0.78	7.51	1.61	9.36	16.58	109.30
M5	0.06	0.23	0.65	6.70	1.73	5.70	14.83	88.59
M4	0.11	0.23	0.55	8.09	2.11	5.11	14.12	105.24
M3	0.11	0.26	0.58	8.88	2.63	5.02	12.06	120.34
M2	0.10	0.37	0.51	8.71	2.64	4.91	11.88	122.52
M1	0.16	0.90	0.66	10.02	3.23	7.45	10.52	102.95

Sample	A2L3							
	Soluble cations					Soluble anions		
	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	Alk	SO ₄ ²⁻
M01	55.22	1.83	0.90	2.24	1.12	24.14	31.26	35.60
M02	31.47	1.41	0.83	2.51	0.79	16.56	15.84	42.68
M03	28.26	1.44	0.90	2.85	1.74	15.82	14.63	50.80
M04	28.57	1.17	0.81	4.70	1.48	15.60	14.62	86.50
M05	30.53	1.39	1.17	3.24	0.93	14.75	20.00	33.31
M06	29.06	1.39	1.33	4.93	1.00	13.68	17.68	57.88
M6	20.93	1.23	0.97	8.72	1.30	14.13	12.97	103.26
M5	15.38	1.12	0.83	8.42	1.53	11.87	12.37	110.03
M4	11.88	1.12	0.77	8.04	1.81	11.82	9.92	114.72
M3	6.50	0.83	0.70	8.79	2.03	14.89	16.17	108.16
M2	2.71	0.78	0.68	8.92	2.56	13.51	21.71	106.80
M1	1.70	1.07	0.81	10.14	3.95	9.31	22.94	115.96

Sample	A2L4							
	Soluble cations					Soluble anions		
	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	Alk	SO ₄ ²⁻
M01	132.85	7.11	2.50	0.63	0.48	53.03	144.19	60.58
M02	96.04	4.83	1.87	0.09	0.04	42.87	162.80	14.57
M03	66.43	4.91	1.76	0.35	0.06	34.41	143.57	12.70
M5.1	6.35	5.98	2.55	0.41	0.20	42.03	115.85	38.62
M5.2	6.28	5.99	2.52	0.38	0.18	42.03	110.25	80.78
M4	1.97	7.01	2.48	1.63	0.45	38.36	41.50	29.77
M3	3.76	4.94	1.58	6.95	1.53	31.31	10.98	122.73
M2	1.85	3.49	1.01	6.79	1.72	31.59	9.51	123.04
M1	1.95	2.62	0.83	5.54	1.91	27.64	9.90	101.08

Alk: alkalinity, n.d.: no detected.

Table VI.4 Heavy metals ($\mu\text{g/g}$) and iron (mg/g) of Bailén samples

Sample	A2L1				
	Zn	Cd	Pb	Cr	Fe
M01	48.8	0.9	7.8	9.2	34.15
M02	10.3	1.2	5.1	8.2	34.95
M03	4.9	1.5	9.6	9.0	32.96
M5	0.9	1.0	4.8	10.7	32.36

Sample	A2L2				
	Zn	Cd	Pb	Cr	Fe
M01	17.8	21.7	11.1	8.8	35.62
M02	3.9	1.0	10.1	12.5	30.46
M03	0.8	1.1	9.7	10.7	31.40
M04	7.2	5.1	14.2	11.3	32.54
M5	3.4	1.4	20.8	10.2	31.84
M4	4.4	1.1	14.4	9.7	32.52
M3	0.5	1.6	14.1	9.1	31.56
M2	5.2	2.7	13.6	10.6	31.31
M1	2.0	0.7	11.9	11.3	31.55

Sample	A2L3				
	Zn	Cd	Pb	Cr	Fe
M01	250.6	163.9	383.4	197.1	39.03
M02	127.3	124.6	100.0	55.8	31.94
M03	24.1	14.9	33.9	18.5	30.58
M04	12.6	2.3	27.8	13.6	31.82
M05	6.1	1.2	27.6	12.9	32.88
M06	4.5	4.2	26.8	11.2	32.08
M6	0.7	6.6	132.4	9.7	30.82
M5	4.1	2.1	128.4	10.4	31.69
M4	1.9	5.4	132.6	9.1	36.65
M3	6.4	2.1	127.2	12.2	32.85
M2	4.4	12.8	34.0	9.4	34.74
M1	5.6	2.7	37.5	10.8	31.40

Sample	A2L4				
	Zn	Cd	Pb	Cr	Fe
M01	2.7	0.3	9.5	12.3	32.01
M02	5580.2	0.9	2.3	10.7	32.29
M03	1343.1	3.6	1.7	11.5	33.75
M5.1	3.6	4.3	0.5	11.1	32.79
M5.2	4.1	1.9	0.8	11.6	31.35
M4	8.3	3.2	4.2	12.4	32.03
M3	3.1	2.6	10.8	11.6	29.07
M2	2.9	0.7	1.2	12.6	30.95
M1	3.1	3.9	2.9	12.6	30.12

Table VI.5 Exchangeable cations and cationic-exchange capacities [cmol(+)/kg] of Bailén samples

Sample	A2L1						CIC
	Exchangeable cations					Σ	
	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺		
M01	<0.01	0.34	0.28	60.06	2.53	<63.22	11.8
M02	<0.01	0.05	0.25	69.52	4.71	74.53	13.0
M03	<0.01	0.01	0.24	69.62	4.6	74.47	14.3
M5	0.02	0.11	0.29	71.02	4.02	75.46	13.4

Sample	A2L2						CIC
	Exchangeable cations					Σ	
	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺		
M01	<0.01	0	0.72	67.28	5.47	<73.48	13.27
M02	<0.01	0.07	0.52	80.22	7.42	88.23	13.47
M03	<0.01	0.07	0.49	72.94	8.61	82.11	13.57
M04	<0.01	0.09	0.48	75.98	5.7	82.25	13.44
M5	0.03	0.08	0.42	69.92	5.35	75.80	12.32
M4	0.04	0.07	0.37	74.35	5.58	80.41	13.68
M3	0.04	0.07	0.37	65	5.87	71.36	12.76
M2	0.06	0.08	0.37	60.84	6.1	67.39	13.07
M1	0.09	0.05	0.34	56.52	5.81	62.42	14.14

Sample	A2L3						CIC
	Exchangeable cations					Σ	
	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺		
M01	2.16	0.24	0.94	83.17	6.01	92.52	13.5
M02	1.38	0.33	0.50	76.46	4.56	83.23	13.4
M03	1.27	0.28	0.50	73.99	4.82	80.86	16.5
M04	1.05	0.23	0.41	89.67	2.15	93.51	12.6
M05	1.21	0.28	0.62	82.21	4.14	88.46	11.7
M06	1.15	0.23	0.54	69.92	2.64	74.48	11.8
M6	0.68	0.15	0.36	64.26	1.76	67.21	11.0
M5	0.49	0.14	0.35	67.28	2.56	70.82	10.1
M4	0.43	0.18	0.34	57.98	3.31	62.24	10.2
M3	0.29	0.16	0.32	63.71	3.48	67.96	15.2
M2	0.20	0.15	0.34	68.54	4.11	73.34	11.6
M1	0.16	0.19	0.36	64.62	4.69	70.02	14.7

Sample	A2L4						CIC
	Exchangeable cations					Σ	
	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺		
M01	7.95	1.15	1.69	59.23	5.28	75.30	11.7
M02	6.62	2.38	1.61	61.68	2.78	75.07	14.5
M03	5.45	2.62	1.91	43.05	4.21	57.25	15.3
M5.1	6.18	2.03	2.93	36.07	4.6	51.81	14.2
M5.2	7.78	1.73	1.79	38.18	4.12	53.60	14.9
M4	1.30	0.99	1.46	30.84	3.64	38.23	12.8
M3	1.40	0.67	0.62	31.91	3.9	38.50	12.8
M2	0.86	0.50	0.44	33.66	5.94	41.40	11.3
M1	1.05	0.41	0.37	31.73	4.76	38.32	14.1

Σ : sum of exchangeable cations, CEC: cationic-exchange capacity, n.d.: no detected.

Table VI.6 Semi-quantitative average mineralogical composition (mass %, DRX) and specific surface (Se: m²/g) of Bailén samples

A2L1									A2L2								
Sample	Sheet silicates	Quartz	Calcite	Dolomite	Pyrite	Feldspars		Se	Sample	Sheet silicates	Quartz	Calcite	Dolomite	Pyrite	Feldspars		Se
						Na	K								Na	K	
M01	47	34	13	4	<1	1	<1	31	M01	46	31	14	5	<1	2	2	33
M02	49	33	13	4	1	<1	1	32	M02	42	34	16	6	<1	1	<1	34
M03	53	28	12	6	<1	0	0	32	M03	47	30	13	7	<1	<1	2	33
M5	55	28	12	3	<1	1	<1	33	M04	52	29	12	5	<1	0	1	32
									M5	49	30	14	5	<1	<1	<1	34
									M4	44	35	14	5	<1	<1	1	33
									M3	45	32	15	6	<1	<1	2	34
									M2	49	31	13	5	1	1	1	34
									M1	46	32	15	6	<1	1	0	34

A2L3									A2L4								
Sample	Sheet silicates	Quartz	Calcite	Dolomite	Pyrite	Feldspars		Se	Sample	Sheet silicates	Quartz	Calcite	Dolomite	Pyrite	Feldspars		Se
						Na	K								Na	K	
M01 _{crust}	44	36	11	4	<1	1	2	n.d.	M01	40	38	13	5	1	2	1	17
M01	55	30	10	4	0	1	1	31	M02	47	32	15	3	1	<1	1	22
M02	58	28	10	3	<1	1	<1	35	M03	44	35	14	4	1	<1	2	22
M03	50	31	12	4	<1	1	1	33	M5.1	50	31	13	4	<1	1	1	22
M04	62	19	13	4	<1	<1	1	33	M5.2	45	33	15	3	1	1	1	23
M05	65	16	12	5	<1	<1	1	31	M4	43	33	16	6	<1	1	1	25
M06	64	18	13	3	<1	0	1	30	M3	52	29	13	5	<1	<1	1	26
M6	48	30	14	5	1	<1	2	32	M2	49	32	12	6	<1	<1	1	22
M5	50	30	12	6	<1	1	1	33	M1	48	32	14	4	1	1	1	28
M4	46	31	15	6	<1	<1	1	34									
M3	52	26	12	4	<1	5	1	32									
M2	61	23	11	3	<1	0	1	32									
M1	54	24	12	8	1	1	1	31									

Se: specific surface area.

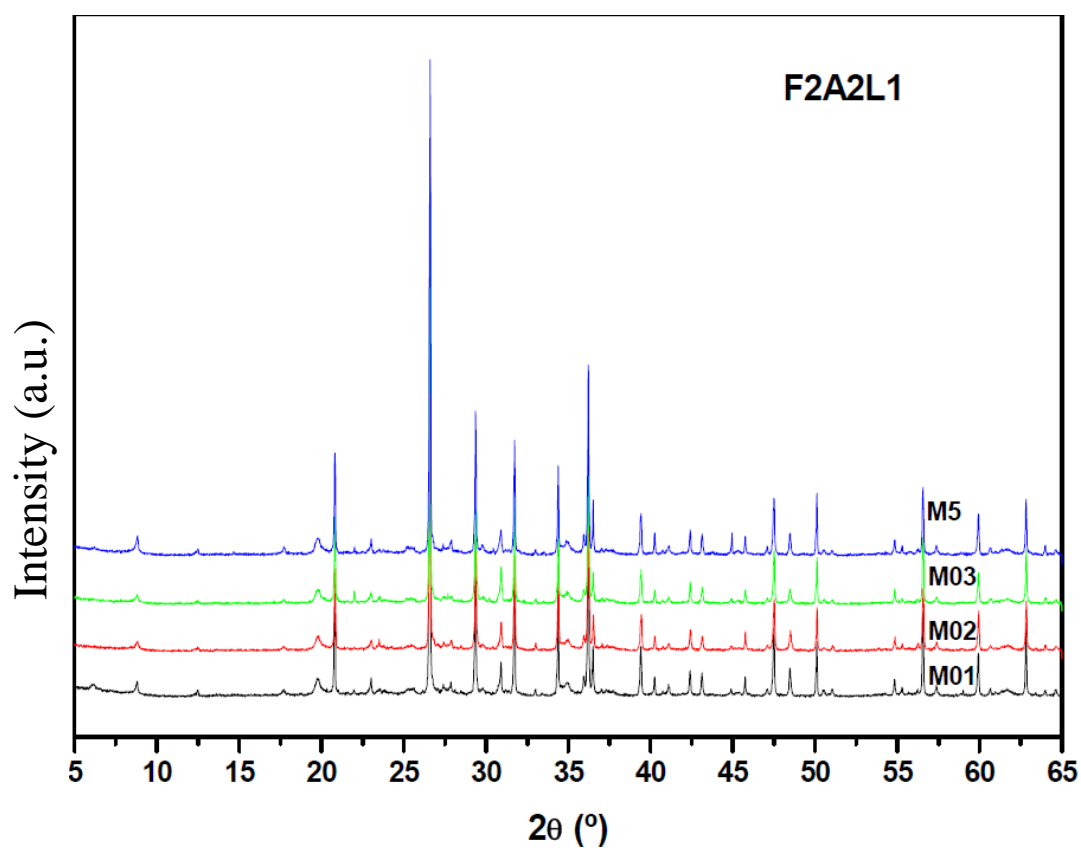


Fig. VI.1 X-ray powder-diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of A2L1.

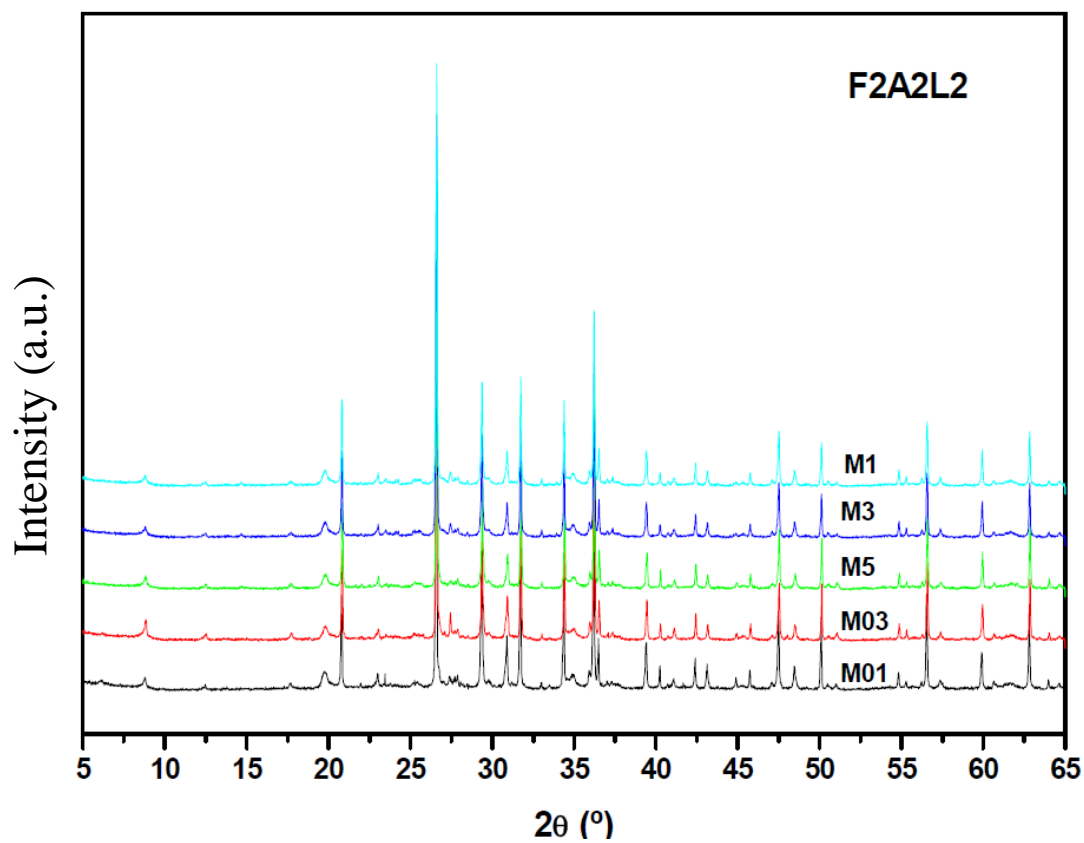


Fig. VI.2 X-ray powder-diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of A2L2.

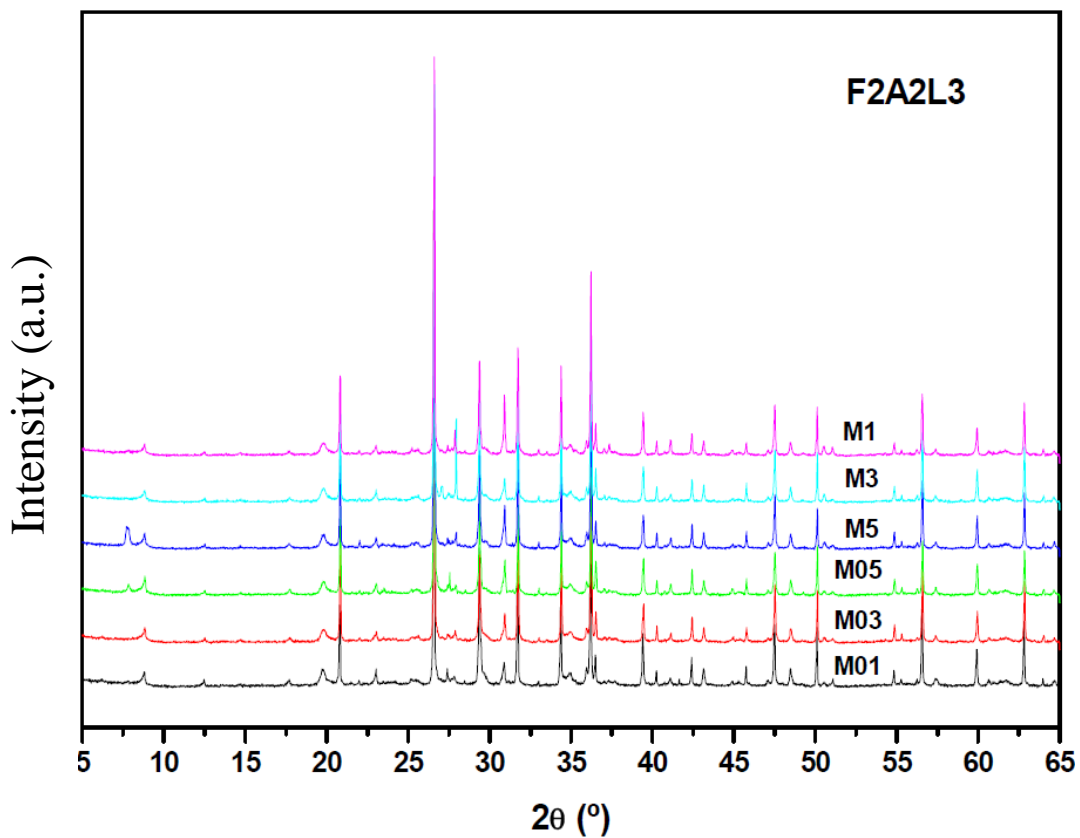


Fig. VI.3 X-ray powder-diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of A2L3.

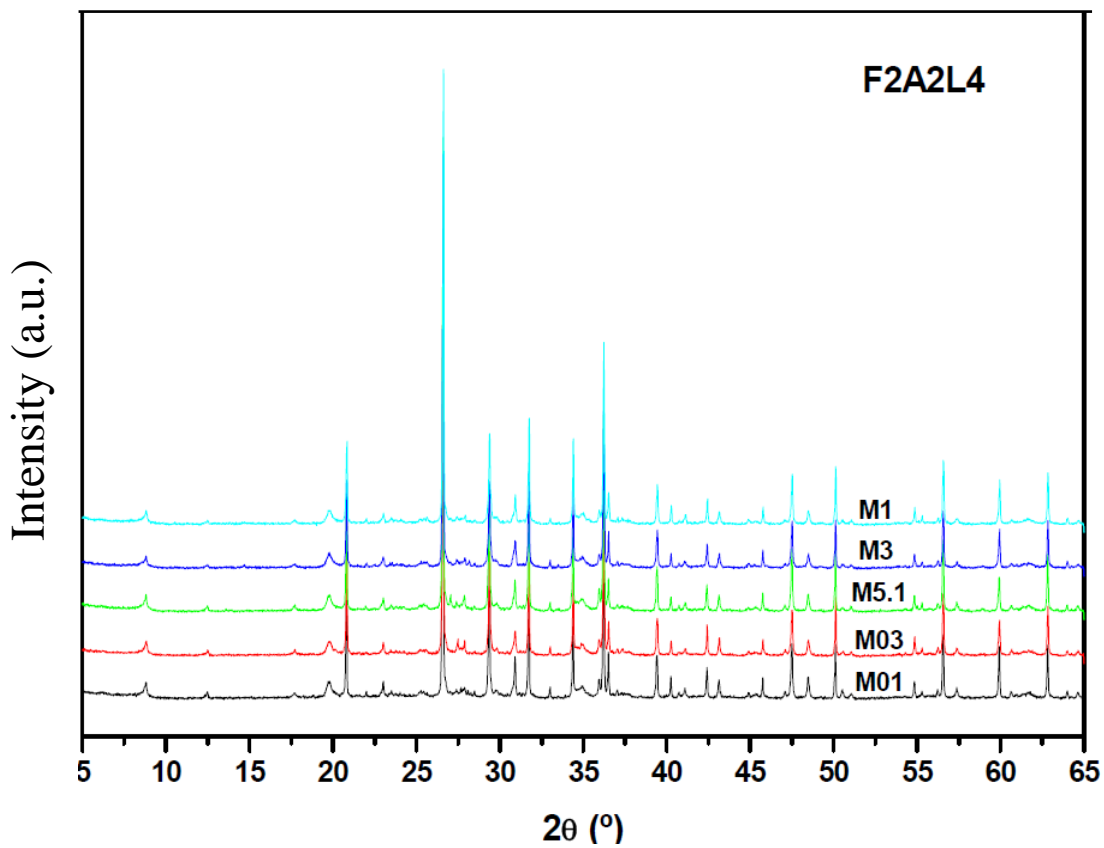


Fig. VI.4 X-ray powder-diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of A2L4.

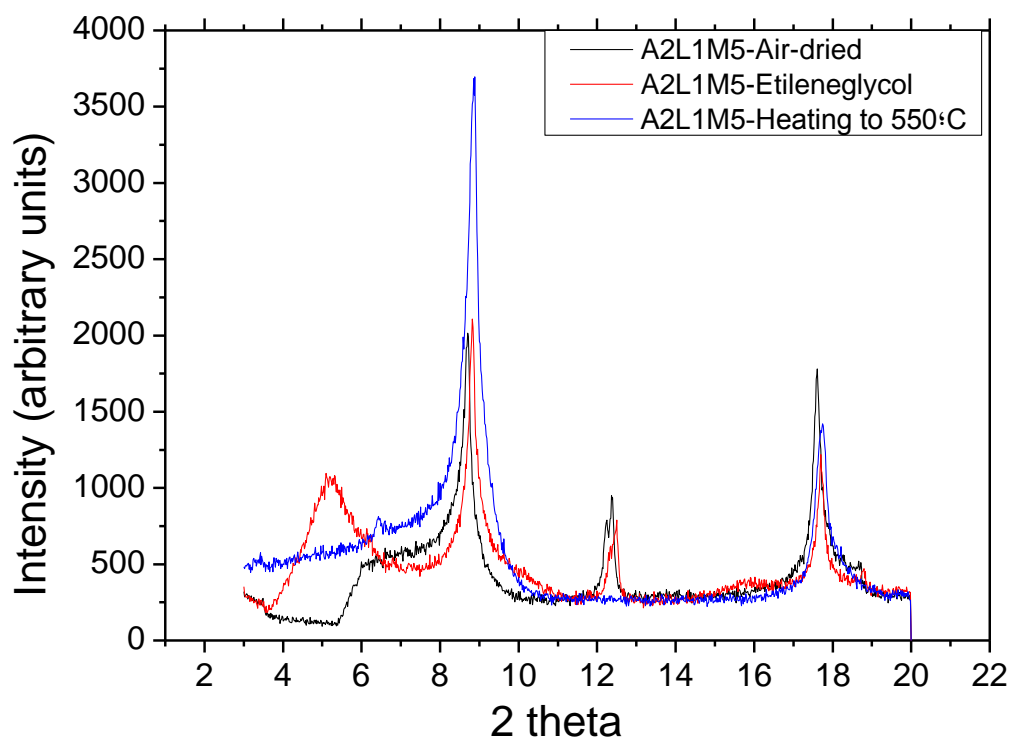


Fig. VI.5 X-ray diffraction patterns of oriented slides of A2L1M5: drying at room temperature, solvation with etileneglycol and heating to 550°C for 24 h (Moore and Reynolds, 1997).

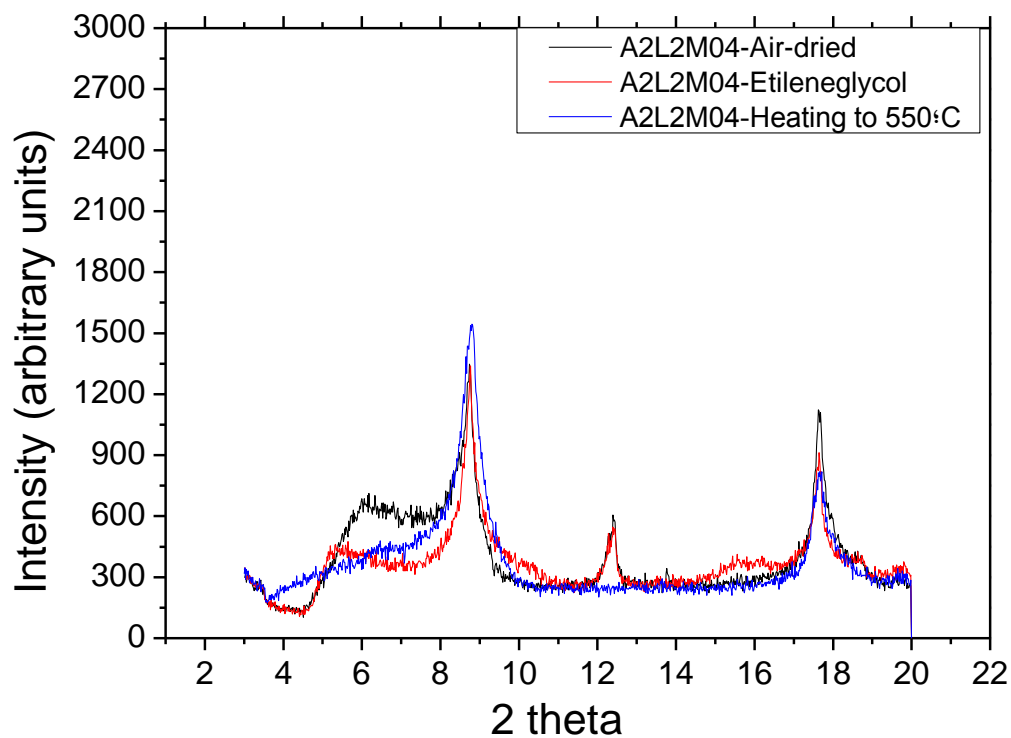


Fig. VI.6 X-ray diffraction patterns of oriented slides of A2L2M04: drying at room temperature, solvation with etileneglycol and heating to 550°C for 24 h (Moore and Reynolds, 1997).

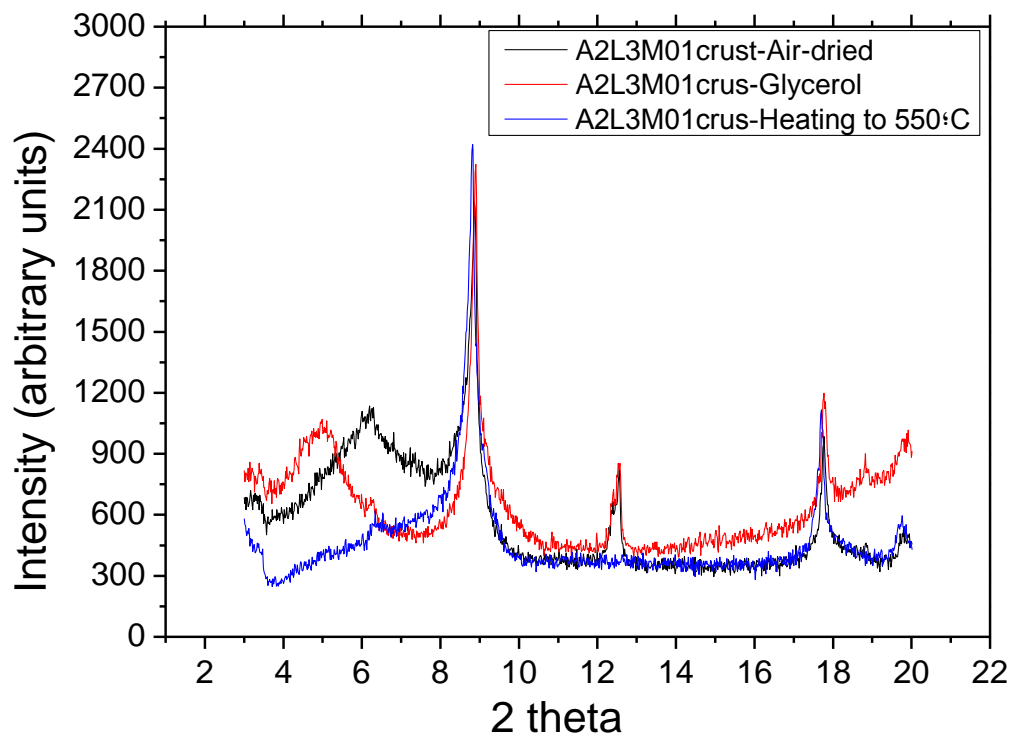


Fig. VI.7 X-ray diffraction patterns of oriented slides of A2L3M01crust: drying at room temperature, solvation with glycerol and heating to 550°C for 24 h (Moore and Reynolds, 1997).

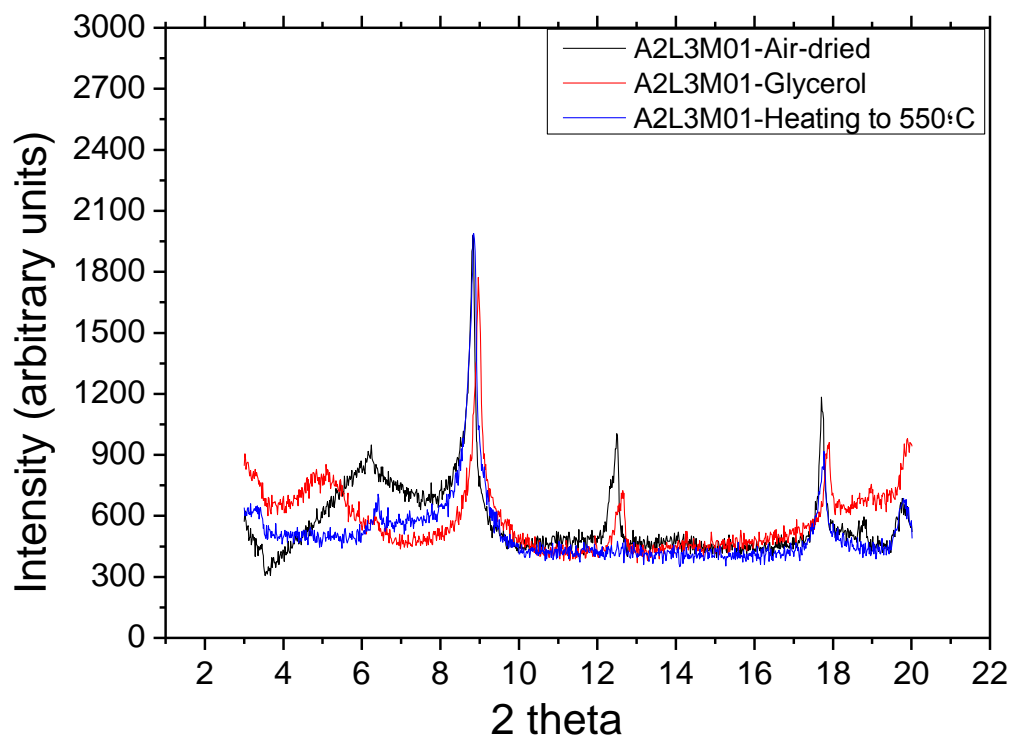


Fig. VI.8 X-ray diffraction patterns of oriented slides of A2L3M01: drying at room temperature, solvation with glycerol and heating to 550°C for 24 h (Moore and Reynolds, 1997).

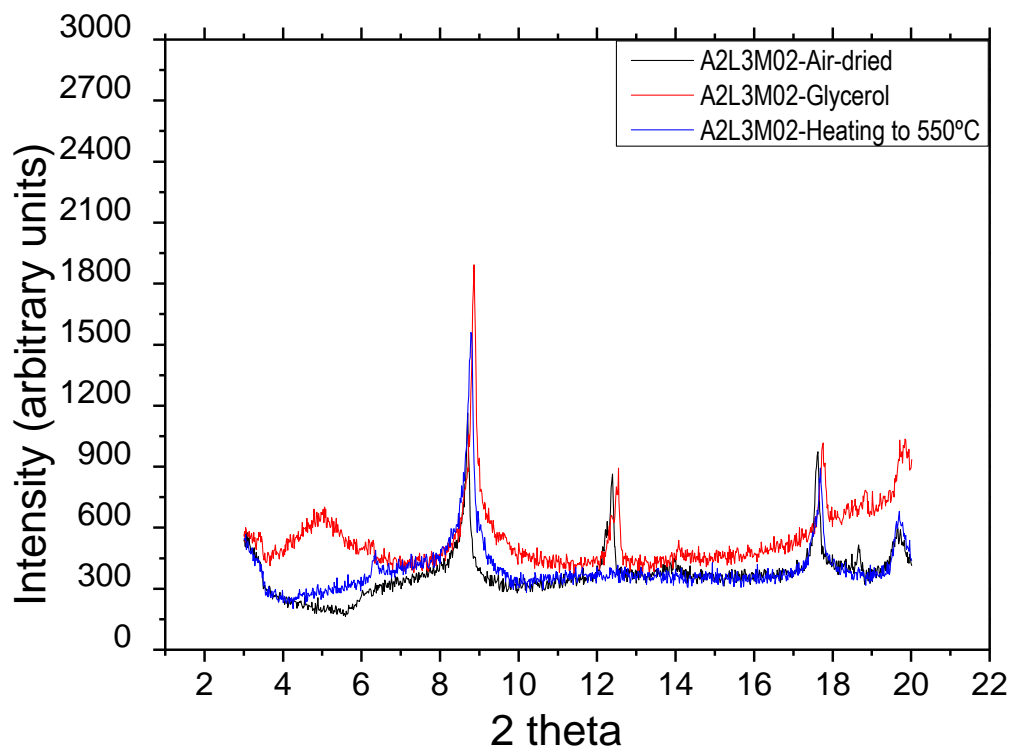


Fig. VI.9 X-ray diffraction patterns of oriented slides of A2L3M02: drying at room temperature, solvation with glycerol and heating to 550°C for 24 h (Moore and Reynolds, 1997).

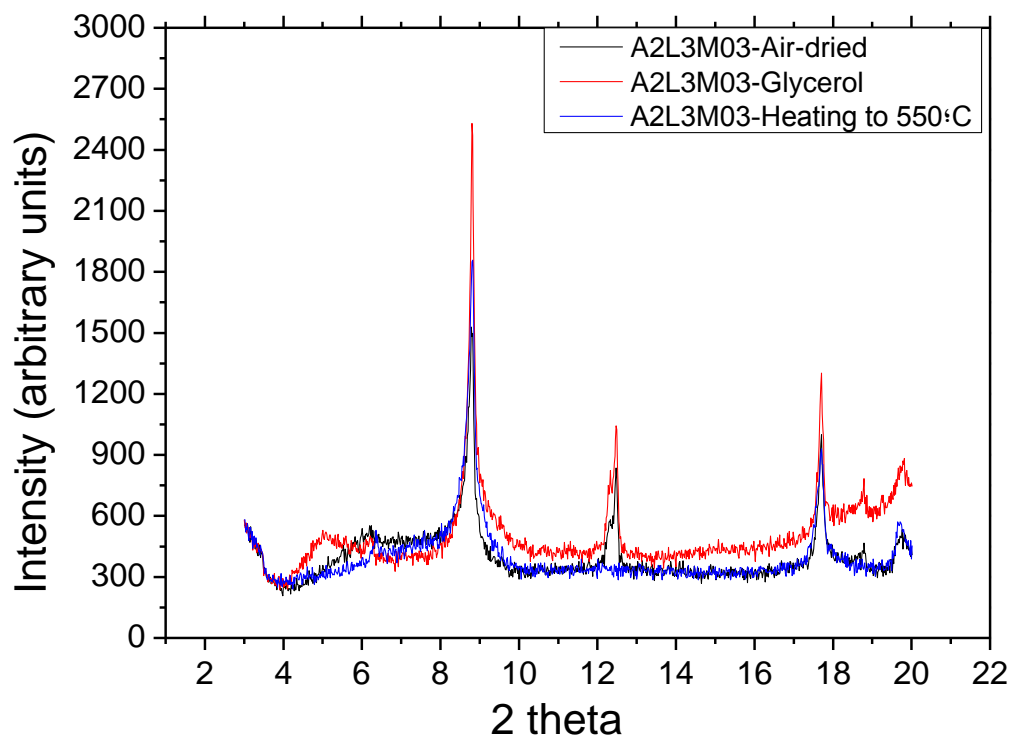


Fig. VI.10 X-ray diffraction patterns of oriented slides of A2L3M03: drying at room temperature, solvation with glycerol and heating to 550°C for 24 h (Moore and Reynolds, 1997).

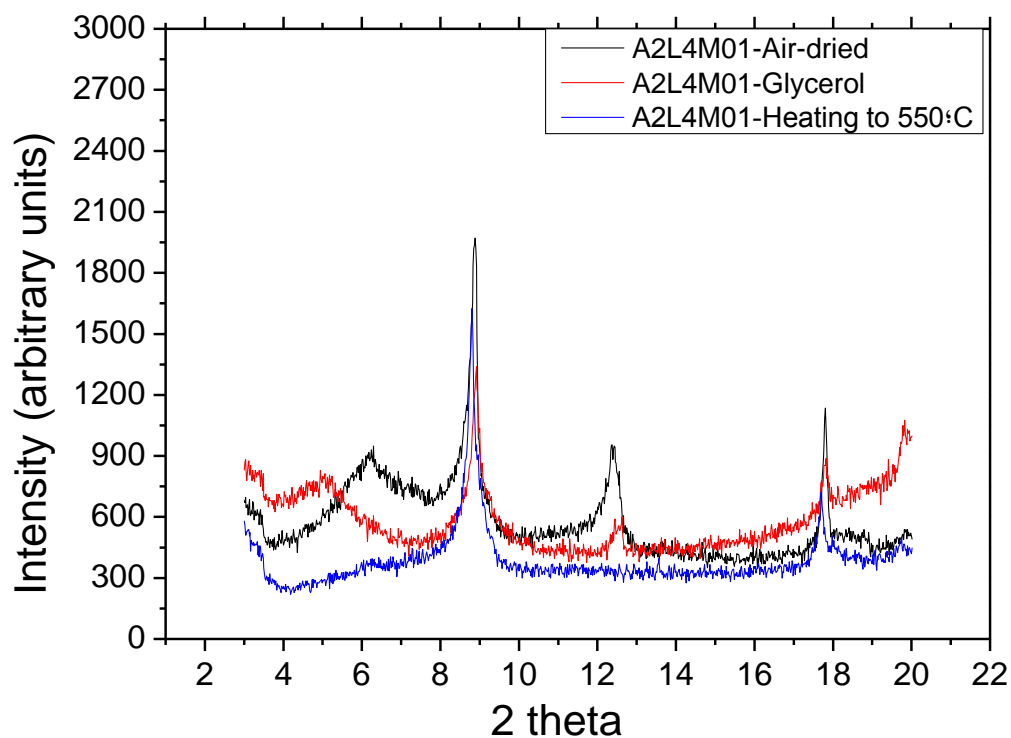


Fig. VI.11 X-ray diffraction patterns of oriented slides of A2L4M01: drying at room temperature, solvation with glycerol and heating to 550°C for 24 h (Moore and Reynolds, 1997).

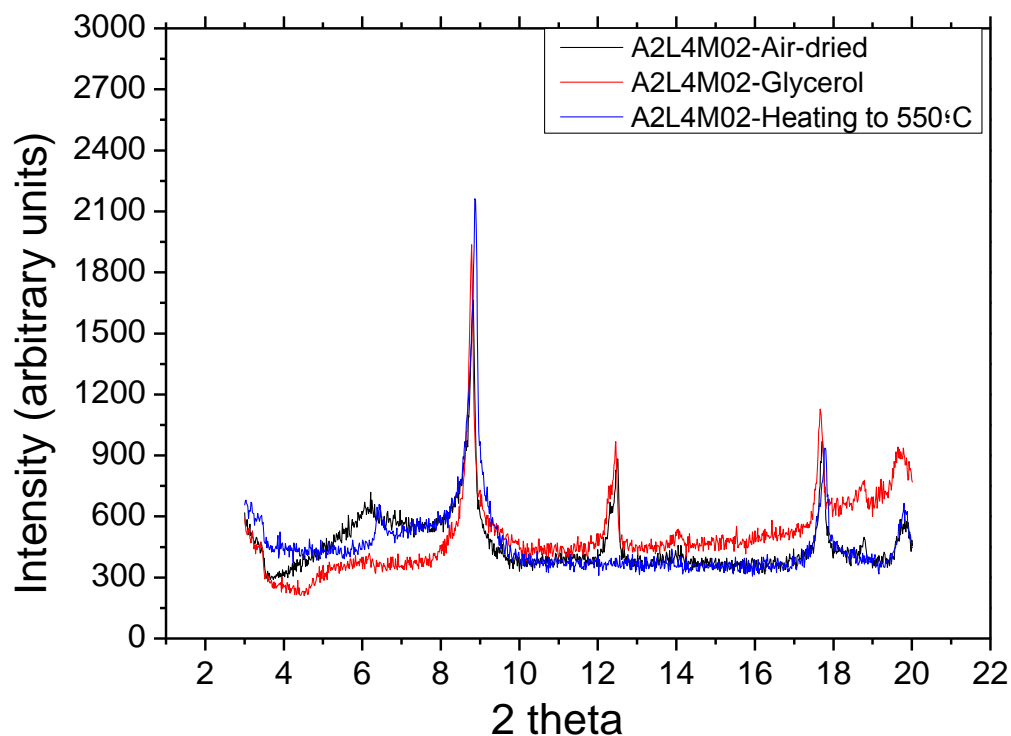


Fig. VI.12 X-ray diffraction patterns of oriented slides of A2L4M02: drying at room temperature, solvation with glycerol and heating to 550°C for 24 h (Moore and Reynolds, 1997).

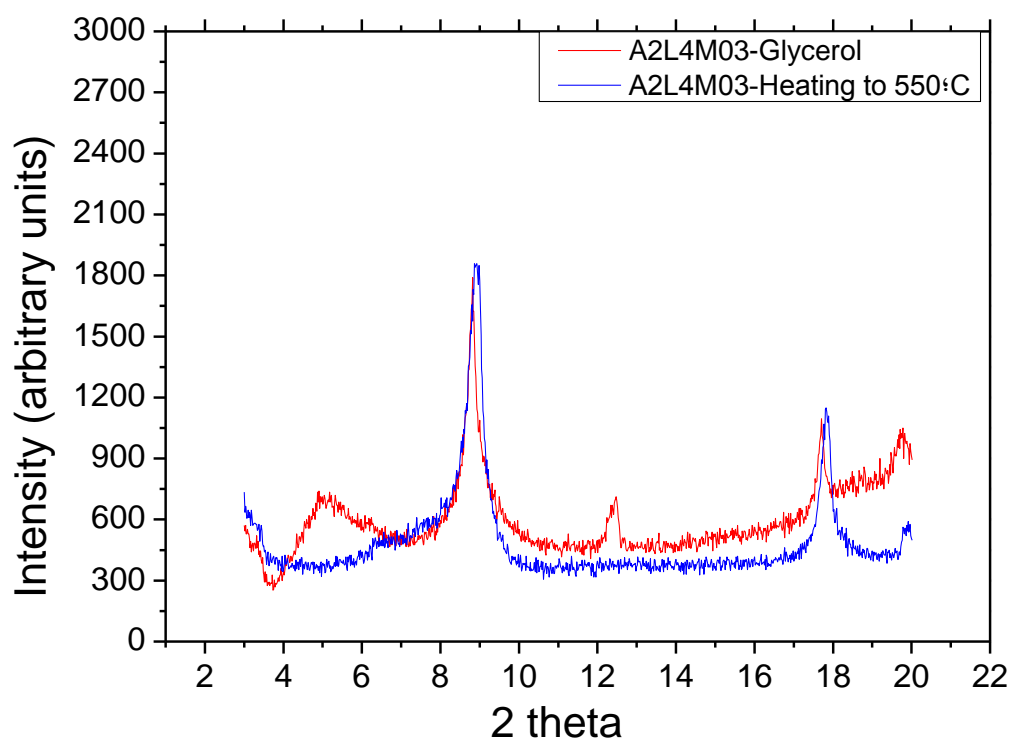


Fig. VI.13 X-ray diffraction patterns of oriented slides of A2L4M03: drying at room temperature, solvation with glycerol and heating to 550°C for 24 h (Moore and Reynolds, 1997).

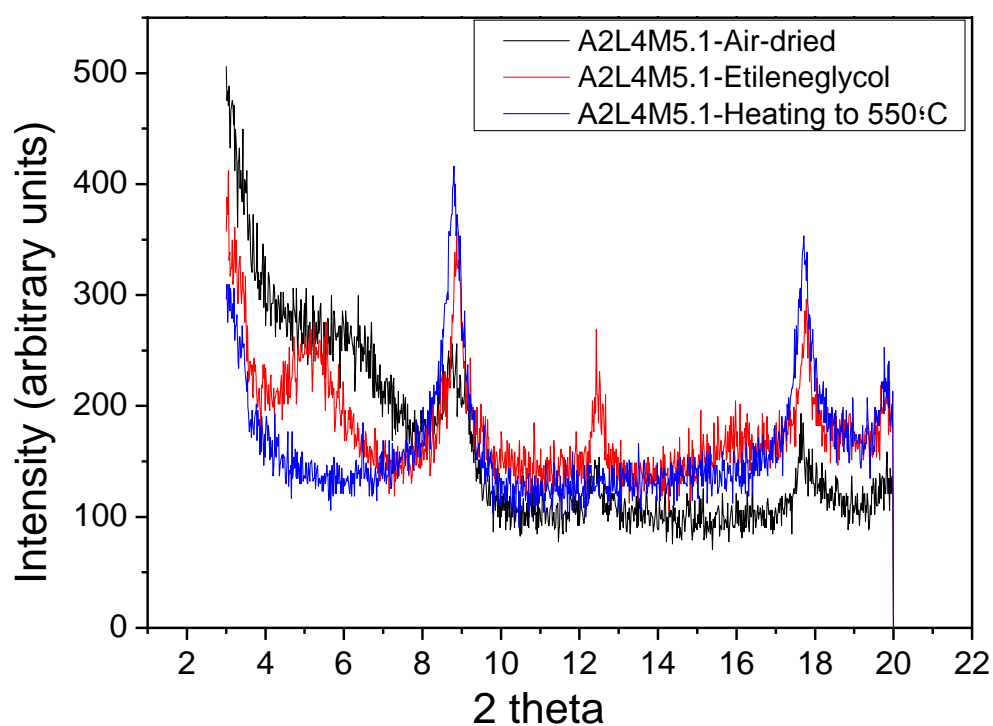


Fig. VI.14 X-ray diffraction patterns of oriented slides of A2L4M5.1: drying at room temperature, solvation with etileneglycol and heating to 550°C for 24 h (Moore and Reynolds, 1997).

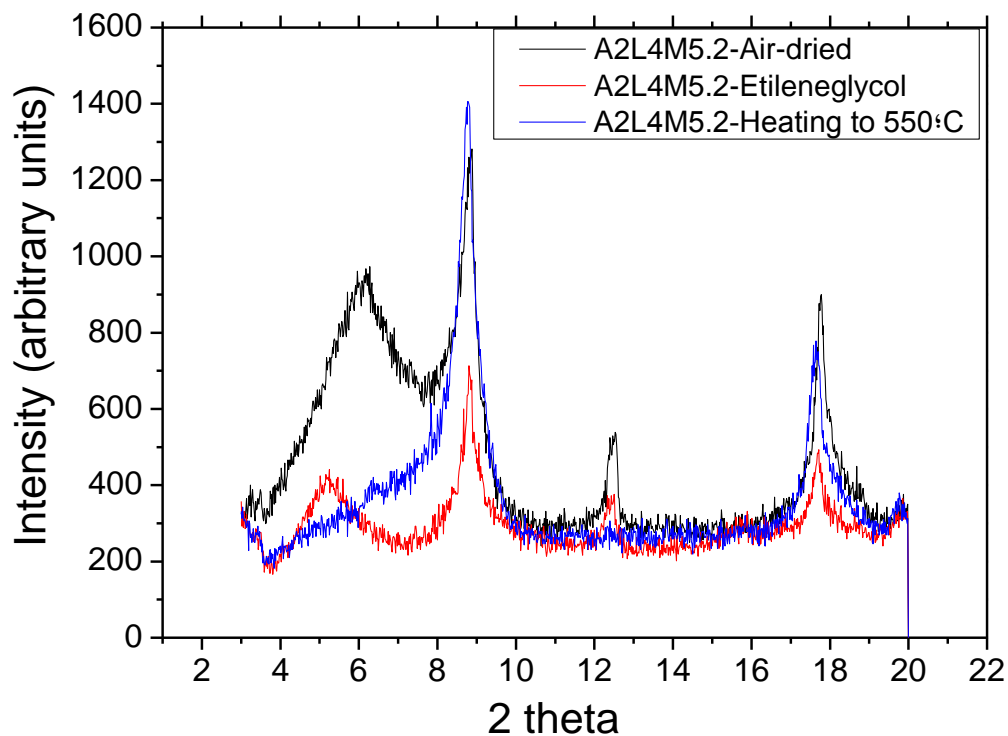


Fig. VI.15 X-ray diffraction patterns of oriented slides of A2L4M5.2: drying at room temperature, solvation with etileneglycol and heating to 550°C for 24 h (Moore and Reynolds, 1997).

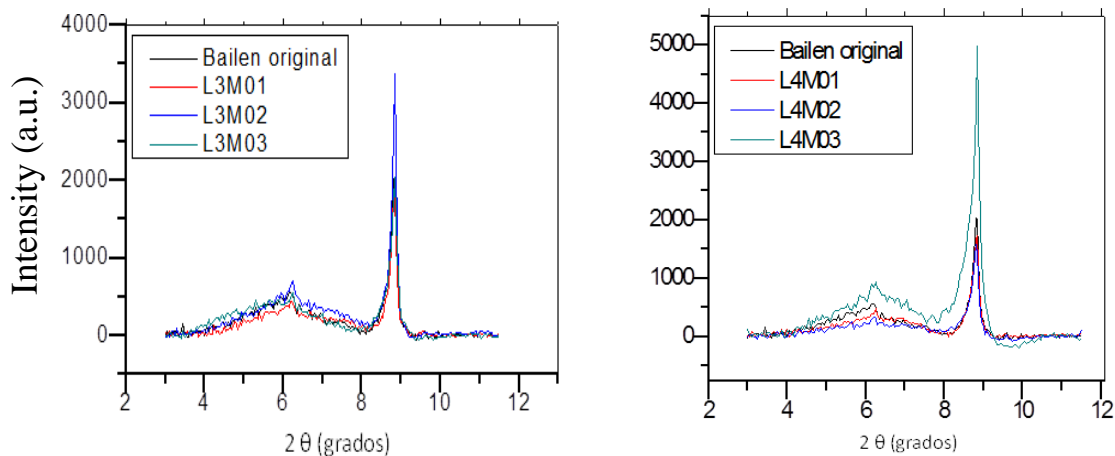


Fig. VI.16 X-ray diffraction patterns (a.u: arbitrary units) of oriented slides of A2L3 and A2L4, compared with the original clay of Bailén (A2). Clays were studied in three oriented aggregates using standard methods involving: drying at room temperature, solvation with glycerol (0.1:2 clay-to-water+glycerol ratio) and heating to 550°C for 24 h (0.1:2 clay-to-water) (Moore and Reynolds, 1997).

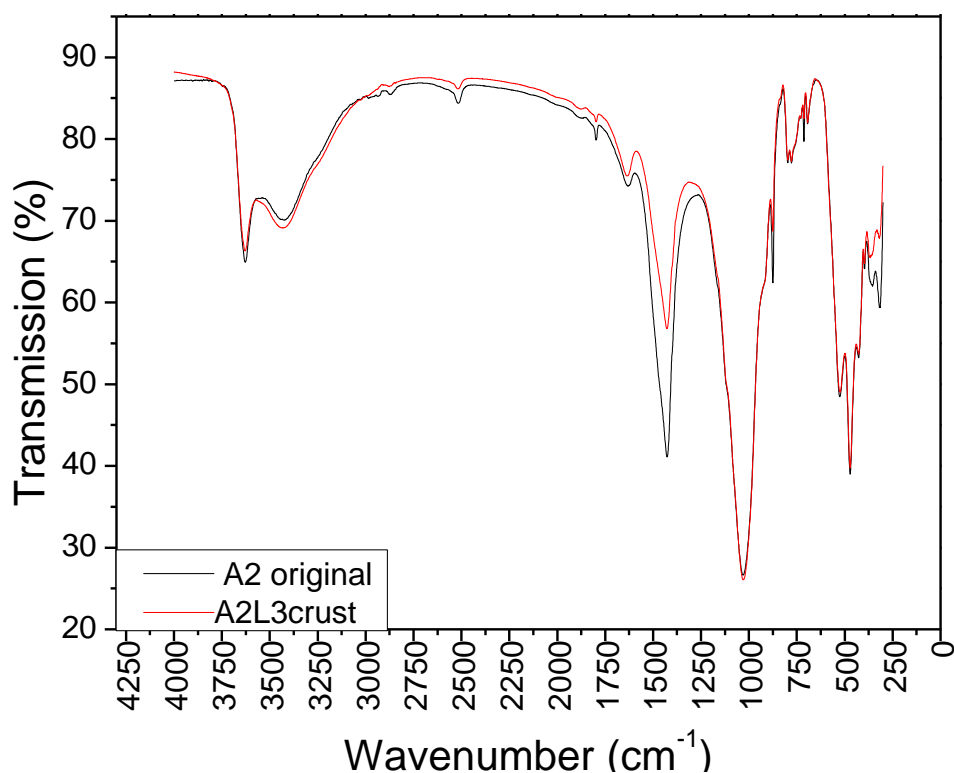


Fig. VI.17 FTIR spectra of the original Bailén and the A2L3M01crust.

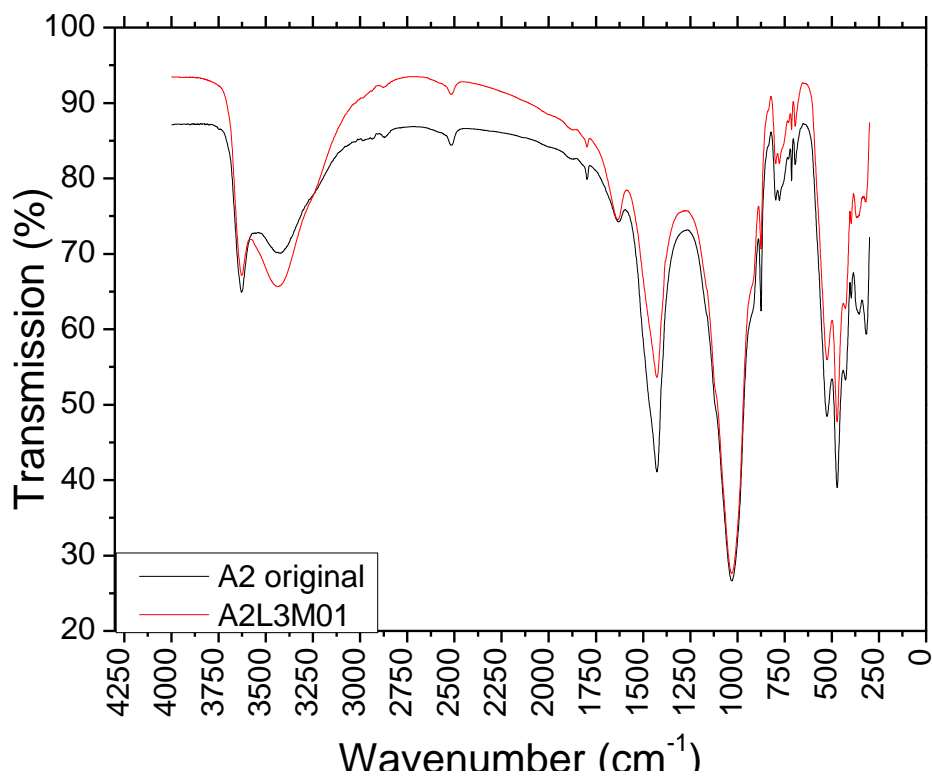


Fig. VI.18 FTIR spectra of the original Bailén and the A2L3M01.

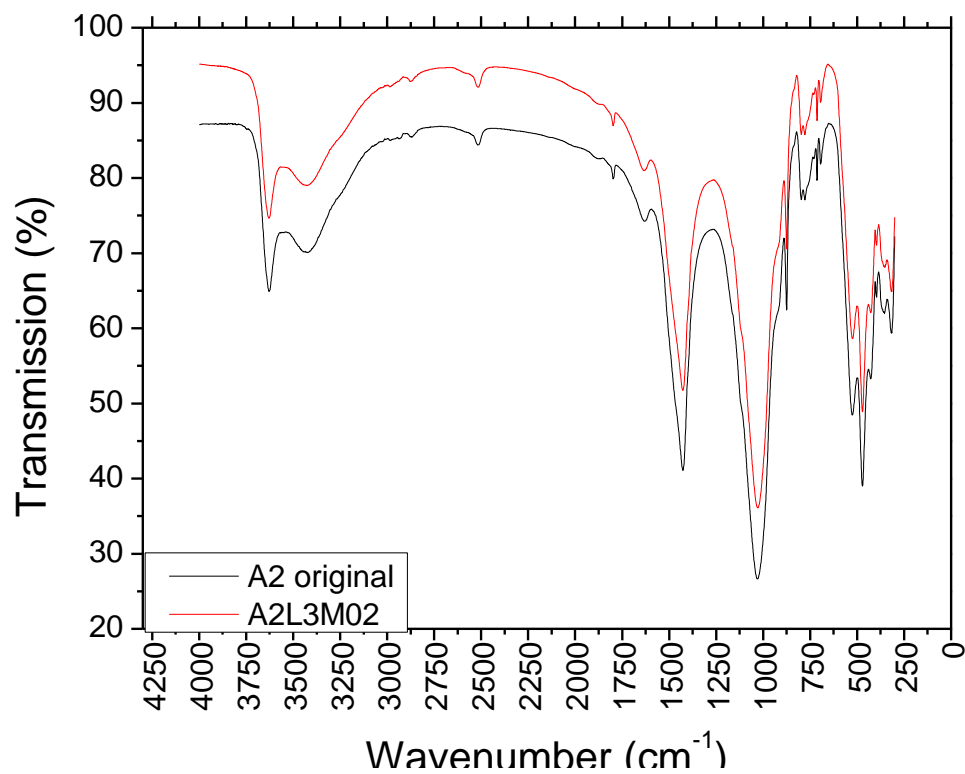


Fig. VI.19 FTIR spectra of the original Bailén and the A2L3M02.

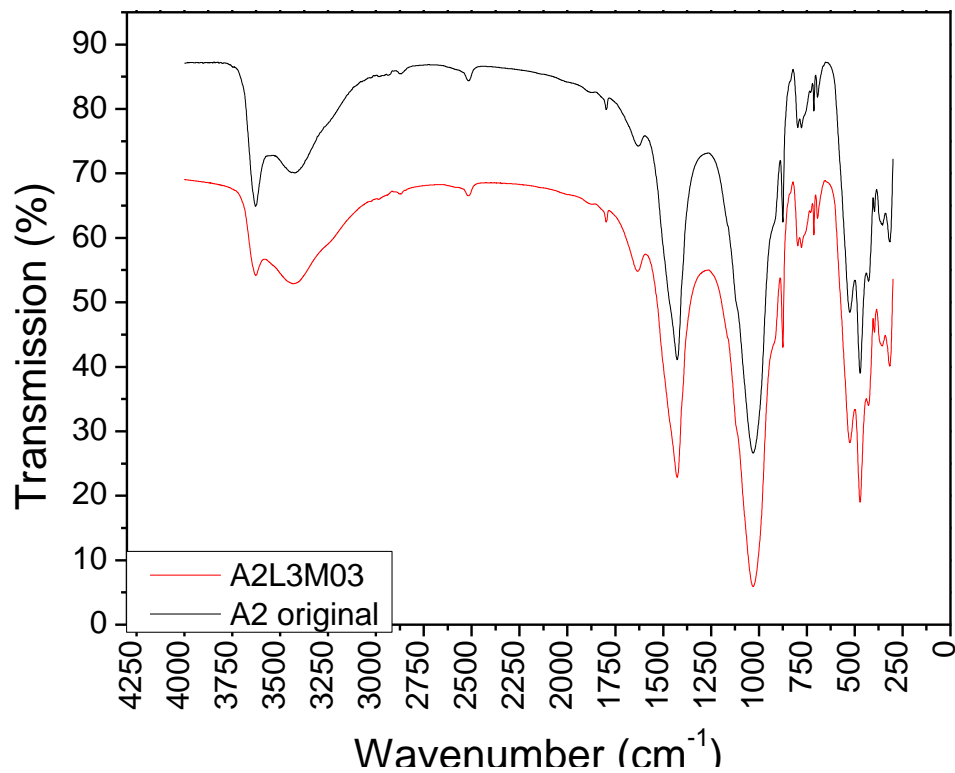


Fig. VI.20 FTIR spectra of the original Bailén and the A2L3M03.

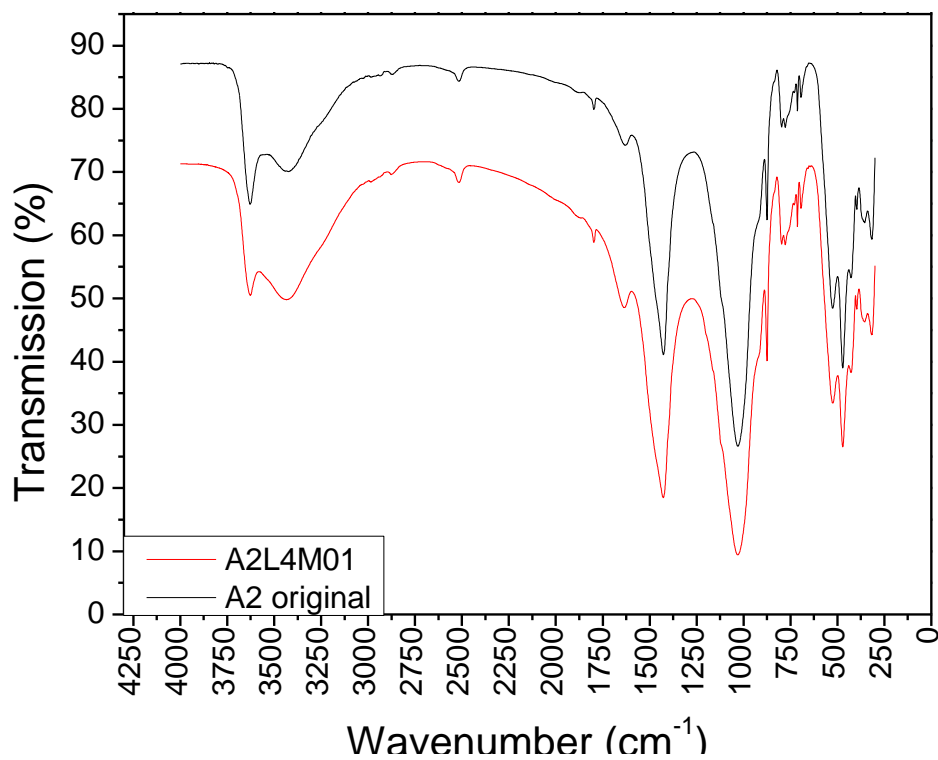


Fig. VI.21 FTIR spectra of the original bailén and the A2L4M01.

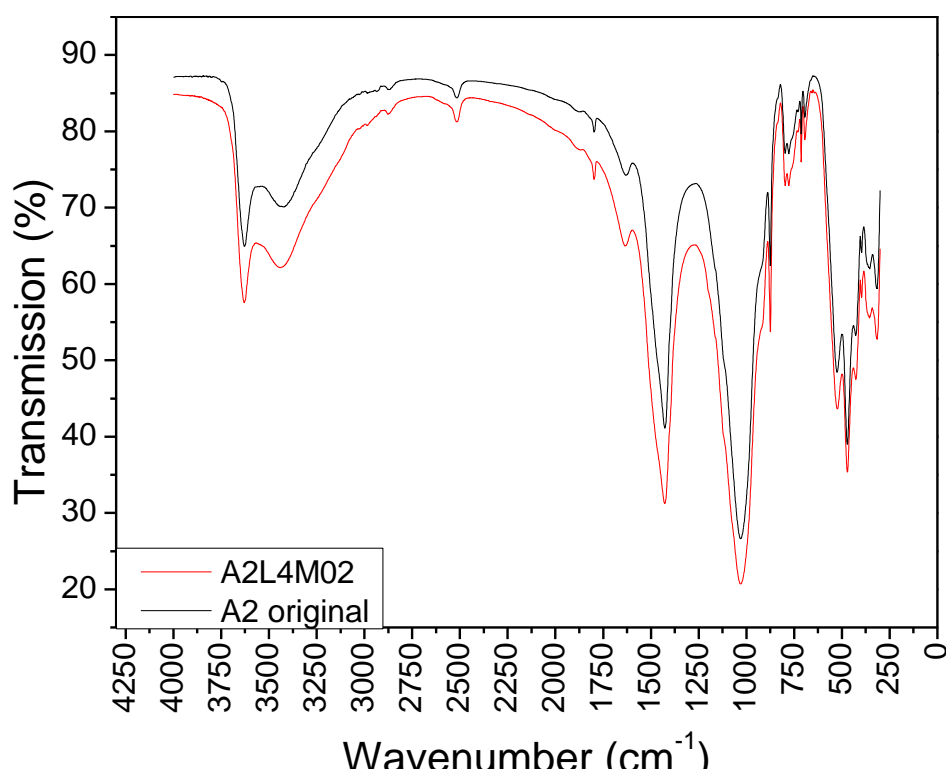


Fig. VI.22 FTIR spectra of the original Bailén and the A2L4M02.

APPENDIX VI. BAILÉN DATA

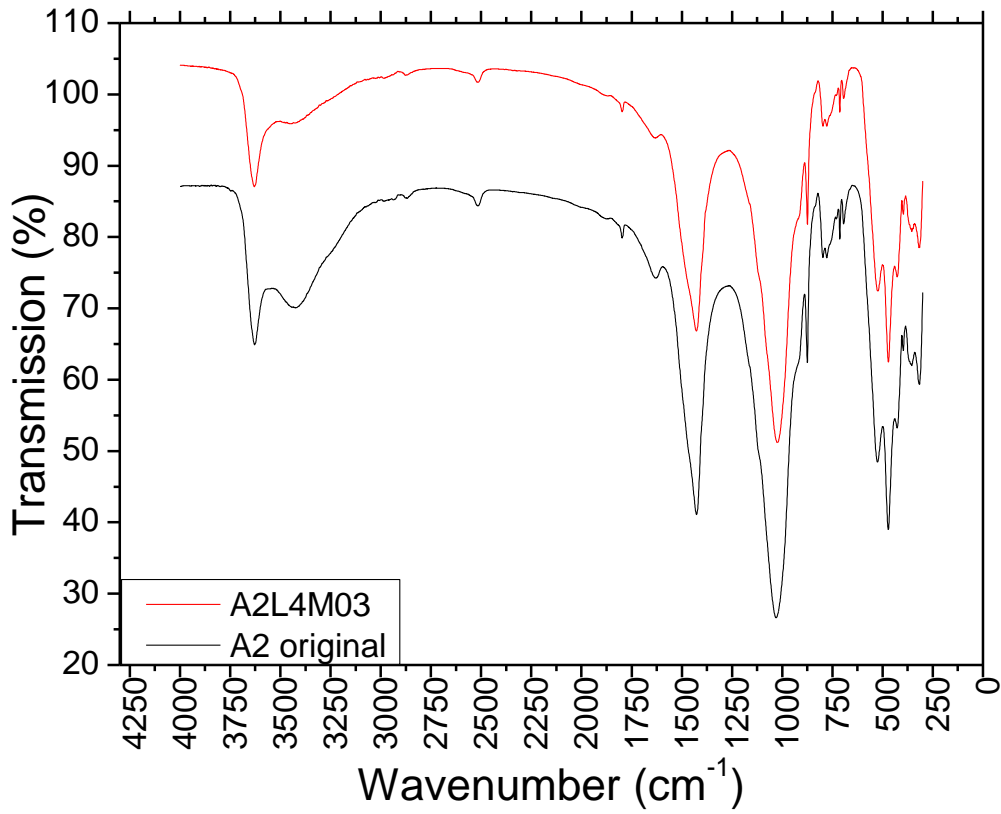


Fig. VI.23 FTIR spectra of the original Bailén and the A2L4M03.

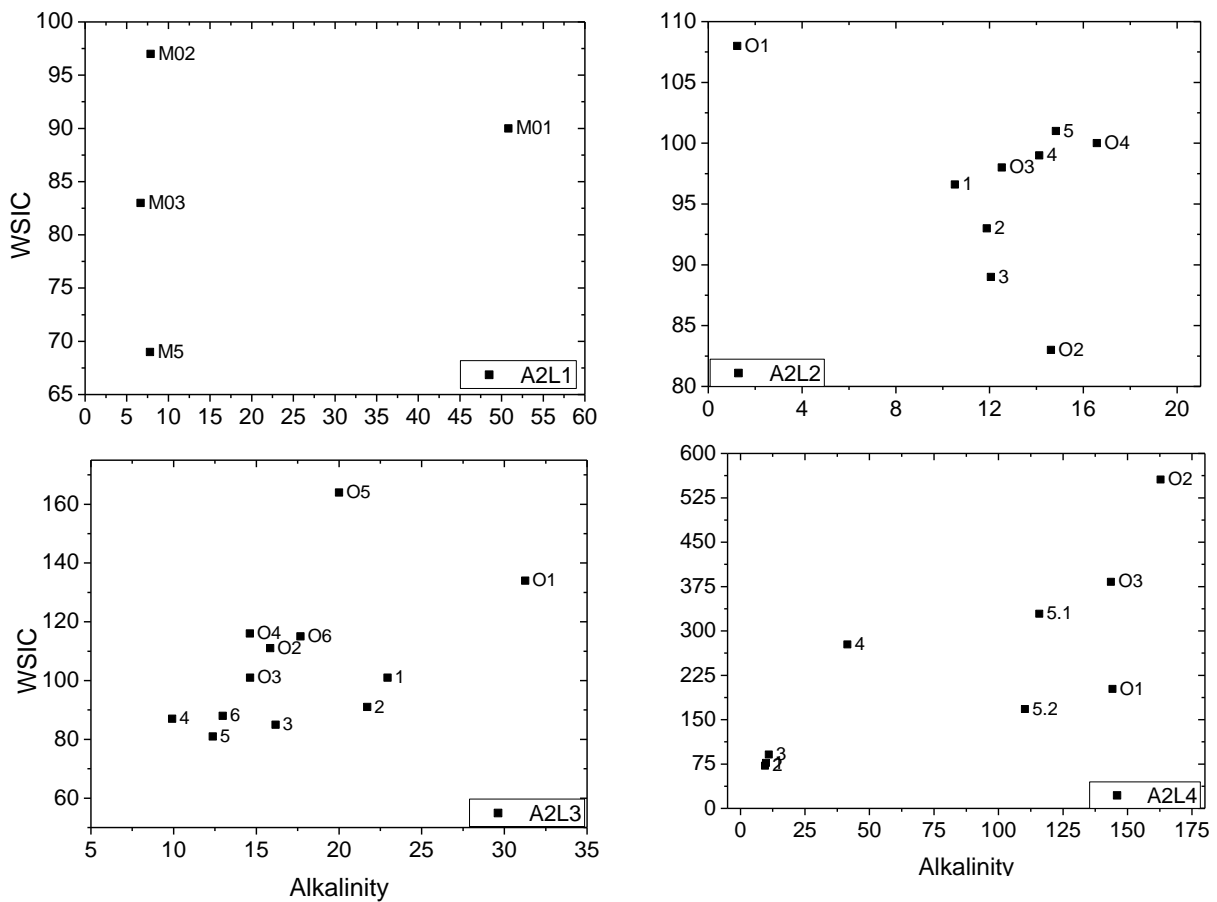


Fig. VI.24 Graphical representations of WSIC (µg/g) vs. alkalinity (mmol/kg) in the clay samples of the four columns.

APPENDIX VII. MANOVA, BETWEEN-SUBJECTS AND MULTIPLE TESTS (BAILÉN)

Table VII.1 Multivariate tests

Design: intersection + column

Effect	Value	F	Hypothesis df	Error df	Sig.	Non central parameter	Observed power ^a
Traza de Pillai	3	4	90	9.0	0.02	333	0.91
Lambda de Wilks	0	15	90	3.9	0.01	1292	0.96
Raíz mayor de Roy	22211	2221 ^b	30	3.0	0.00	66632	1.00

df: degrees of freedom

^aComputed using $\alpha = 0.05$ (Sig.)

^bThe statistic is an upper bound on F that yields a lower bound on the significance level.

Table VII.2 Tests of Between-Subjects Effects

Source	Dependent variable	Type III sum of squares	df	Mean square	F	Sig.	Noncent. parameter	Observed power
Column	pH	1.95	3	0.65	8.07	0.00	24.21	0.98
	Eh	23430.21	3	7810.07	20.65	0.00	61.95	1.00
	EC	49.74	3	16.58	16.89	0.00	50.67	1.00
	WSOC	1029144.83	3	343048.28	71.56	0.00	214.67	1.00
	WSIC	131602.84	3	43867.61	5.97	0.00	17.91	0.93
	Moisture	440.52	3	146.84	1.03	0.39	3.09	0.25
	Sol_NH ₄ ⁺	7025.12	3	2341.71	3.09	0.04	9.26	0.66
	Sol_Na ⁺	139.86	3	46.62	72.37	0.00	217.10	1.00
	Sol_K ⁺	12.32	3	4.11	30.34	0.00	91.03	1.00
	Sol_Ca ²⁺	123.46	3	41.15	4.85	0.01	14.54	0.86
	Sol_Mg ²⁺	9.78	3	3.26	5.00	0.01	15.00	0.87
	Sol_Cl ⁻	5790.91	3	1930.30	72.34	0.00	217.01	1.00
	Alcalinity	30343.83	3	10114.61	8.62	0.00	25.87	0.99
	Sol_SO ₄ ²⁻	4844.58	3	1614.86	1.01	0.40	3.03	0.25
	Ex_NH ₄ ⁺	102.99	3	34.33	12.96	0.00	38.88	1.00
	Ex_Na ⁺	10.31	3	3.44	18.31	0.00	54.94	1.00
	Ex_K ⁺	6.69	3	2.23	11.27	0.00	33.81	1.00
	Ex_Ca ²⁺	5825.96	3	1941.99	22.06	0.00	66.18	1.00
	Ex_Mg ²⁺	35.52	3	11.84	9.65	0.00	28.96	0.99
	CEC	3.87	3	1.29	0.58	0.63	1.74	0.16
	Sheetsilicates	578.56	3	192.85	8.19	0.00	24.56	0.98
	Quartz	333.09	3	111.03	7.45	0.00	22.34	0.97
	Sodic-feldspar	0.62	3	0.21	0.33	0.80	1.00	0.11
	Potasic-feldspar	0.87	3	0.29	1.32	0.29	3.96	0.31
	Calcite	24.69	3	8.23	4.56	0.01	13.68	0.84
	Dolomite	8.20	3	2.73	2.17	0.11	6.50	0.50
	Pyrite	0.33	3	0.11	2.69	0.06	8.08	0.60
	SSA	616.03	3	205.34	55.50	0.00	166.49	1.00
	Zn	3728213.00	3	1242737.67	1.35	0.28	4.05	0.32
	Cd	5167.18	3	1722.39	1.54	0.22	4.63	0.36
	Pb	64806.58	3	21602.19	5.75	0.00	17.26	0.92
	Cr	3151.76	3	1050.59	0.98	0.41	2.95	0.24
Fe	17.24	3	5.75	1.59	0.21	4.78	0.38	

df: degrees of freedom; WSOC/WSIC: water soluble organic/inorganic carbon; Sol_ion: soluble ion; Ex_ion: exchangeable ion; SSA: specific surface area

Table VII.3 Multiple comparisons

Bonferroni

Dependent variable	(I) Column	(J) Column	Average subtraction (I-J)	Standard error	Sig.	Confidence interval 95%	
						Lower limit	Upper limit
pH	A2L1	A2L2	.069	.1704	1.000	-.412	.550
		A2L3	.007	.1637	1.000	-.456	.469
		A2L4	-,511*	.1704	.032	-.992	-.030
	A2L2	A2L1	-.069	.1704	1.000	-.550	.412
		A2L3	-.062	.1250	1.000	-.415	.291
		A2L4	-,580*	.1337	.001	-.958	-.202
	A2L3	A2L1	-.007	.1637	1.000	-.469	.456
		A2L2	.062	.1250	1.000	-.291	.415
		A2L4	-,518*	.1250	.002	-.871	-.165
	A2L4	A2L1	,511*	.1704	.032	.030	.992
		A2L2	,580*	.1337	.001	.202	.958
		A2L3	,518*	.1250	.002	.165	.871
Eh	A2L1	A2L2	7.89	11.686	1.000	-25.12	40.90
		A2L3	12.33	11.228	1.000	-19.38	44.05
		A2L4	67,67*	11.686	.000	34.66	100.68
	A2L2	A2L1	-7.89	11.686	1.000	-40.90	25.12
		A2L3	4.44	8.575	1.000	-19.78	28.67
		A2L4	59,78*	9.167	.000	33.88	85.67
	A2L3	A2L1	-12.33	11.228	1.000	-44.05	19.38
		A2L2	-4.44	8.575	1.000	-28.67	19.78
		A2L4	55,33*	8.575	.000	31.11	79.56
	A2L4	A2L1	-67,67*	11.686	.000	-100.68	-34.66
		A2L2	-59,78*	9.167	.000	-85.67	-33.88
		A2L3	-55,33*	8.575	.000	-79.56	-31.11
EC	A2L1	A2L2	-1.429	.5954	.137	-3.111	.253
		A2L3	-2,089*	.5720	.006	-3.705	-.473
		A2L4	-3,867*	.5954	.000	-5.549	-2.185
	A2L2	A2L1	1.429	.5954	.137	-.253	3.111
		A2L3	-.660	.4369	.848	-1.894	.574
		A2L4	-2,438*	.4670	.000	-3.757	-1.119
	A2L3	A2L1	2,089*	.5720	.006	.473	3.705
		A2L2	.660	.4369	.848	-.574	1.894
		A2L4	-1,778*	.4369	.002	-3.012	-.544
	A2L4	A2L1	3,867*	.5954	.000	2.185	5.549
		A2L2	2,438*	.4670	.000	1.119	3.757
		A2L3	1,778*	.4369	.002	.544	3.012

WSOC	A2L1	A2L2	-15.36	41.608	1.000	-132.89	102.17
		A2L3	-14.25	39.976	1.000	-127.17	98.67
		A2L4	-406,58*	41.608	.000	-524.11	-289.05
	A2L2	A2L1	15.36	41.608	1.000	-102.17	132.89
		A2L3	1.11	30.532	1.000	-85.13	87.35
		A2L4	-391,22*	32.640	.000	-483.42	-299.02
	A2L3	A2L1	14.25	39.976	1.000	-98.67	127.17
		A2L2	-1.11	30.532	1.000	-87.35	85.13
		A2L4	-392,33*	30.532	.000	-478.58	-306.09
	A2L4	A2L1	406,58*	41.608	.000	289.05	524.11
		A2L2	391,22*	32.640	.000	299.02	483.42
		A2L3	392,33*	30.532	.000	306.09	478.58
WSIC	A2L1	A2L2	-11.65	51.512	1.000	-157.16	133.86
		A2L3	-21.42	49.491	1.000	-161.22	118.38
		A2L4	-154,69*	51.512	.032	-300.20	-9.19
	A2L2	A2L1	11.65	51.512	1.000	-133.86	157.16
		A2L3	-9.77	37.800	1.000	-116.54	97.01
		A2L4	-143,04*	40.410	.008	-257.19	-28.90
	A2L3	A2L1	21.42	49.491	1.000	-118.38	161.22
		A2L2	9.77	37.800	1.000	-97.01	116.54
		A2L4	-133,28*	37.800	.008	-240.05	-26.51
	A2L4	A2L1	154,69*	51.512	.032	9.19	300.20
		A2L2	143,04*	40.410	.008	28.90	257.19
		A2L3	133,28*	37.800	.008	26.51	240.05
Moisture	A2L1	A2L2	-3.7850	4.65024	1.000	-16.9205	9.3505
		A2L3	-2.3958	4.46781	1.000	-15.0160	10.2244
		A2L4	-7.4517	4.65024	.717	-20.5872	5.6839
	A2L2	A2L1	3.7850	4.65024	1.000	-9.3505	16.9205
		A2L3	1.3892	3.41235	1.000	-8.2497	11.0280
		A2L4	-3.6667	3.64795	1.000	-13.9710	6.6377
	A2L3	A2L1	2.3958	4.46781	1.000	-10.2244	15.0160
		A2L2	-1.3892	3.41235	1.000	-11.0280	8.2497
		A2L4	-5.0558	3.41235	.893	-14.6947	4.5830
	A2L4	A2L1	7.4517	4.65024	.717	-5.6839	20.5872
		A2L2	3.6667	3.64795	1.000	-6.6377	13.9710
		A2L3	5.0558	3.41235	.893	-4.5830	14.6947

APPENDIX VII. MANOVA, BETWEEN-SUBJECTS AND MULTIPLE TESTS (BAILÉN)

Sol_NH ₄ ⁺	A2L1	A2L2	-.0570	16.55195	1.000	-46.8112	46.6973
		A2L3	-21.8445	15.90260	1.000	-66.7645	23.0755
		A2L4	-35.2697	16.55195	.248	-82.0239	11.4846
	A2L2	A2L1	.0570	16.55195	1.000	-46.6973	46.8112
		A2L3	-21.7875	12.14581	.498	-56.0957	12.5207
		A2L4	-35.2127	12.98442	.066	-71.8897	1.4643
	A2L3	A2L1	21.8445	15.90260	1.000	-23.0755	66.7645
		A2L2	21.7875	12.14581	.498	-12.5207	56.0957
		A2L4	-13.4252	12.14581	1.000	-47.7334	20.8830
	A2L4	A2L1	35.2697	16.55195	.248	-11.4846	82.0239
		A2L2	35.2127	12.98442	.066	-1.4643	71.8897
		A2L3	13.4252	12.14581	1.000	-20.8830	47.7334
Sol_Na ⁺	A2L1	A2L2	-.2803	.48232	1.000	-1.6427	1.0821
		A2L3	-1.1842	.46340	.095	-2.4931	.1248
		A2L4	-5,1612*	.48232	.000	-6.5236	-3.7988
	A2L2	A2L1	.2803	.48232	1.000	-1.0821	1.6427
		A2L3	-.9039	.35393	.096	-1.9036	.0958
		A2L4	-4,8809*	.37836	.000	-5.9496	-3.8121
	A2L3	A2L1	1.1842	.46340	.095	-.1248	2.4931
		A2L2	.9039	.35393	.096	-.0958	1.9036
		A2L4	-3,9770*	.35393	.000	-4.9767	-2.9773
	A2L4	A2L1	5,1612*	.48232	.000	3.7988	6.5236
		A2L2	4,8809*	.37836	.000	3.8121	5.9496
		A2L3	3,9770*	.35393	.000	2.9773	4.9767
Sol_K ⁺	A2L1	A2L2	-.4693	.22105	.253	-1.0937	.1551
		A2L3	-,7898*	.21238	.005	-1.3897	-.1899
		A2L4	-1,7992*	.22105	.000	-2.4236	-1.1748
	A2L2	A2L1	.4693	.22105	.253	-.1551	1.0937
		A2L3	-.3206	.16221	.344	-.7787	.1376
		A2L4	-1,3299*	.17341	.000	-1.8197	-.8401
	A2L3	A2L1	,7898*	.21238	.005	.1899	1.3897
		A2L2	.3206	.16221	.344	-.1376	.7787
		A2L4	-1,0093*	.16221	.000	-1.4675	-.5512
	A2L4	A2L1	1,7992*	.22105	.000	1.1748	2.4236
		A2L2	1,3299*	.17341	.000	.8401	1.8197
		A2L3	1,0093*	.16221	.000	.5512	1.4675

Sol_Ca ²⁺	A2L1	A2L2	-4.5111	1.75101	.091	-9.4571	.4350
		A2L3	-4.3794	1.68232	.085	-9.1314	.3726
		A2L4	-.7846	1.75101	1.000	-5.7307	4.1615
	A2L2	A2L1	4.5111	1.75101	.091	-.4350	9.4571
		A2L3	.1317	1.28489	1.000	-3.4978	3.7611
		A2L4	3.7265	1.37361	.066	-.1536	7.6065
	A2L3	A2L1	4.3794	1.68232	.085	-.3726	9.1314
		A2L2	-.1317	1.28489	1.000	-3.7611	3.4978
		A2L4	3.5948	1.28489	.053	-.0346	7.2242
	A2L4	A2L1	.7846	1.75101	1.000	-4.1615	5.7307
		A2L2	-3.7265	1.37361	.066	-7.6065	.1536
		A2L3	-3.5948	1.28489	.053	-7.2242	.0346
Sol_Mg ²⁺	A2L1	A2L2	-1.3282	.48514	.062	-2.6985	.0422
		A2L3	-1.1771	.46610	.102	-2.4937	.1395
		A2L4	-.2203	.48514	1.000	-1.5907	1.1500
	A2L2	A2L1	1.3282	.48514	.062	-.0422	2.6985
		A2L3	.1511	.35599	1.000	-.8545	1.1567
		A2L4	1,1078*	.38057	.040	.0328	2.1828
	A2L3	A2L1	1.1771	.46610	.102	-.1395	2.4937
		A2L2	-.1511	.35599	1.000	-1.1567	.8545
		A2L4	.9567	.35599	.070	-.0489	1.9623
	A2L4	A2L1	.2203	.48514	1.000	-1.1500	1.5907
		A2L2	-1,1078*	.38057	.040	-2.1828	-.0328
		A2L3	-.9567	.35599	.070	-1.9623	.0489
Sol_Cl ⁻	A2L1	A2L2	-7.1746	3.10423	.167	-15.9431	1.5939
		A2L3	-13,6378*	2.98245	.000	-22.0623	-5.2133
		A2L4	-37,1047*	3.10423	.000	-45.8732	-28.3362
	A2L2	A2L1	7.1746	3.10423	.167	-1.5939	15.9431
		A2L3	-6,4632*	2.27789	.048	-12.8975	-.0288
		A2L4	-29,9301*	2.43516	.000	-36.8087	-23.0515
	A2L3	A2L1	13,6378*	2.98245	.000	5.2133	22.0623
		A2L2	6,4632*	2.27789	.048	.0288	12.8975
		A2L4	-23,4669*	2.27789	.000	-29.9012	-17.0326
	A2L4	A2L1	37,1047*	3.10423	.000	28.3362	45.8732
		A2L2	29,9301*	2.43516	.000	23.0515	36.8087
		A2L3	23,4669*	2.27789	.000	17.0326	29.9012

APPENDIX VII. MANOVA, BETWEEN-SUBJECTS AND MULTIPLE TESTS (BAILÉN)

Alcalinity	A2L1	A2L2	6.2514	20.58243	1.000	-51.8877	64.3905
		A2L3	.7833	19.77496	1.000	-55.0749	56.6416
		A2L4	-64,8797*	20.58243	.022	-123.0188	-6.7406
	A2L2	A2L1	-6.2514	20.58243	1.000	-64.3905	51.8877
		A2L3	-5.4681	15.10338	1.000	-48.1305	37.1944
		A2L4	-71,1311*	16.14619	.001	-116.7392	-25.5230
	A2L3	A2L1	-.7833	19.77496	1.000	-56.6416	55.0749
		A2L2	5.4681	15.10338	1.000	-37.1944	48.1305
		A2L4	-65,6631*	15.10338	.001	-108.3255	-23.0006
	A2L4	A2L1	64,8797*	20.58243	.022	6.7406	123.0188
		A2L2	71,1311*	16.14619	.001	25.5230	116.7392
		A2L3	65,6631*	15.10338	.001	23.0006	108.3255
Sol_SO ₄ ²⁻	A2L1	A2L2	-35.8413	24.01413	.876	-103.6739	31.9914
		A2L3	-33.6061	23.07203	.934	-98.7775	31.5654
		A2L4	-18.0059	24.01413	1.000	-85.8386	49.8267
	A2L2	A2L1	35.8413	24.01413	.876	-31.9914	103.6739
		A2L3	2.2352	17.62156	1.000	-47.5403	52.0107
		A2L4	17.8353	18.83824	1.000	-35.3770	71.0476
	A2L3	A2L1	33.6061	23.07203	.934	-31.5654	98.7775
		A2L2	-2.2352	17.62156	1.000	-52.0107	47.5403
		A2L4	15.6001	17.62156	1.000	-34.1754	65.3757
	A2L4	A2L1	18.0059	24.01413	1.000	-49.8267	85.8386
		A2L2	-17.8353	18.83824	1.000	-71.0476	35.3770
		A2L3	-15.6001	17.62156	1.000	-65.3757	34.1754
Ex_NH ₄ ⁺	A2L1	A2L2	-.0230	.97801	1.000	-2.7856	2.7395
		A2L3	-.8667	.93965	1.000	-3.5209	1.7876
		A2L4	-4,2819*	.97801	.001	-7.0444	-1.5193
	A2L2	A2L1	.0230	.97801	1.000	-2.7395	2.7856
		A2L3	-.8436	.71767	1.000	-2.8708	1.1836
		A2L4	-4,2588*	.76722	.000	-6.4260	-2.0917
	A2L3	A2L1	.8667	.93965	1.000	-1.7876	3.5209
		A2L2	.8436	.71767	1.000	-1.1836	2.8708
		A2L4	-3,4152*	.71767	.000	-5.4424	-1.3880
	A2L4	A2L1	4,2819*	.97801	.001	1.5193	7.0444
		A2L2	4,2588*	.76722	.000	2.0917	6.4260
		A2L3	3,4152*	.71767	.000	1.3880	5.4424

Ex_Na ⁺	A2L1	A2L2	.0635	.26026	1.000	-.6717	.7987
		A2L3	-.0854	.25005	1.000	-.7917	.6209
		A2L4	-1,2591*	.26026	.000	-1.9942	-.5239
	A2L2	A2L1	-.0635	.26026	1.000	-.7987	.6717
		A2L3	-.1489	.19098	1.000	-.6883	.3906
		A2L4	-1,3226*	.20417	.000	-1.8993	-.7458
	A2L3	A2L1	.0854	.25005	1.000	-.6209	.7917
		A2L2	.1489	.19098	1.000	-.3906	.6883
		A2L4	-1,1737*	.19098	.000	-1.7131	-.6342
	A2L4	A2L1	1,2591*	.26026	.000	.5239	1.9942
		A2L2	1,3226*	.20417	.000	.7458	1.8993
		A2L3	1,1737*	.19098	.000	.6342	1.7131
Ex_K ⁺	A2L1	A2L2	-.1885	.26732	1.000	-.9436	.5666
		A2L3	-.2002	.25683	1.000	-.9256	.5253
		A2L4	-1,1597*	.26732	.001	-1.9148	-.4046
	A2L2	A2L1	.1885	.26732	1.000	-.5666	.9436
		A2L3	-.0117	.19616	1.000	-.5658	.5424
		A2L4	-.9712*	.20970	.000	-1.5635	-.3788
	A2L3	A2L1	.2002	.25683	1.000	-.5253	.9256
		A2L2	.0117	.19616	1.000	-.5424	.5658
		A2L4	-.9595*	.19616	.000	-1.5136	-.4054
	A2L4	A2L1	1,1597*	.26732	.001	.4046	1.9148
		A2L2	.9712*	.20970	.000	.3788	1.5635
		A2L3	.9595*	.19616	.000	.4054	1.5136
Ex_Ca ²⁺	A2L1	A2L2	-1.6728	5.63826	1.000	-17.5991	14.2536
		A2L3	-4.2625	5.41706	1.000	-19.5641	11.0391
		A2L4	26,8494*	5.63826	.000	10.9231	42.7758
	A2L2	A2L1	1.6728	5.63826	1.000	-14.2536	17.5991
		A2L3	-2.5897	4.13735	1.000	-14.2765	9.0970
		A2L4	28,5222*	4.42301	.000	16.0285	41.0159
	A2L3	A2L1	4.2625	5.41706	1.000	-11.0391	19.5641
		A2L2	2.5897	4.13735	1.000	-9.0970	14.2765
		A2L4	31,1119*	4.13735	.000	19.4252	42.7987
	A2L4	A2L1	-26,8494*	5.63826	.000	-42.7758	-10.9231
		A2L2	-28,5222*	4.42301	.000	-41.0159	-16.0285
		A2L3	-31,1119*	4.13735	.000	-42.7987	-19.4252

APPENDIX VII. MANOVA, BETWEEN-SUBJECTS AND MULTIPLE TESTS (BAILÉN)

Ex_Mg ²⁺	A2L1	A2L2	-2,2472*	.66551	.012	-4.1271	-.3674
		A2L3	.2792	.63940	1.000	-1.5269	2.0853
		A2L4	-.3934	.66551	1.000	-2.2733	1.4864
	A2L2	A2L1	2,2472*	.66551	.012	.3674	4.1271
		A2L3	2,5264*	.48835	.000	1.1469	3.9058
		A2L4	1,8538*	.52207	.008	.3791	3.3285
	A2L3	A2L1	-.2792	.63940	1.000	-2.0853	1.5269
		A2L2	-2,5264*	.48835	.000	-3.9058	-1.1469
		A2L4	-.6726	.48835	1.000	-2.0520	.7069
	A2L4	A2L1	.3934	.66551	1.000	-1.4864	2.2733
		A2L2	-1,8538*	.52207	.008	-3.3285	-.3791
		A2L3	.6726	.48835	1.000	-.7069	2.0520
CEC	A2L1	A2L2	-.1728	.89613	1.000	-2.7041	2.3585
		A2L3	.4428	.86097	1.000	-1.9892	2.8747
		A2L4	-.3728	.89613	1.000	-2.9041	2.1585
	A2L2	A2L1	.1728	.89613	1.000	-2.3585	2.7041
		A2L3	.6156	.65758	1.000	-1.2419	2.4730
		A2L4	-.2000	.70298	1.000	-2.1857	1.7857
	A2L3	A2L1	-.4428	.86097	1.000	-2.8747	1.9892
		A2L2	-.6156	.65758	1.000	-2.4730	1.2419
		A2L4	-.8156	.65758	1.000	-2.6730	1.0419
	A2L4	A2L1	.3728	.89613	1.000	-2.1585	2.9041
		A2L2	.2000	.70298	1.000	-1.7857	2.1857
		A2L3	.8156	.65758	1.000	-1.0419	2.6730
Sheetsilicates	A2L1	A2L2	4.108	2.9165	1.000	-4.130	12.347
		A2L3	-4.642	2.8021	.648	-12.557	3.273
		A2L4	4.497	2.9165	.801	-3.741	12.736
	A2L2	A2L1	-4.108	2.9165	1.000	-12.347	4.130
		A2L3	-8,750*	2.1401	.002	-14.795	-2.705
		A2L4	.389	2.2879	1.000	-6.074	6.852
	A2L3	A2L1	4.642	2.8021	.648	-3.273	12.557
		A2L2	8,750*	2.1401	.002	2.705	14.795
		A2L4	9,139*	2.1401	.001	3.094	15.184
	A2L4	A2L1	-4.497	2.9165	.801	-12.736	3.741
		A2L2	-.389	2.2879	1.000	-6.852	6.074
		A2L3	-9,139*	2.1401	.001	-15.184	-3.094

Quartz	A2L1	A2L2	-933	2.3203	1.000	-7.487	5.621
		A2L3	5.217	2.2293	.157	-1.080	11.514
		A2L4	-2.022	2.3203	1.000	-8.576	4.532
	A2L2	A2L1	.933	2.3203	1.000	-5.621	7.487
		A2L3	6,150*	1.7026	.007	1.341	10.959
		A2L4	-1.089	1.8202	1.000	-6.230	4.053
	A2L3	A2L1	-5.217	2.2293	.157	-11.514	1.080
		A2L2	-6,150*	1.7026	.007	-10.959	-1.341
		A2L4	-7,239*	1.7026	.001	-12.048	-2.429
	A2L4	A2L1	2.022	2.3203	1.000	-4.532	8.576
		A2L2	1.089	1.8202	1.000	-4.053	6.230
		A2L3	7,239*	1.7026	.001	2.429	12.048
Sodic-feldspar	A2L1	A2L2	-.067	.4753	1.000	-1.409	1.276
		A2L3	-.358	.4566	1.000	-1.648	.931
		A2L4	-.178	.4753	1.000	-1.520	1.165
	A2L2	A2L1	.067	.4753	1.000	-1.276	1.409
		A2L3	-.292	.3487	1.000	-1.277	.693
		A2L4	-.111	.3728	1.000	-1.164	.942
	A2L3	A2L1	.358	.4566	1.000	-.931	1.648
		A2L2	.292	.3487	1.000	-.693	1.277
		A2L4	.181	.3487	1.000	-.805	1.166
	A2L4	A2L1	.178	.4753	1.000	-1.165	1.520
		A2L2	.111	.3728	1.000	-.942	1.164
		A2L3	-.181	.3487	1.000	-1.166	.805
Potassic-feldspar	A2L1	A2L2	-.475	.2824	.618	-1.273	.323
		A2L3	-.492	.2713	.480	-1.258	.275
		A2L4	-.519	.2824	.455	-1.317	.278
	A2L2	A2L1	.475	.2824	.618	-.323	1.273
		A2L3	-.017	.2072	1.000	-.602	.569
		A2L4	-.044	.2215	1.000	-.670	.581
	A2L3	A2L1	.492	.2713	.480	-.275	1.258
		A2L2	.017	.2072	1.000	-.569	.602
		A2L4	-.028	.2072	1.000	-.613	.558
	A2L4	A2L1	.519	.2824	.455	-.278	1.317
		A2L2	.044	.2215	1.000	-.581	.670
		A2L3	.028	.2072	1.000	-.558	.613

APPENDIX VII. MANOVA, BETWEEN-SUBJECTS AND MULTIPLE TESTS (BAILÉN)

Calcite	A2L1	A2L2	-1.439	.8074	.509	-3.720	.842
		A2L3	.342	.7757	1.000	-1.850	2.533
		A2L4	-1.439	.8074	.509	-3.720	.842
	A2L2	A2L1	1.439	.8074	.509	-.842	3.720
		A2L3	1,781*	.5925	.032	.107	3.454
		A2L4	.000	.6334	1.000	-1.789	1.789
	A2L3	A2L1	-.342	.7757	1.000	-2.533	1.850
		A2L2	-1,781*	.5925	.032	-3.454	-.107
		A2L4	-1,781*	.5925	.032	-3.454	-.107
	A2L4	A2L1	1.439	.8074	.509	-.842	3.720
		A2L2	.000	.6334	1.000	-1.789	1.789
		A2L3	1,781*	.5925	.032	.107	3.454
Dolomite	A2L1	A2L2	-1.258	.6750	.433	-3.165	.648
		A2L3	-.175	.6486	1.000	-2.007	1.657
		A2L4	-.192	.6750	1.000	-2.098	1.715
	A2L2	A2L1	1.258	.6750	.433	-.648	3.165
		A2L3	1.083	.4954	.220	-.316	2.483
		A2L4	1.067	.5296	.318	-.429	2.562
	A2L3	A2L1	.175	.6486	1.000	-1.657	2.007
		A2L2	-1.083	.4954	.220	-2.483	.316
		A2L4	-.017	.4954	1.000	-1.416	1.383
	A2L4	A2L1	.192	.6750	1.000	-1.715	2.098
		A2L2	-1.067	.5296	.318	-2.562	.429
		A2L3	.017	.4954	1.000	-1.383	1.416
Pyrite	A2L1	A2L2	.064	.1218	1.000	-.280	.408
		A2L3	.108	.1170	1.000	-.222	.439
		A2L4	-.136	.1218	1.000	-.480	.208
	A2L2	A2L1	-.064	.1218	1.000	-.408	.280
		A2L3	.044	.0894	1.000	-.208	.297
		A2L4	-.200	.0955	.269	-.470	.070
	A2L3	A2L1	-.108	.1170	1.000	-.439	.222
		A2L2	-.044	.0894	1.000	-.297	.208
		A2L4	-.244	.0894	.062	-.497	.008
	A2L4	A2L1	.136	.1218	1.000	-.208	.480
		A2L2	.200	.0955	.269	-.070	.470
		A2L3	.244	.0894	.062	-.008	.497

SSA	A2L1	A2L2	-1.1667	1.15590	1.000	-4.4317	2.0984
		A2L3	.0000	1.11056	1.000	-3.1370	3.1370
		A2L4	9,1667*	1.15590	.000	5.9016	12.4317
	A2L2	A2L1	1.1667	1.15590	1.000	-2.0984	4.4317
		A2L3	1.1667	.84820	1.000	-1.2292	3.5626
		A2L4	10,3333*	.90676	.000	7.7720	12.8947
	A2L3	A2L1	.0000	1.11056	1.000	-3.1370	3.1370
		A2L2	-1.1667	.84820	1.000	-3.5626	1.2292
		A2L4	9,1667*	.84820	.000	6.7708	11.5626
	A2L4	A2L1	-9,1667*	1.15590	.000	-12.4317	-5.9016
		A2L2	-10,3333*	.90676	.000	-12.8947	-7.7720
		A2L3	-9,1667*	.84820	.000	-11.5626	-6.7708
Zn	A2L1	A2L2	11.2037	576.79744	1.000	-1618.0735	1640.4810
		A2L3	-21.1425	554.16906	1.000	-1586.5014	1544.2165
		A2L4	-756.1380	576.79744	1.000	-2385.4152	873.1393
	A2L2	A2L1	-11.2037	576.79744	1.000	-1640.4810	1618.0735
		A2L3	-32.3462	423.25361	1.000	-1227.9089	1163.2165
		A2L4	-767.3417	452.47714	.602	-2045.4520	510.7685
	A2L3	A2L1	21.1425	554.16906	1.000	-1544.2165	1586.5014
		A2L2	32.3462	423.25361	1.000	-1163.2165	1227.9089
		A2L4	-734.9955	423.25361	.556	-1930.5582	460.5672
	A2L4	A2L1	756.1380	576.79744	1.000	-873.1393	2385.4152
		A2L2	767.3417	452.47714	.602	-510.7685	2045.4520
		A2L3	734.9955	423.25361	.556	-460.5672	1930.5582
Cd	A2L1	A2L2	-2.8840	20.07023	1.000	-59.5763	53.8082
		A2L3	-27.4151	19.28285	.992	-81.8833	27.0531
		A2L4	-1.2318	20.07023	1.000	-57.9241	55.4605
	A2L2	A2L1	2.8840	20.07023	1.000	-53.8082	59.5763
		A2L3	-24.5311	14.72752	.637	-66.1318	17.0697
		A2L4	1.6522	15.74438	1.000	-42.8209	46.1253
	A2L3	A2L1	27.4151	19.28285	.992	-27.0531	81.8833
		A2L2	24.5311	14.72752	.637	-17.0697	66.1318
		A2L4	26.1833	14.72752	.513	-15.4175	67.7841
	A2L4	A2L1	1.2318	20.07023	1.000	-55.4605	57.9241
		A2L2	-1.6522	15.74438	1.000	-46.1253	42.8209
		A2L3	-26.1833	14.72752	.513	-67.7841	15.4175

APPENDIX VII. MANOVA, BETWEEN-SUBJECTS AND MULTIPLE TESTS (BAILÉN)

Pb	A2L1	A2L2	-6.4917	36.81894	1.000	-110.4940	97.5106
		A2L3	-92.4591	35.37449	.083	-192.3813	7.4630
		A2L4	3.0733	36.81894	1.000	-100.9290	107.0756
	A2L2	A2L1	6.4917	36.81894	1.000	-97.5106	110.4940
		A2L3	-85,9674*	27.01772	.020	-162.2842	-9.6506
		A2L4	9.5650	28.88315	1.000	-72.0211	91.1511
	A2L3	A2L1	92.4591	35.37449	.083	-7.4630	192.3813
		A2L2	85,9674*	27.01772	.020	9.6506	162.2842
		A2L4	95,5324*	27.01772	.008	19.2156	171.8492
	A2L4	A2L1	-3.0733	36.81894	1.000	-107.0756	100.9290
		A2L2	-9.5650	28.88315	1.000	-91.1511	72.0211
		A2L3	-95,5324*	27.01772	.008	-171.8492	-19.2156
Cr	A2L1	A2L2	-1.1762	19.62730	1.000	-56.6173	54.2650
		A2L3	-21.6089	18.85730	1.000	-74.8750	31.6572
		A2L4	-2.5527	19.62730	1.000	-57.9938	52.8884
	A2L2	A2L1	1.1762	19.62730	1.000	-54.2650	56.6173
		A2L3	-20.4327	14.40250	.998	-61.1154	20.2499
		A2L4	-1.3765	15.39692	1.000	-44.8681	42.1151
	A2L3	A2L1	21.6089	18.85730	1.000	-31.6572	74.8750
		A2L2	20.4327	14.40250	.998	-20.2499	61.1154
		A2L4	19.0562	14.40250	1.000	-21.6265	59.7389
	A2L4	A2L1	2.5527	19.62730	1.000	-52.8884	57.9938
		A2L2	1.3765	15.39692	1.000	-42.1151	44.8681
		A2L3	-19.0562	14.40250	1.000	-59.7389	21.6265
Fe	A2L1	A2L2	1.5161	1.14132	1.000	-1.7078	4.7400
		A2L3	.5650	1.09654	1.000	-2.5324	3.6624
		A2L4	2.0094	1.14132	.531	-1.2144	5.2333
	A2L2	A2L1	-1.5161	1.14132	1.000	-4.7400	1.7078
		A2L3	-.9511	.83750	1.000	-3.3168	1.4146
		A2L4	.4933	.89532	1.000	-2.0357	3.0224
	A2L3	A2L1	-.5650	1.09654	1.000	-3.6624	2.5324
		A2L2	.9511	.83750	1.000	-1.4146	3.3168
		A2L4	1.4444	.83750	.569	-.9212	3.8101
	A2L4	A2L1	-2.0094	1.14132	.531	-5.2333	1.2144
		A2L2	-.4933	.89532	1.000	-3.0224	2.0357
		A2L3	-1.4444	.83750	.569	-3.8101	.9212

Based on the observed averages.

Error is the mean square = 3.607.

*. The average subtraction is significant at $\alpha = 0.05$.

APPENDIX VIII. DENSITY PROFILES RELATED TO OTHER MAIN PARAMETERS PROFILES IN LANDFILLS

Conversion to SI units:

$$\underline{\text{Density}}: \text{g/cm}^3 \xleftrightarrow{\text{equivalence}} 10^3 \text{ kg/m}^3$$

$$\underline{\text{Electrical conductivity}}: \text{mS/cm} \xleftrightarrow{\text{equivalence}} 10^2 \text{ mS/m}$$

APPENDIX VIII. DENSITY & MAIN PARAMETERS PROFILES (LANDFILLS)

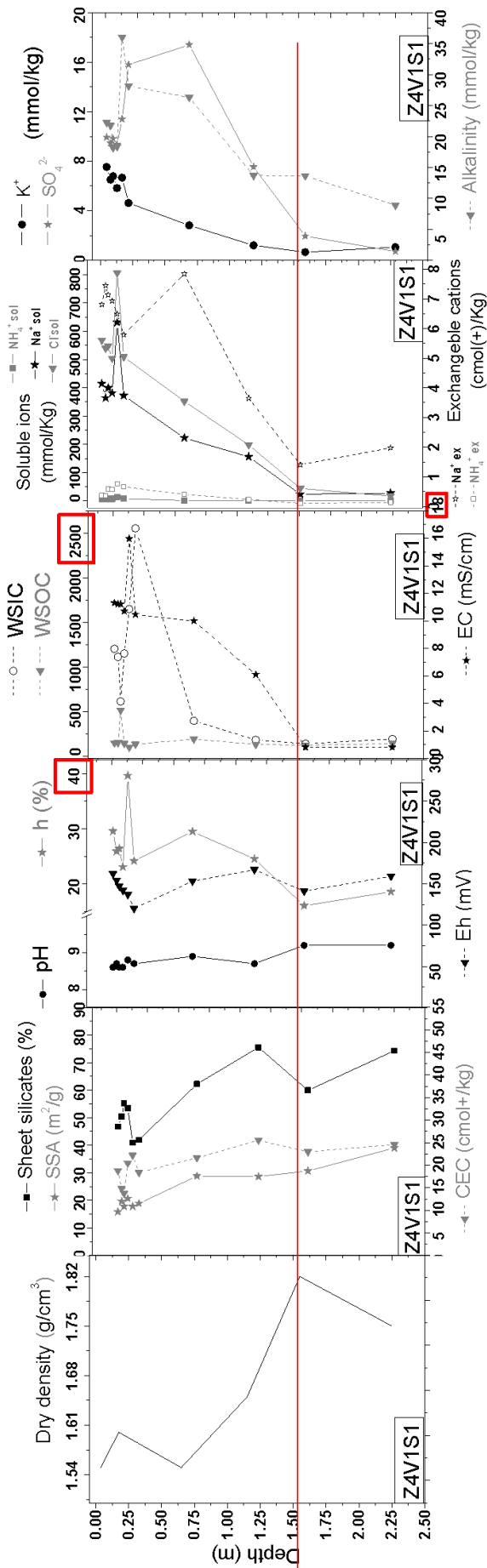


Fig. VIII.1 Density profiles, solids characteristics profiles, organic and inorganic chemical profiles from Z4V1S1

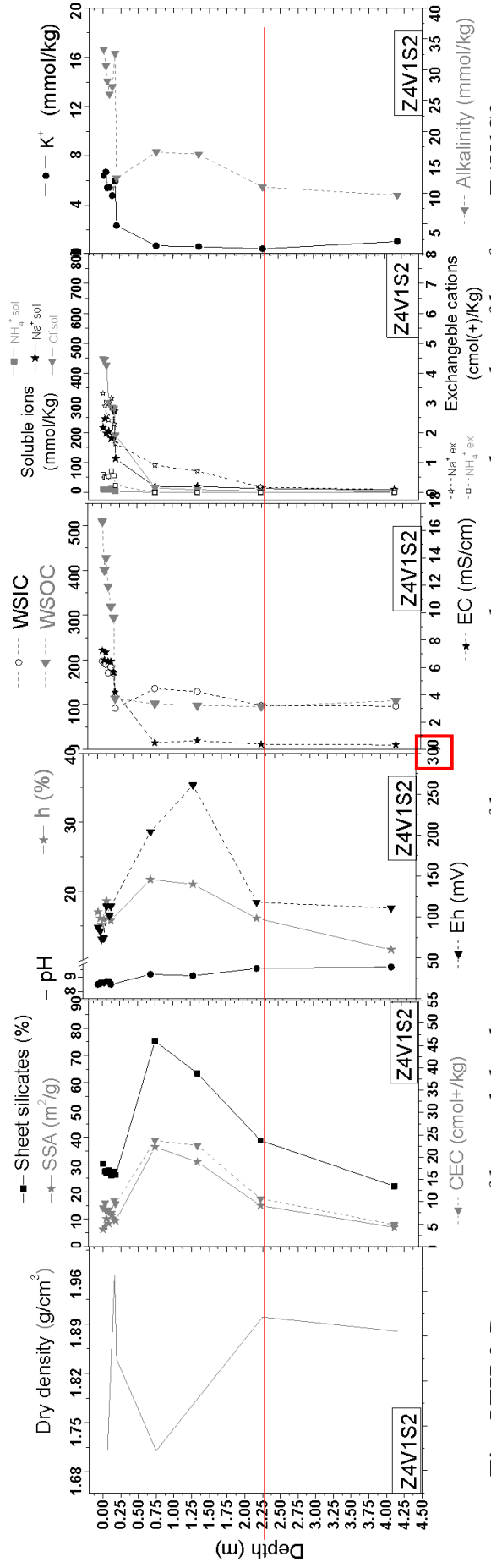


Fig. VIII.2 Density profiles, solids characteristics profiles, organic and inorganic chemical profiles from Z4V1S2

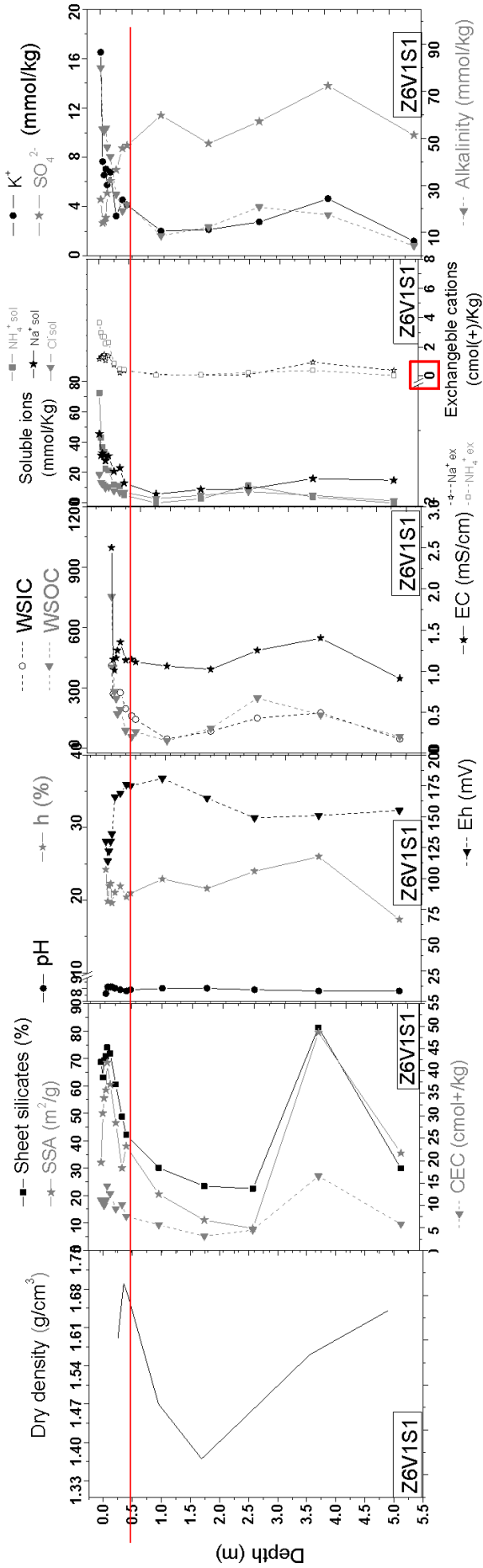


Fig. VIII.3 Density profiles, solids characteristics profiles, organic and inorganic chemical profiles from Z6V1S1

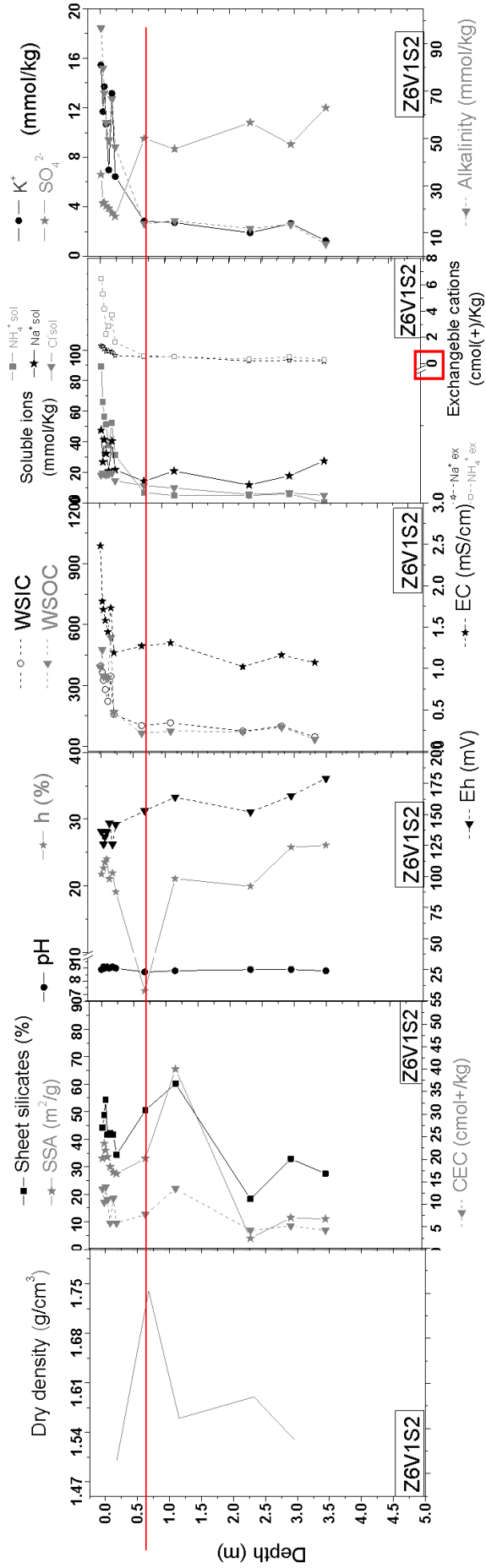


Fig. VIII.4 Density profiles, solids characteristics profiles, organic and inorganic chemical profiles from Z6V1S2

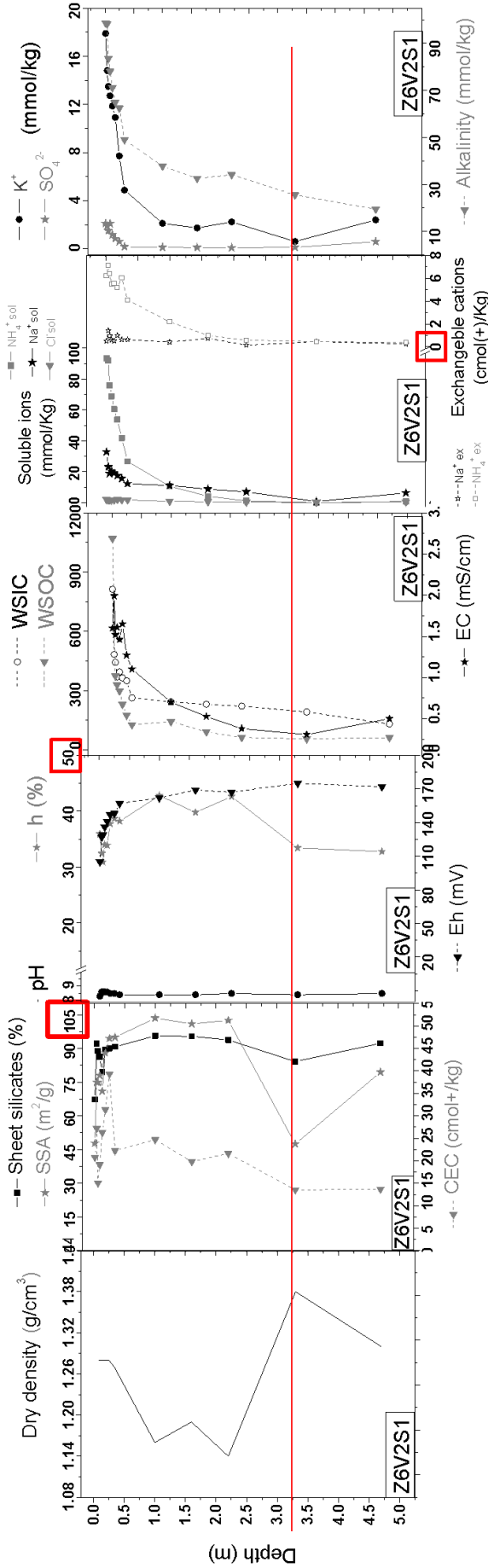


Fig. VIII.5 Density profiles, solids characteristics profiles, organic and inorganic chemical profiles from Z6V2S1

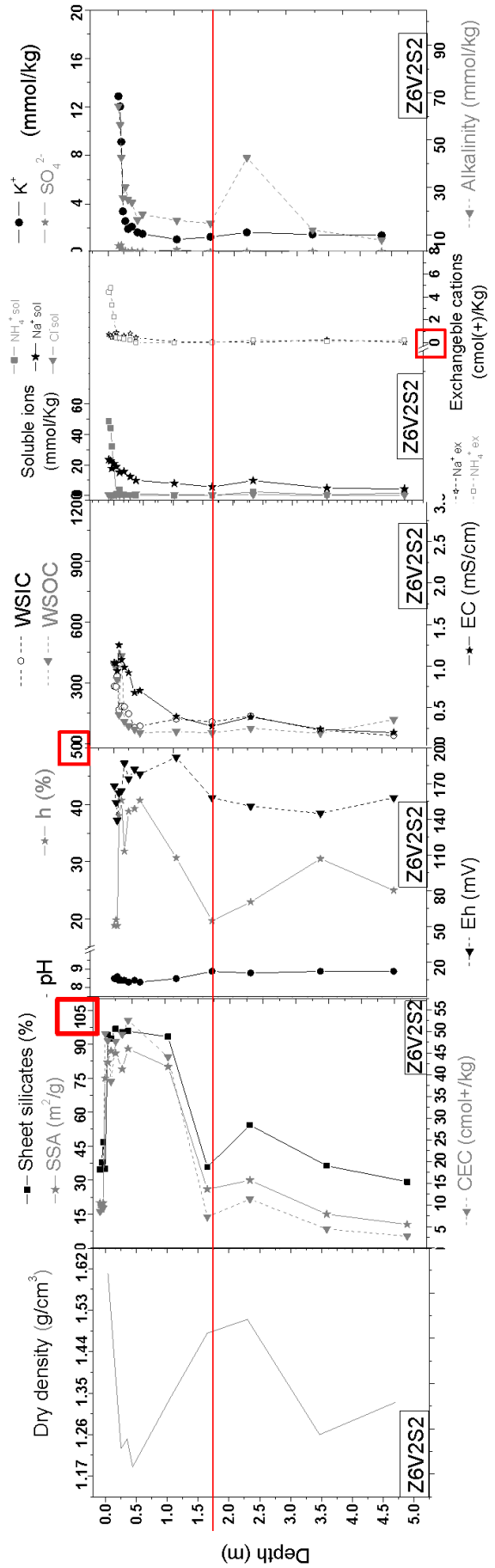


Fig. VIII.6 Density profiles, solids characteristics profiles, organic and inorganic chemical profiles from Z6V2S2

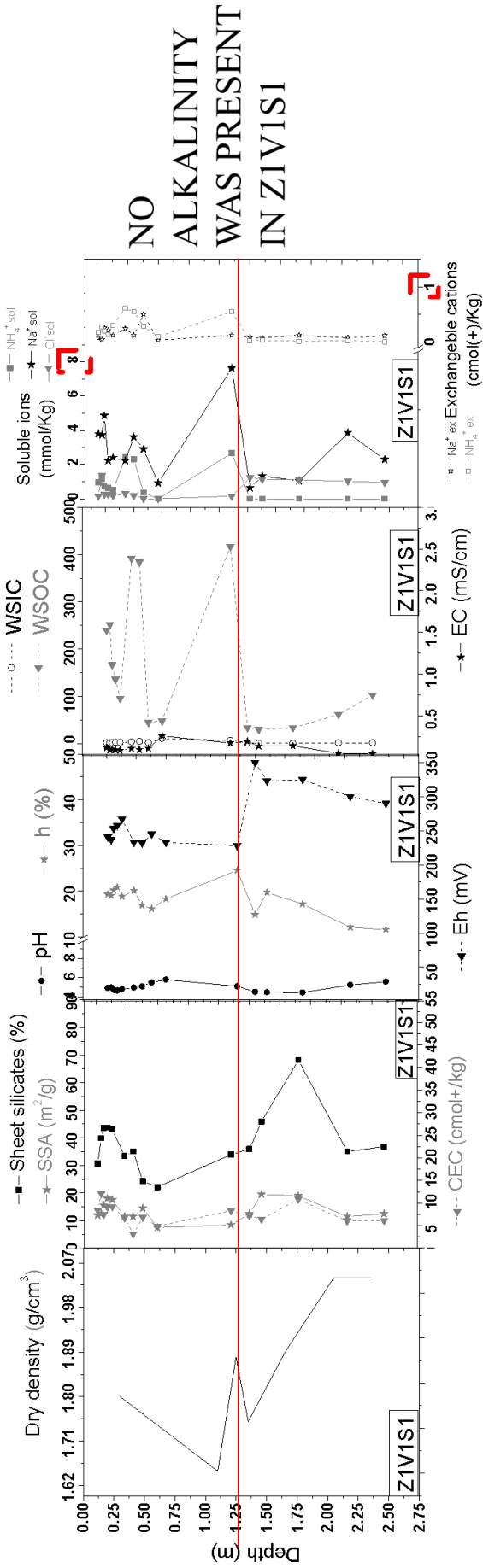


Fig. VIII.7 Density profiles, solids characteristics profiles, organic and inorganic chemical profiles from Z1V1S1

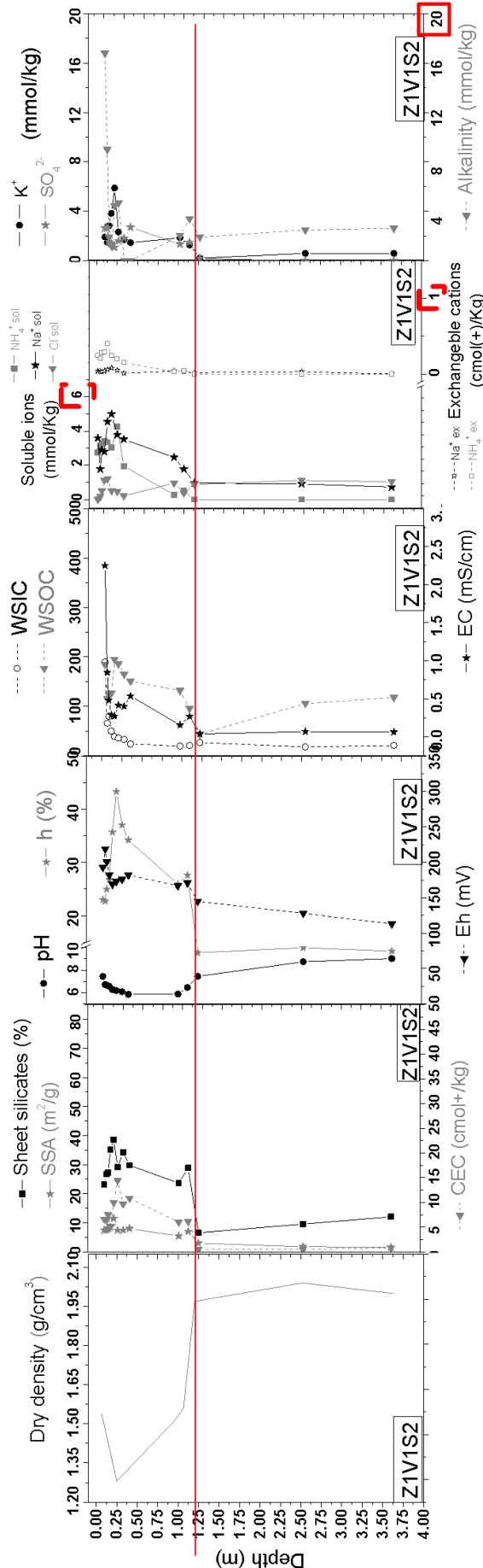


Fig. VIII.8 Density profiles, solids characteristics profiles, organic and inorganic chemical profiles from Z1V1S2

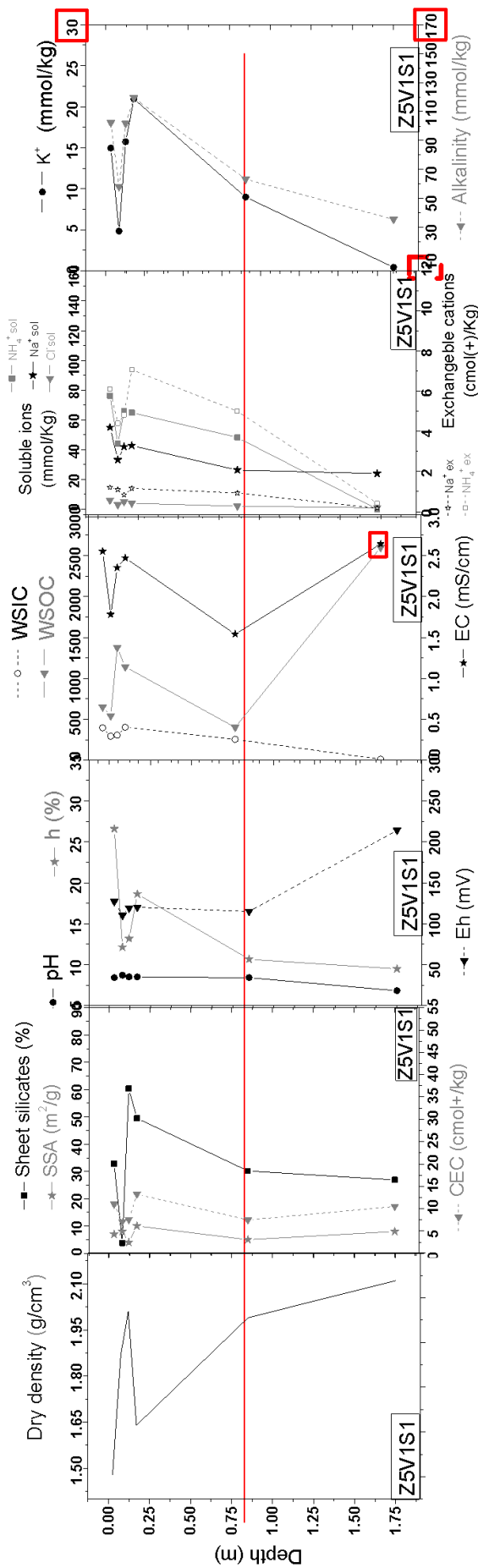


Fig. VIII.9 Density profiles, solids characteristics profiles, organic and inorganic chemical profiles from Z5V1S1

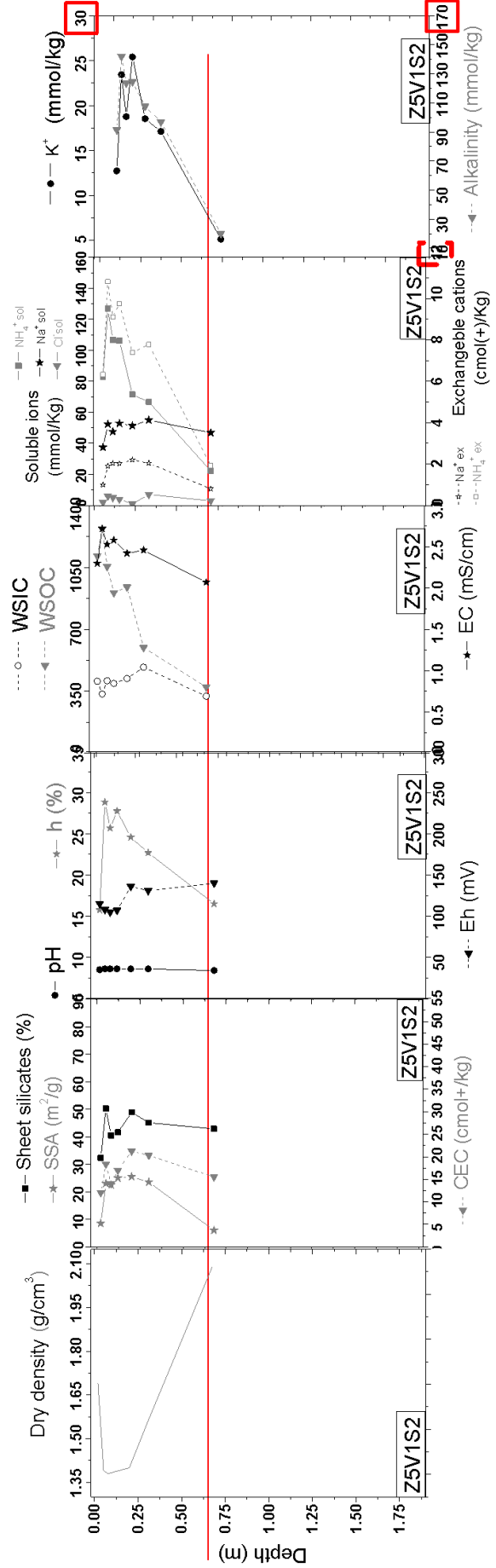


Fig. VIII.10 Density profiles, solids characteristics profiles, organic and inorganic chemical profiles from Z5V1S2

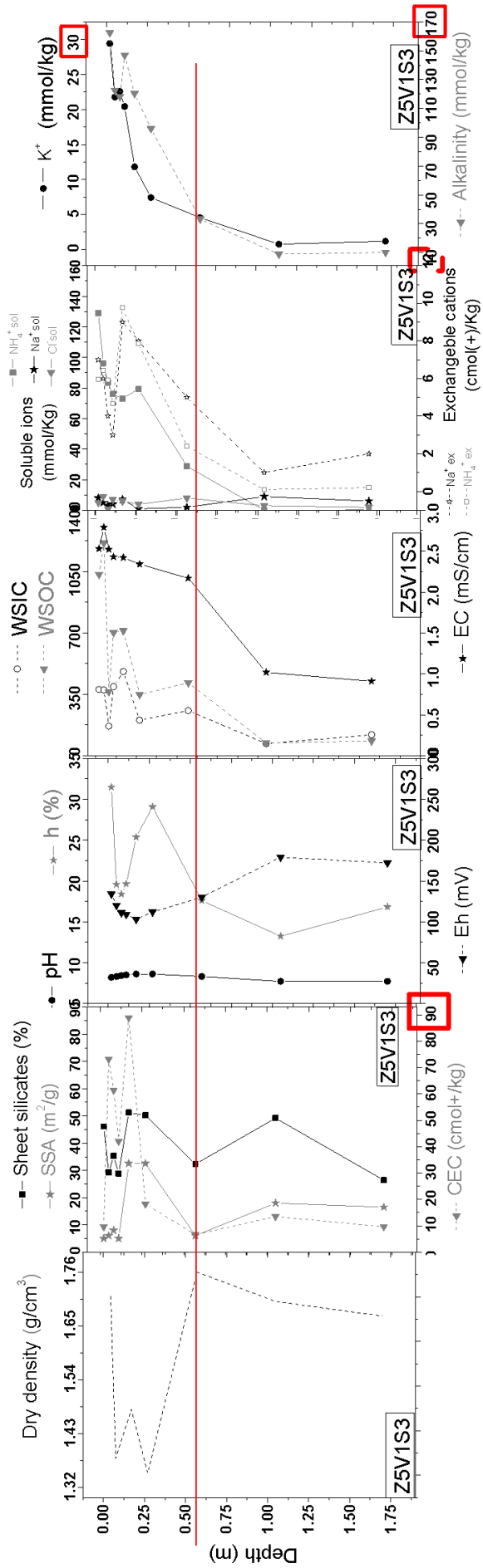


Fig. VIII.11 Density profiles, solids characteristics profiles, organic and inorganic chemical profiles from Z5V1S3

APPENDIX IX. BIVARIATE PLOTS OF THE SEVEN PCs

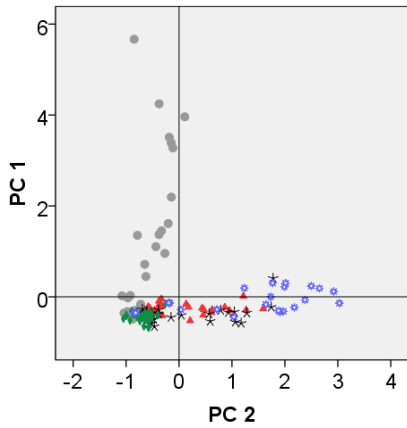


Fig. VIII.1 PC 1 vs. PC 2.

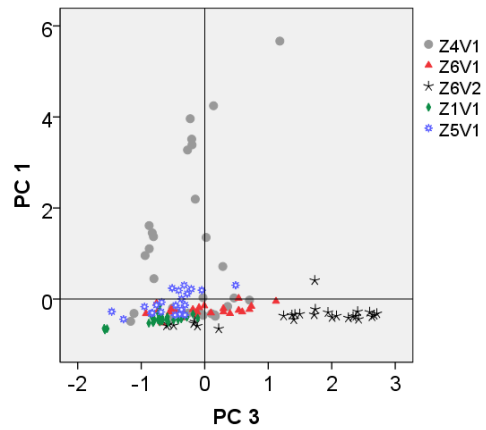


Fig. VIII.2 PC 1 vs. PC 3.

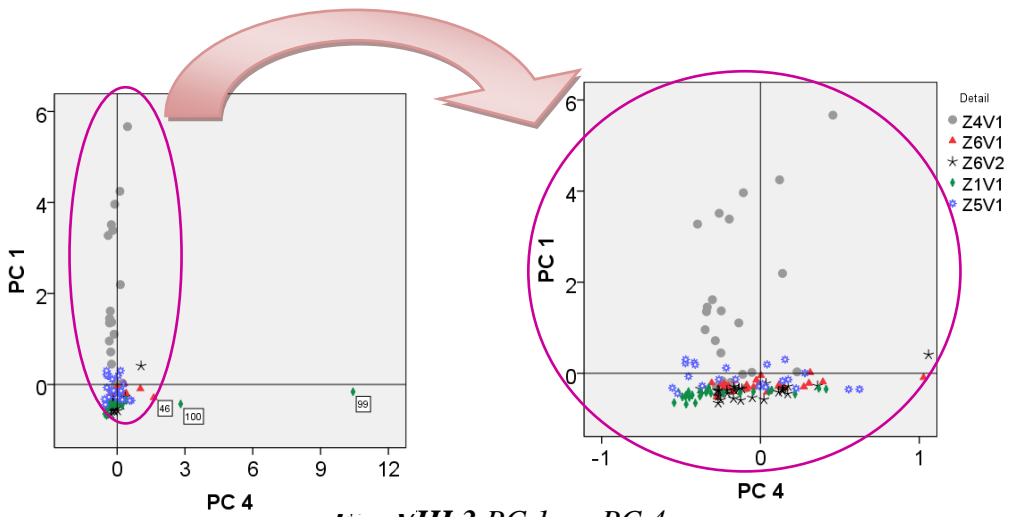


Fig. VIII.3 PC 1 vs. PC 4.

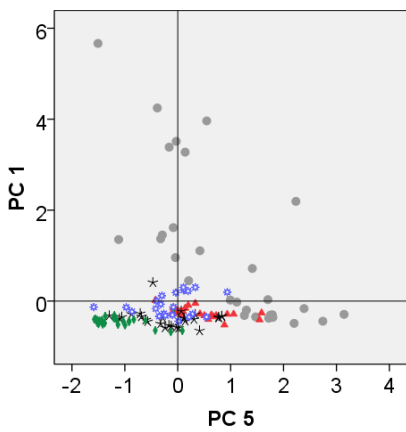


Fig. VIII.4 PC 1 vs. PC 5.

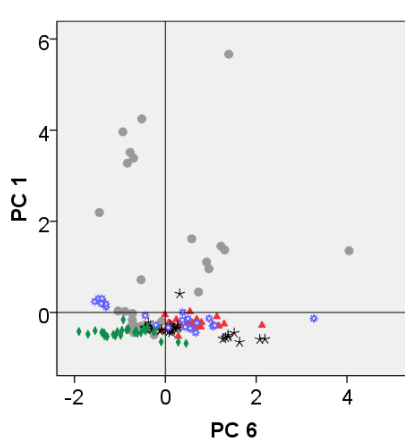


Fig. VIII.5 PC 1 vs. PC 6.

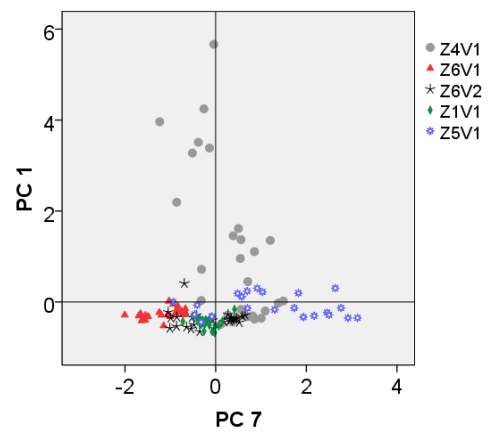


Fig. VIII.6 PC 1 vs. PC 7.

APPENDIX IX. PCs BIVARIATE PLOTS

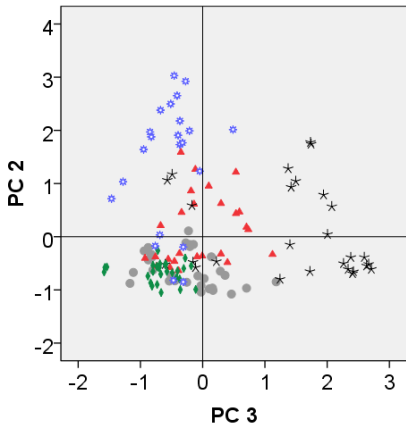


Fig. VIII.7 PC 2 vs. PC 3.

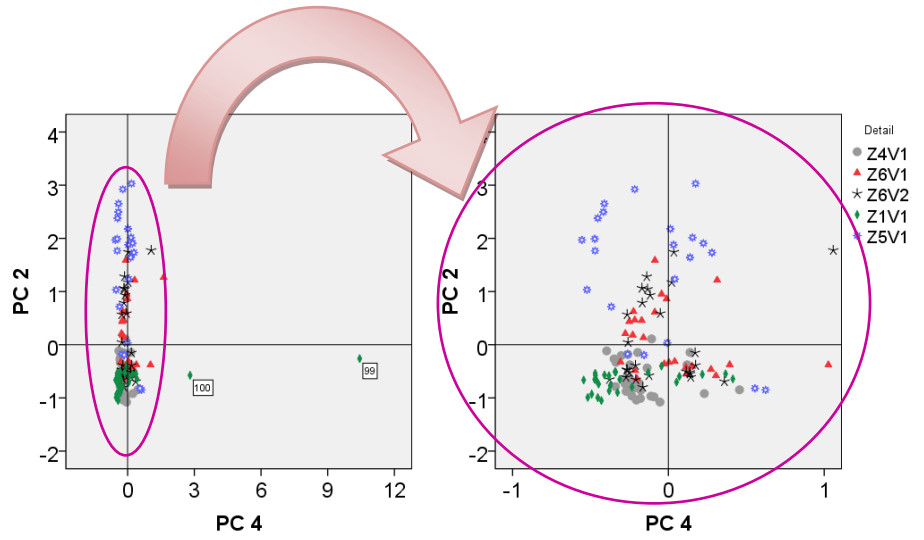


Fig. VIII.8 PC 2 vs. PC 4.

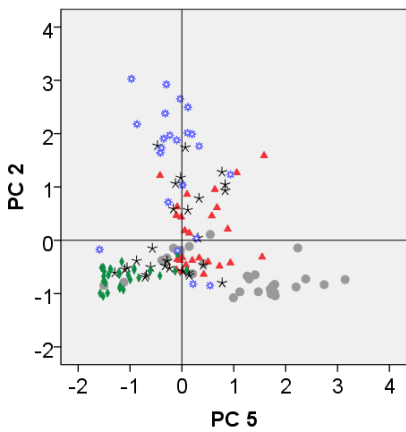


Fig. VIII.9 PC 2 vs. PC 5.

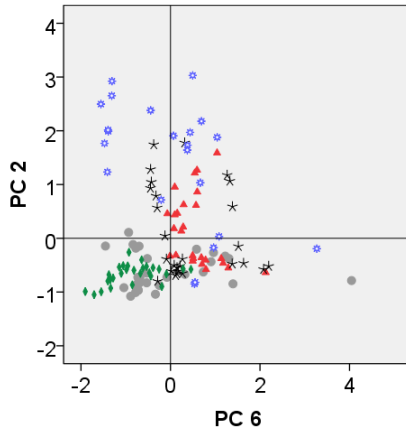


Fig. VIII.10 PC 2 vs. PC 6.

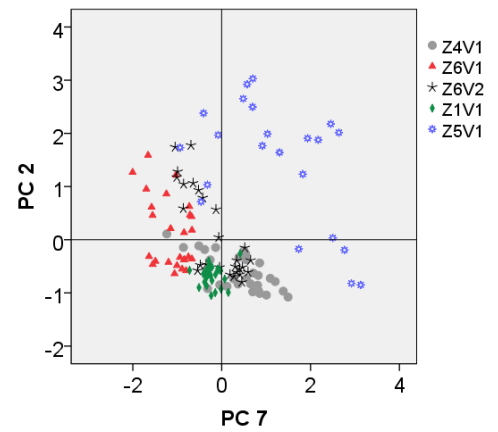


Fig. VIII.11 PC 2 vs. PC 7.

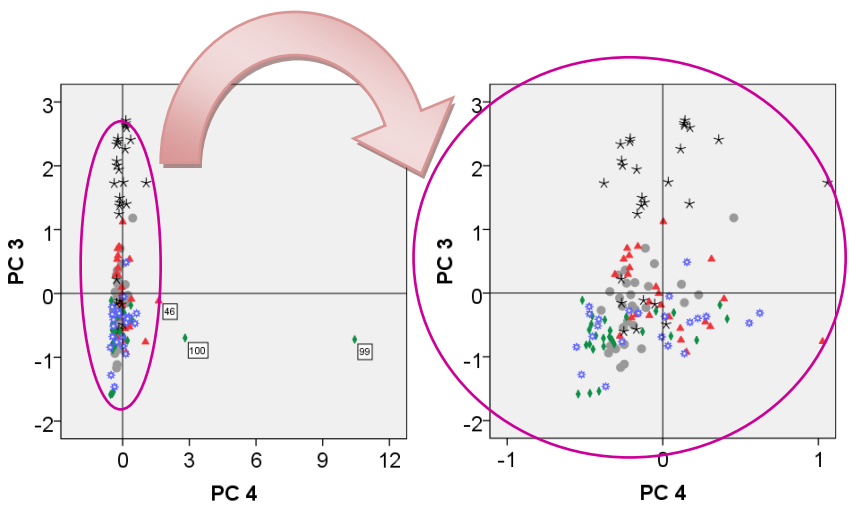


Fig. VIII.12 PC 3 vs. PC 4.

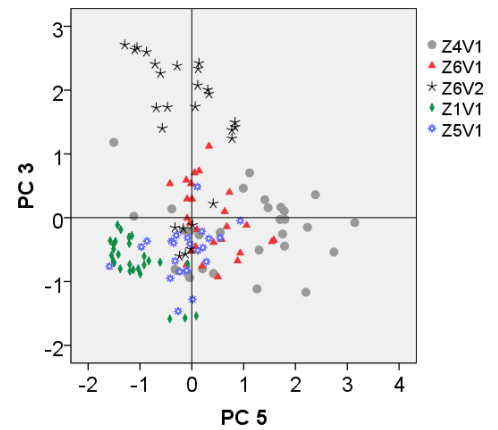


Fig. VIII.13 PC 3 vs. PC 5.

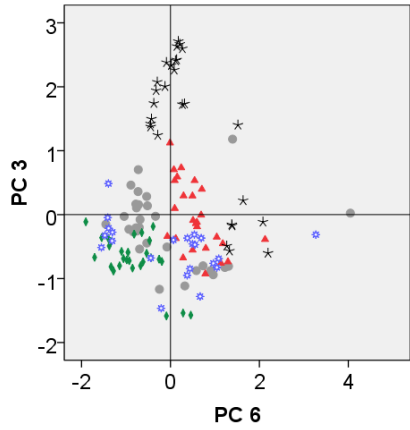


Fig. VIII.14 PC 3 vs. PC 6.

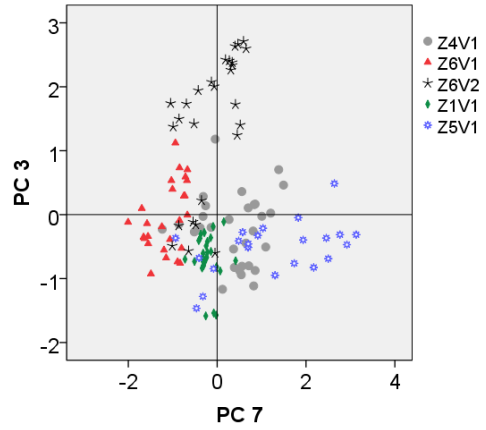


Fig. VIII.15 PC 3 vs. PC 7.

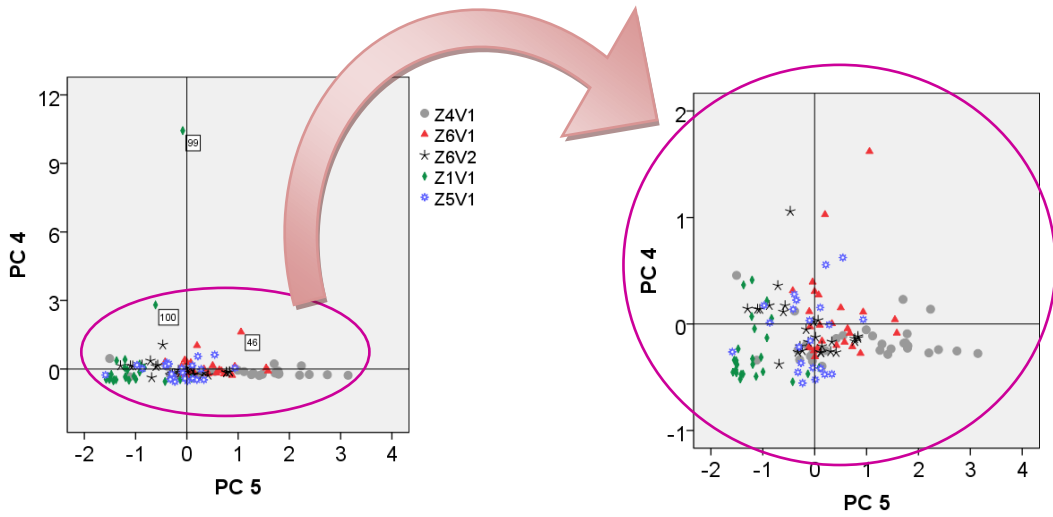


Fig. VIII.16 PC 4 vs. PC 5.

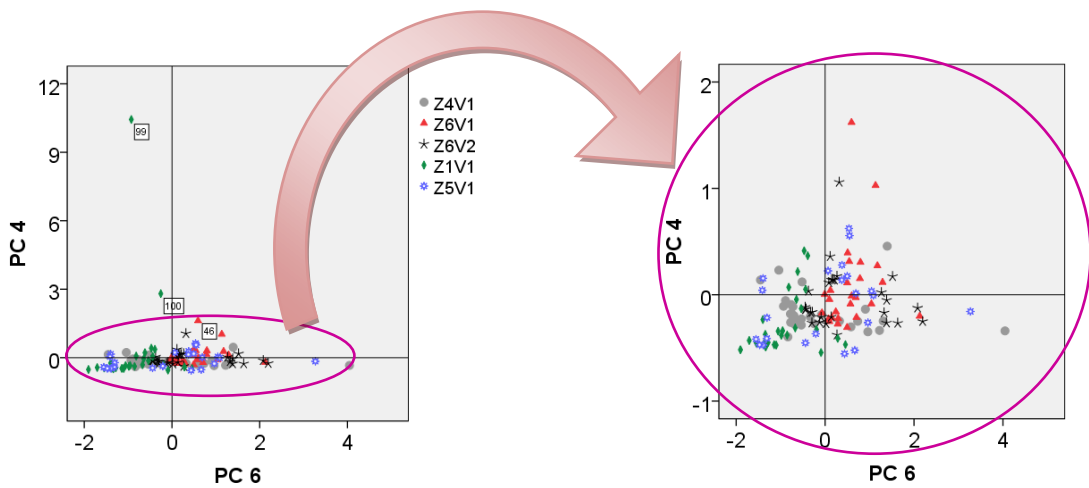


Fig. VIII.17 PC 4 vs. PC 6.

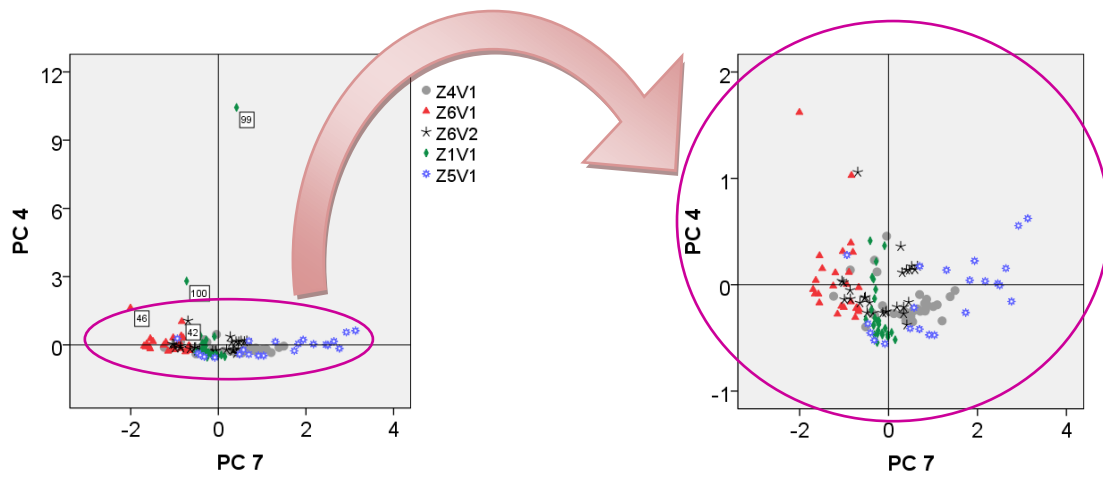


Fig. VIII.18 PC 4 vs. PC 7.

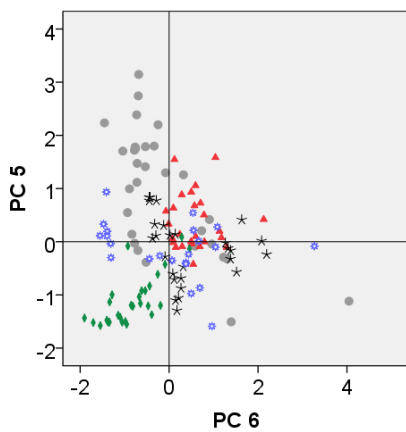


Fig. VIII.19 PC 5 vs. PC 6.

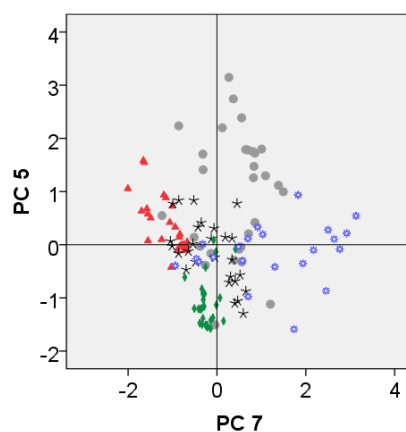


Fig. VIII.20 PC 5 vs. PC 7.

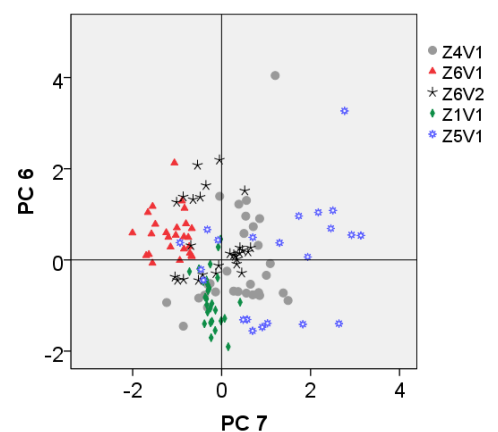


Fig. VIII.21 PC 6 vs. PC 7.

APPENDIX X. JOURNAL ARTICLE: REGADÍO, M. ET AL. (2011)



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Waste Management

journal homepage: www.elsevier.com/locate/wasman

Pollution profiles and physicochemical parameters in old uncontrolled landfills

M. Regadío^{a,*}, A.I. Ruiz^a, I.S. de Soto^a, M. Rodríguez Rastrero^a, N. Sánchez^b, M.J. Gismera^b, M.T. Sevilla^b, P. da Silva^b, J. Rodríguez Procopio^b, J. Cuevas^a^a Department of Geology and Geochemistry, Faculty of Science, Autónoma University of Madrid, Campus Cantoblanco, C/ Fco. Tomás y Valiente 7, 28049 Madrid, Spain^b Department of Analytical Chemistry and Instrumental Analysis, Faculty of Sciences, Autónoma University of Madrid, Campus Cantoblanco, C/ Fco. Tomás y Valiente 7, 28049 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 February 2011

Accepted 16 November 2011

Available online xxx

Keywords:

Landfill pollution

Clays

Natural liner

Leachate composition

ABSTRACT

The long-term effectiveness of the geological barrier beneath municipal-waste landfills is a critical issue for soil and groundwater protection. This study examines natural clayey soils directly in contact with the waste deposited in three landfills over 12 years old in Spain. Several physicochemical and geological parameters were measured as a function of depth. Electrical conductivity (EC), water-soluble organic carbon (WSOC), Cl^- , NH_4^+ , Na^+ and exchangeable NH_4^+ and Na^+ were used as parameters to measure the penetration of landfill leachate pollution. Mineralogy, specific surface area and cationic-exchange capacities were analyzed to characterize the materials under the landfills. A principal component analysis, combined with a Varimax rotation, was applied to the data to determine patterns of association between samples and variables not evident upon initial inspection. The main factors explaining the variation in the data are related to waste composition and local geology. Although leachates have been in contact with clays for long time periods (13–24 years), WSOC and EC fronts are attenuated at depths of 0.2–1.5 m within the clay layer. Taking into account this depth of the clayey materials, these natural substrata (>45% illite-smectite-type sheet silicates) are suitable for confining leachate pollution and for complying with European legislation. This paper outlines the relevant differences in the clayey materials of the three landfills in which a diffusive flux attenuation capacity (A_c) is defined as a function (1) of the rate of decrease of the parameters per meter of material, (2) of the age and area of the landfill and (3) of the quantity and quality of the wastes.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Composite liners comprising a polymeric geomembrane, a clay liner and a natural geological barrier are crucial components of landfill barrier systems designed to protect surface and groundwater. Technical requirements for landfills were established by European legislation throughout the last decade (e.g., 1999/31/EC, 1999; 2003/33/EC, 2002; 2008/1/EC, 2008 and 2008/98/EC, 2008) and tend toward a high level of environmental protection. Directive 1999/31/EC (1999) provides technical standards for the storage of waste in landfills to protect, preserve and improve the

quality of the environment. Landfill sites should comply with these standards in the short and long terms.

The multi-barrier concept is one preventive measure. This approach uses consecutive liners that operate independently of one another and prevent the effects of waste deposits on the surrounding environment. Under a worst-case scenario, i.e., that all or some of the engineering measures used to contain the deposit fail and that the pollutants are released, the geological substratum is the final barrier to the migration of pollutants. Therefore, selecting proper locations for landfills is important. These locations should contain substrata that can act as geological, hydrochemical and natural barriers to ensure the confinement of released waste and pollutants (Bilitewski et al., 1997).

Directive 1999/31/EC (1999) establishes that, in the case of municipal waste (MW) landfills, this natural liner must have a hydraulic conductivity (K) of $\leq 10^{-9}$ m/s and a depth of ≥ 1 m. From a physicochemical point of view, evaluating the long-term effectiveness of such a barrier is essential. In addition, the stability of the liner (e.g., potential changes in K) and its retention capacity for contaminants must be established (Frasconi et al., 2004; Munro et al., 1997; Xie et al., 2009).

Abbreviations: A_c , attenuation capacity; CEC, cationic-exchange capacity; DS, dissolved solids; EC, electrical conductivity; $\text{Ex}_{\text{cation}}$, exchangeable cation; h, moisture; K , hydraulic conductivity; LMMOAs, low-molecular-mass organic acids; PC, principal component; PCA, principal component analysis; R_d , ratio decrease per metre deep of parameter X , averaged per landfills; Sol_{ion} , soluble ion; SSA, specific surface area; WSIC, water soluble inorganic carbon; WSOC, water soluble organic carbon.

* Corresponding author. Tel.: +34 914976709; fax: +34 914974900.

E-mail address: mercedes.regadio@uam.es (M. Regadío).

Contaminants within a landfill take the form of leachates. The potential pollution caused by leachates is the result of several factors, including the release of ammonia, chlorinated and non-chlorinated organic compounds and heavy metal ions into the environment, all of which are toxic to living organisms (Baccini et al., 1987; Christensen et al., 2001; Kjeldsen et al., 1998).

The focus of this paper is to evaluate and compare the behavior of natural clay substrata used as natural barriers in three old landfills. Clay minerals are the natural materials with the lowest permeability as a result of their high specific surface area (SSA). The main objective here is to assess the depth at which natural attenuation of the main components of the pollution front occurs. Toward this end, we selected locations that lack geomembranes and have housed landfill operations for 10–20 years. These characteristics are important for evaluating the current requirements of the EU directive, particularly in light of the fact that there are few well-documented, full-scale leachate fronts, and these are known primarily from studies of sandy aquifers (Brun et al., 2002; Christensen et al., 1994; Islam et al., 2001; Marzougui and Ben Mammou, 2006; van Breukelen et al., 2004).

2. Materials and sampling

2.1. Materials and site description

The analyzed materials were natural clays that were in direct contact with landfill leachates. Three landfills that had no composite polymeric or engineered clay barriers within the landfill vessel were chosen. The studied landfills were denoted as L1, L2 and L3. L1 (NE Spain) has a surface area of 3 ha, received 78,000 t/year of mixed industrial and MW and was 23 years old at the time when the samples were taken. L2 (central Spain) occupies 20 ha, received solely MW (135,000 t/year) and was 24 years old. L3 (central Spain) occupies 36 ha, received 145,000 t/year of mainly MW and was 13 years old.

In all cases, leachates saturated the waste at least 1 m above the clay surfaces. These leachates were named for their corresponding landfill followed by an L (L1L, L2L and L3L) and were sampled and analyzed (Section 4.1).

L1 is a peri-urban landfill that was developed in a defunct clay quarry. The dominant lithology consists of Tertiary (Oligocene) clayey and silty materials. The landfill is within the natural topography (or a shallow excavation), which is characterized by low relief; the highest elevation in the NW (130 m) and the lowest in the SE (110 m) determine the drainage network. L1 is much lower in elevation than L2 and L3 (595–640 m and 640–680 m, respectively). Three boreholes were drilled in L1: L1B1, L1B2 and L1B3, in that order from the bottom to the top of a smoothly sloping area.

L2 is also located in an abandoned clay quarry. The lithology corresponds to Tertiary (Middle Miocene) brown clays with silt

and gray-green, micaceous fine sand exhibiting a wavy morphology. The elevation (similar to L3) varies from 595 (N and W) to 640 m (S and E). Intermittent streams run from the SE to the NW in the area. The L2 boreholes (L2B1 and L2B2) were drilled at a similar elevation.

L3 is a peri-urban landfill located in an abandoned clay quarry. This landfill sits atop a substrate of Middle Miocene brown and gray clays and micaceous-arkosic sand. The topography is rolling, and the elevations vary between 640 and 680 m (similar to L2) and generally decline from the SE to the NW. Two boreholes (L3B1 and L3B2) were drilled, with L3B1 located lower in elevation. As a result of clay extraction and deposition, the original topographies of L2 and L3 were extensively modified over large areas before the landfills were installed.

Regarding the meteorology, L1 is in an area with a Mediterranean climate, receiving a mean annual rainfall of 650 mm with a minimum of 30 mm in July and a maximum of 90 mm in October. L2 and L3 are in an area with a Continental Mediterranean climate, receiving a mean annual precipitation of 400–430 mm with a minimum of 10–13 mm in August and a maximum of 52–60 mm in May (L2) and in November (L3). Temperatures are similar among the three landfills (an annual average of 14 °C, a monthly minimum of 5–6 °C in January and a monthly maximum of 24 °C in July).

2.2. Sampling

The clay barrier samples were obtained from cores extracted with a rotational drill. The drill penetrated the waste and extracted a continuous borehole 0.1 m in diameter and a maximum of 5 m in length. Basic information about the boreholes is shown in Table 1.

The cores were not contaminated by the mud used in the lubrication of the drilling head (Fig. 1a). To prevent cross-pollution, latex gloves were used while handling the cores, marking the depths or distributing the samples. The cores were immediately wrapped within an LDPE plastic film to preserve the moisture and were transported to the laboratory in HDPE calibrated boxes measuring 1 m × 0.5 m, which were divided into five longitudinal sections of

Table 1
Period of time of the borehole extractions, waste heights, borehole lengths and the number of samples collected.

Landfill	Borehole	Month	Waste thickness (m)	Borehole depth (m)	No. of samples
L1	B1	November	17	3	10
	B2		14	5	11
	B3		11	3.2	9
L2	B1	April	42	5	14
	B2		45	3.5	12
L3	B1	May	28	5	13
	B2		27	4.9	14

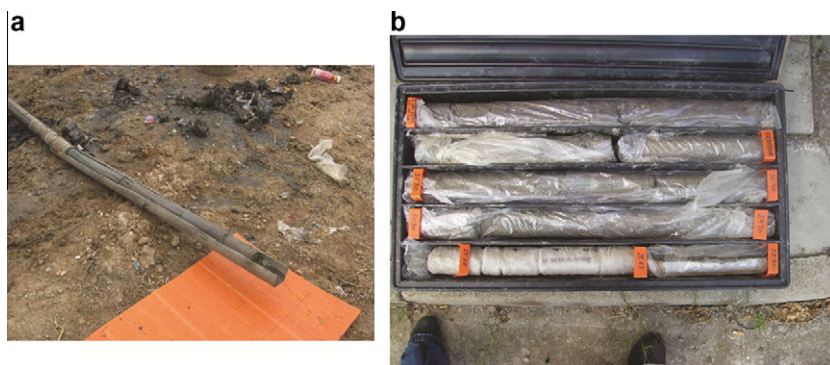


Fig. 1. (a) Appearance of a just-extracted core. (b) A core wrapped within a LDPE film and inside the transport box.

the same thickness as the cores (Fig. 1b). One core was transported per box, and the boxes were carefully closed and sealed.

Within the same day, the cylindrical cores were divided into samples of different thicknesses and from different depths (Appendix A: Tables A.1.1, A.2.1 and A.3.1). Beginning at the point of waste contact, the cores were sliced into four 0.025-m sections (samples M01, M02, M03 and M04) and subsequently into three or more consecutive sections measuring 0.05 m in thickness (M05, M06...). Another cylindrical section was taken at a depth of 0.75–1 m. Beginning at this depth, 0.10-m-thick sections were sampled by slicing every 1 m. Although the cores were not coated in drilling mud, the external surfaces of the samples were removed. The samples were preserved in the dark and were refrigerated (4 °C) until analyses were conducted.

The sampling of leachates was performed using piezometers or wells located near the boreholes. One liter was collected in opaque bottles with a pump and silicone tubing. The bottles were overflown and closed with a Teflon hermetic top, making sure that no air was left inside. The instruments for each sampling were used only once.

3. Methods

3.1. Analyses of aqueous extracts

Physicochemical measurements of pH, redox potential and electrical conductivity were determined in duplicate at laboratory temperature in aqueous solutions from 10 g of solid sample (with a soil-to-deionized water ratio of 1:2.5) following methods published by the *Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación* (1994). The solid samples used in these analyses and in the determinations of soluble carbon species and major soluble anions were first air dried for 7 days. pH was measured using a glass combined electrode calibrated with standard solutions of pH 4, 7 and 10. The redox potential was analyzed using a combined platinum electrode and calibrated using a 220-mV (pH 7, 25 °C) CRISON standard. Both parameters were measured in the supernatant that resulted from shaking the 1:2.5 solution for 10 min and allowing it to settle for 30 min. The solution was centrifuged and filtered through a polypropylene membrane with a pore size of 0.45 μm before measuring the EC with a multi-range cell (calibrated with potassium chloride standards).

The major soluble anions (primarily Sol_Cl^- and Sol_SO_4^{2-}) were determined by ion chromatography (METROHM™ 761 Compact IC) in an aqueous extract composed of a 1:10 soil-to-deionized-water ratio. The extracts were prepared from 2.5 g of sample and 25 mL of deionized water in sealed polypropylene centrifuge bottles, which were shaken for 24 h. The extracts were then centrifuged at 3500 rpm for 15 min, and 20 mL of the supernatant was filtered through a 0.45-μm membrane for analysis. Water-soluble carbon species were quantified in a Shimadzu® TOC-5000 carbon analyzer from aqueous solutions obtained using the same treatment as above but with a 1:5 solid-to-deionized-water ratio. The apparatus was calibrated with stock solutions of potassium hydrogen phthalate for water-soluble total carbon (WSTC) determination and with stock solutions of sodium hydrogen carbonate and sodium carbonate for water-soluble inorganic carbon (WSIC) determination. The water-soluble organic carbon (WSOC) content in the sample was determined by the difference between the WSTC and the WSIC.

Soluble cations and alkalinity were analyzed from an aqueous solution with a soil-to-deionized-water ratio of 1:10. The soil was obtained from the original refrigerated samples (without drying). The aqueous solutions were prepared by moisturizing 10 g of soil with 100 mL of water and allowing it to settle in a refrigerator for 24 h. Next, the solution was shaken for 24 h, centrifuged and passed through a 0.45-μm filter. Two replicates from each sample were

measured. Sol_Na^+ and Sol_K^+ were analyzed using a Buck Scientific® PFP-7 flame photometer with 0.5, 1 and 2 mM Na/KCl stock solutions. Sol_Ca^{2+} and Sol_Mg^{2+} were determined using Flame Atomic Absorption Spectroscopy (Unicam™ Solaar M series atomic-absorption spectrometer) with 5, 15, 20, 30 and 40 mg/L Ca^{2+} stock solutions and 0.5, 0.75, 1, 1.5 and 2 mg/L Mg^{2+} stock solutions, respectively. Sol_NH_4^+ was estimated using an ion-selective potentiometer (ORION® 9512 Ammonia Gas Sensing Electrode) with 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} and 10^{-5} mol/L stock solutions. Alkalinity was determined by titration with an ORION® 960 potentiometer using a normalized H_2SO_4 solution (between 10^{-3} and 10^{-2} M) as the titrant and a pH meter to obtain the titration curve. The endpoint of the titration is the minimum point on a plot of the derivative of the pH vs. the volume of the consumed titrant (corresponding to a pH value ≈ 4.8).

To avoid any alteration of the original conditions, and particularly to avoid the modification of alkalinity or aqueous NH_4^+ by a previous heating treatment, these liquid extracts were obtained from wet samples.

3.2. Characterization of the solids

The solids remaining after the extraction of the soluble cations and alkalinity were used to determine the exchangeable cations (Ex_NH_4^+ , Ex_Na^+ , Ex_K^+ , Ex_Ca^{2+} , Ex_Mg^{2+}) and the cationic-exchange capacity (CEC). The exchangeable cations were extracted at room temperature from 10 g of the original wet clay to a 100-mL solution, as described by Thomas (1982). Ex_Na^+ , Ex_K^+ , Ex_Ca^{2+} and Ex_Mg^{2+} were replaced by NH_4^+ homoionization after three cycles of shaking and centrifugation of the soil in contact with 25 mL of NH_4Ac , 1 M and pH = 7. After each cycle, the supernatant was poured into a 100-mL volumetric flask, which was then filled with deionized water (≈ 25 mL). The suspension was filtered through a 0.45-μm filter. The Ex_NH_4^+ was extracted in the other 10-g replicate from the soluble species. In this case, the soil was homoionized with Na^+ , repeating three cycles of stirring and centrifugation with a dilution of 25 mL of 1 M NaAc at pH = 8.2. After each cycle, the supernatant was transferred into a 100-mL volumetric flask, and deionized water was added until the graduation mark (≈ 25 mL). Again, the solution was filtered. The exchangeable cations were analyzed using the same procedures described for the soluble-ion determinations.

The CEC was determined in the remaining solid after the Ex_NH_4^+ extraction. The additional Na^+ not present in the exchangeable sites was removed by successive washings in 100% ethanol until the measured EC was < 30 μS/cm. The Na^+ was then displaced by Mg^{2+} with a $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ solution (0.5 M, pH = 5) at room temperature (Rhoades, 1982). The final Na^+ concentration was equivalent to the CEC and was measured in the previously mentioned flame photometer.

To reference these data and the liquid solution data (Section 3.1) with respect to the dry solid-sample mass, the gravimetric water content was also measured in duplicate. A 5-g portion of the original sample was weighed to an accuracy of ± 0.01 g (m_m). The same fraction was weighed again after being dried at 105 °C for 48 h (m_d). Moisture (h) was estimated using the following formula:

$$h = (m_m - m_d) / m_d \cdot 100 \quad (\text{Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (1994)})$$

The samples dried at 105 °C were mechanically ground at a frequency of 20/s for 5 min using a Retsch MM200 grinder to obtain a homogeneous particle size for specific-surface and global-mineralogy analyses. For the clay-mineralogy analysis, sections were taken from the original wet samples.

The SSA was measured in duplicate. Approximately 0.20 g of the ground material was then dried at 90 °C for 24 h and degassed under an N_2 flow for 18 h at 90 °C (UNE 22-164-94) using a Micromeritics™ Flow-Prep 060 station. Finally, the material was

weighed to within 0.0001 g. The SSA was measured by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method of nitrogen gas adsorption. The measurement was carried out at 77 K using a Micromeritics® GEMINI V and standard analysis protocol software that obtains a five-point N_2 adsorption isotherm.

The X-ray powder diffraction (XRD) technique was applied for the mineralogy analyses, and the software DRXWIN® (Primo, 2001) was used to analyze the data. XRD was performed using a Philips X'Pert diffractometer with a Ni-filtered $CuK\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15406$ nm). The diffractometer operated at 40 kV and 40 mA with a step size of 0.016° and a speed of 2 s/step. Although a 10% relative error was assumed for these semi-quantification methods, the comparative differences between samples could be observed when the pattern profiles were plotted together.

The random-powder method was applied to estimate the overall mineralogical composition of the pre-dried and ground samples. The semi-quantifications of the minerals were performed according to Schultz (1964). A small quantity of ZnO (0.1 g) was mixed as an internal standard with 1 g of the bulk-ground sample to compare and to verify the differences between the very similar random powder diffraction patterns observed (Srodon et al., 2001). The patterns were normalized with respect to the area of the ZnO reflection at 0.2475 nm in the original powder pattern. The X-ray intensities were recorded over a range of 3 to $70 2\theta$ ($^\circ$).

The oriented-slide method was used to determine the specific families of clay minerals from selected original samples. The estimation of the clay mineral content in the $<2\text{-}\mu\text{m}$ fraction was performed as proposed by UNE 22-161-92 with the scattering correction factors of Barahona (1974). Clay mineralogy is reported in terms of mass percentage relative to the total mineral content in the sample. Three glass slides per sample were prepared with the $<2\text{-}\mu\text{m}$ size fraction (saturated in Mg^{2+} solution). Each slide underwent a different process: (a) air drying (0.1:2 clay-to-deionized-water ratio), (b) drying for 2 h at 550°C (0.1:2) and (c) glycerol solvation (0.1:2 clay-to-water + glycerol ratio), following Moore and Reynolds (1997). The XRD intensities were recorded over a range between 3 and $20 2\theta$ ($^\circ$).

3.3. Data treatment

A multivariate statistical procedure using *Statistical Package for Social Sciences*, SPSS 16.0® for WINDOWS (SPSS Inc., Chicago, IL 60606-6412, 2007) was performed. To study the differences between the landfills, a principal component analysis (PCA) was performed, followed by a Varimax rotation. The analysis consisted of transforming the possibly correlated variables into a smaller number of uncorrelated variables (called principal components or PCs) that could describe the behavior of all of the original variables. The Varimax rotation was applied to determine which main variables correspond with the PCs. This analysis reveals the internal structure of the data in such a way that the variance within the data is well explained and little information is lost. This technique facilitates the interpretation of all of the data and variables as well as the variation of the variables within the data. The variables considered included pH, Eh, EC, WSOC, WSIC, h, $SoL_NH_4^+$, SoL_Na^+ , SoL_K^+ , SoL_Ca^{+2} , SoL_Mg^{2+} , SoL_Cl^- , alkalinity, $SoL_SO_4^{2-}$, $Ex_NH_4^+$, Ex_Na^+ , Ex_K^+ , Ex_Ca^{2+} , Ex_Mg^{2+} , CEC, sheet silicates, quartz, Na-feldspar, K-feldspar, calcite and dolomite content, SSA and depth.

4. Results

4.1. Leachates

Table 2 presents the analytical results obtained for the leachates. Dissolved oxygen is present in low concentrations in all of the leachates, which indicates anaerobic conditions and reducing

Table 2
Chemical analyses of the landfill leachates.

Parameters	L1L	L2L	L3L
O ₂ (mg/L)	n.d.	0.07	0.50
pH	7.20	7.90	6.70
EC (mS/cm)	12.97	31.00	4.12
WSOC (mg/L)	1260	1744	3360
Alkalinity	44,012	43,920	27,450
Cl ⁻ (mg/L)	9850	5700	269
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	225	1790	<5
NH ₄ ⁺ (mg/L)	117	1786	160
Ca ²⁺ (mg/L)	305	86	87
Mg ²⁺ (mg/L)	280	465	19
K ⁺ (mg/L)	450	1250	95
Na ⁺ (mg/L)	7700	3800	195
Phenols	1456	1.30	13
Benzene	<0.5	0.01	0.83
Toluene	<0.5	0.19	0.81
Etilbenzene	<0.5	0.06	0.10
Xylene	<0.5	0.17	2.10
Cr	0.04	0.83	0.03
Pb	0.43	<0.10	<0.10
Zn	0.32	<0.02	0.10
Cd	<0.02	<0.02	<0.02

n.d.: Not detected.

redox potentials. The leachates are alkaline, except for sample L3L, which is slightly acidic. The EC varies between the different leachates: L2L has the greatest value, followed by L1L and, finally, L3L. The lower inorganic ion concentration of L3L relative to the concentrations of the other landfills explains the EC of L3L. Organic matter was measured as WSOC, which is found in high concentrations (>1200 mg/L), especially in L3L (Table 2).

The major inorganic ions Cl⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ and NH₄⁺ are present in significant concentrations (Table 2). In all cases, the dominant component is the alkalinity, whose concentration is one order of magnitude higher than the next most concentrated species, Cl⁻ and Na⁺. The alkalinity is mainly composed of organic acid anions, as HCO₃⁻ was estimated to contribute only 14, 6 and 2% of the total alkalinity of L1L, L2L and L3L, respectively. From this point on, L1L is observed to possess a compositional trend different from that of the other two leachates: L1L has more K⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺ than SO₄²⁻ and NH₄⁺, whereas L2L and L3L have more significant quantities of NH₄⁺ than K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ and SO₄²⁻. L2L is the only studied landfill with a high concentration of SO₄²⁻, i.e., much higher than the concentrations measured in L1L and L3L.

Xenobiotic organic compounds (except for phenol in L1L) and heavy metals (<1 mg/L) were found in low concentrations (Table 2). Thus, these compounds were not measured in the soil samples.

4.2. Mineralogy of the landfill substrata

The X-ray powder-diffraction patterns of the three studied landfills (Appendix A: Fig. A.1.1, Fig. A.1.3, Fig. A.2.1, Fig. A.2.3, Fig. A.3.1, Fig. A.3.3) show an average clay content of $>45\%$, with quartz and calcite as the main accessory minerals. Table 3 displays the average mineralogy of the materials that were in contact with the waste for each landfill. The X-ray oriented-diffraction patterns (Appendix A: Fig. A.1.2, Fig. A.1.4, Fig. A.2.2, Fig. A.2.4, Fig. A.3.2, Fig. A.3.4) show that in the $<2\text{-}\mu\text{m}$ size, illite (1.0 nm, non-expandable with glycerol solvation) is the predominant clay mineral, followed by smectite (an expandable mineral that changes its basal d-spacing from 1.4 to 1.8 nm under glycerol solvation) and a smaller fraction of kaolinite and/or chlorite (0.71 nm).

4.3. Leachate infiltration: pollution profiles and attenuation depths

The contaminants are considered to be “attenuated” here when the analyzed parameters (1) have a virtually null variation with

Table 3

The average mineralogical composition (mass %) of the landfill substrata.

Substrata	Sheet silicates				No sheet silicates					
	Illite	Smectite	Chlorite	Σ	Quartz	Na–feldspar	K–feldspar	Calcite	Dolomite	Others
L1	25 ± 3	14 ± 5	8 ± 2	47 ± 17	28 ± 14	3 ± 1	2 ± 2	19 ± 7	1 ± 1	
L2	35 ± 3	7 ± 5	6 ± 2	48 ± 18	43 ± 16	4 ± 2	3 ± 2	0 ± 0	1 ± 1	Sd <1, Hem <1
L3	52 ± 2	15 ± 5	8 ± 3	75 ± 25	17 ± 19	3 ± 5	2 ± 3	2 ± 3	1 ± 1	

Σ: sum of sheet silicates, Kln + Chl: Kaolinite & chlorite, Sd: siderite, Hem: hematite.

depth and (2) reach low levels with regard to the values measured at the waste contact. For clarity, “the initial value” of a parameter is this highest value measured at the waste contact, the “background value” of a parameter is the value that the parameter reaches when it is attenuated, and the “attenuation depth” is the distance in meters from the waste contact to the depth at which attenuation occurs.

The average values of the measured parameters, classified by depths, from the three landfills are shown in Table 4.

To evaluate the capacity of the natural liner to attenuate the migration of contaminants, the variations in the analyzed parameters vs. depth were depicted, assuming that the main hydraulic gradients are vertical (Marzougui and Ben Mammou, 2006; Munro et al., 1997; Straub and Lynch, 1982) or considering diffusion as the main transport process. *K* was measured using a test sample taken at an average depth of 0.6 m. The average *K* values were 0.6×10^{-9} m/s (L1), 2.5×10^{-9} m/s (L2) and 1.0×10^{-9} m/s (L3), which were low enough to assume the predominance of diffusion transport processes (GEOCISA and UAM,

Table 4

The means and standard deviations of measured parameters in the landfill substrata, classified by depth.

Variables	Depth (m)	L1 ^a	L2	L3
pH	0–0.5	8.6 ± 0.1	9.0 ± 0.1	8.5 ± 0.1
	0.5–1.25	8.8 ± 0.2	8.8 ± 0.2	8.7 ± 0.1
	1.25–2	9.2 ± 0.1	9.0 ± 0.0	8.7 ± 0.4
	2–5	9.5 ± 0.3	8.9 ± 0.1	8.7 ± 0.2
Eh (mv)	0–0.5	107 ± 33	141 ± 20	153 ± 22
	0.5–1.25	153 ± 27	166 ± 14	177 ± 21
	1.25–2	201 ± 85	165 ± 0.0	164 ± 8
	2–5	166 ± 26	159 ± 12	161 ± 12
EC (mS/cm)	0–0.5	7.3 ± 2.4	1.5 ± 0.5	1.2 ± 0.4
	0.5–1.25	9.3 ± 4.8	1.2 ± 0.1	0.5 ± 0.2
	1.25–2	0.7 ± 0.1	1.0 ± 0.0	0.4 ± 0.2
	2–5	0.5 ± 0.3	1.1 ± 0.2	0.3 ± 0.1
WSOC (μg/g)	0–0.5	303 ± 139	304 ± 186	305 ± 250
	0.5–1.25	189 ± 147	58 ± 19	102 ± 59
	1.25–2	112 ± 19	98 ± 0.0	73 ± 26
	2–5	116 ± 24	112 ± 81	71 ± 25
WSIC (μg/g)	0–0.5	390 ± 436	272 ± 82	307 ± 177
	0.5–1.25	955 ± 892	87 ± 37	183 ± 86
	1.25–2	135 ± 8	84 ± 0	170 ± 87
	2–5	130 ± 56	98 ± 55	131 ± 70
h (%)	0–0.5	18.9 ± 5.2	21.6 ± 1.5	33.5 ± 7.5
	0.5–1.25	27.0 ± 6.1	17.1 ± 8.6	36.7 ± 8.6
	1.25–2	18.6 ± 3.5	21.6 ± 0.0	29.7 ± 14.2
	2–5	15.4 ± 3.6	23.2 ± 3.7	31.2 ± 7.1
Sol_NH ₄ ⁺ (mmol/kg)	0–0.5	8.1 ± 2.3	40 ± 24	39 ± 32
	0.5–1.25	5.6 ± 5.0	3.8 ± 3.4	5.3 ± 7.6
	1.25–2	0.2 ± 0.3	2.6 ± 0.0	2.1 ± 2.9
	2–5	0.1 ± 0.2	4.4 ± 4.2	1.1 ± 0.9
Sol_Na ⁺ (mmol/kg)	0–0.5	246 ± 93	30 ± 10	19 ± 5
	0.5–1.25	311 ± 198	14 ± 7	10 ± 2
	1.25–2	22 ± 3	9 ± 0	7 ± 2
	2–5	17 ± 10	16 ± 6	6 ± 3
Sol_K ⁺ (mmol/kg)	0–0.5	5.7 ± 1.5	8.8 ± 4.2	8.3 ± 5.5
	0.5–1.25	4.1 ± 2.5	2.5 ± 0.4	1.6 ± 0.8
	1.25–2	0.7 ± 0.0	2.1 ± 0.0	1.5 ± 0.3
	2–5	0.9 ± 0.3	2.4 ± 1.3	1.6 ± 0.7
Sol_Ca ²⁺ (mmol/kg)	0–0.5	7.5 ± 1.4	9.2 ± 15.3	5.1 ± 2.5
	0.5–1.25	8.5 ± 6.9	11.2 ± 9.3	5.4 ± 1.9
	1.25–2	3.5 ± 2.0	18.1 ± 0.0	5.1 ± 1.8
	2–5	3.6 ± 1.3	14.8 ± 15.6	5.1 ± 2.7
Sol_Mg ²⁺ (mmol/kg)	0–0.5	8.8 ± 10.0	3.1 ± 2.5	7.1 ± 3.8
	0.5–1.25	8.5 ± 10.4	4.7 ± 1.3	8.5 ± 2.2
	1.25–2	2.8 ± 0.3	6.4 ± 0.0	8.2 ± 4.5
	2–5	2.3 ± 0.4	5.7 ± 1.3	8.9 ± 4.4
Sol_Cl ⁻ (mmol/kg)	0–0.5	388 ± 128	14.1 ± 4.8	10.7 ± 7.3
	0.5–1.25	419 ± 258	7.9 ± 4.4	6.9 ± 2.2

(continued on next page)

Table 4 (continued)

Variables	Depth (m)	L1 ^a	L2	L3
Alk (mmol/kg)	1.25–2	26.5 ± 25	4.9 ± 0	4.4 ± 1.9
	2–5	8.2 ± 7.6	5.1 ± 2.1	2.6 ± 1.1
	0–0.5	26 ± 7	53.8 ± 21.4	53.4 ± 27.4
	0.5–1.25	23 ± 8	12.5 ± 3.5	26.9 ± 15.4
Sol_SO ₄ ²⁻ (mmol/kg)	1.25–2	15 ± 2	12.2 ± 0	23.7 ± 12.6
	2–5	10 ± 1	12.2 ± 6.6	23.6 ± 13.3
	0–0.5	2.2 ± 4.3	4.9 ± 2.0	0.7 ± 0.8
	0.5–1.25	10.2 ± 5.7	9.9 ± 1.4	0.2 ± 0.1
Sol_F ⁻ (mmol/kg)	1.25–2	1.0 ± 1.4	9.1 ± 0.0	0.1 ± 0.1
	2–5	0.2 ± 0.4	11.1 ± 1.7	0.2 ± 0.2
	0–0.5	2.0 ± 1.5	n.d.	n.d.
	0.5–1.25	2.6 ± 2.3	n.d.	n.d.
Ex_NH ₄ ⁺ (cmol(+)/kg)	1.25–2	0.4 ± 0.2	n.d.	n.d.
	2–5	0.2 ± 0.1	n.d.	n.d.
	0–0.5	0.48 ± 0.10	2.8 ± 1.6	3.7 ± 2.5
	0.5–1.25	0.46 ± 0.27	0.4 ± 0.3	1.1 ± 1.5
Ex_Na ⁺ (cmol(+)/kg)	1.25–2	0.05 ± 0.07	0.1 ± 0.0	0.5 ± 0.7
	2–5	0.00 ± 0.08	0.3 ± 0.2	0.3 ± 0.2
	0–0.5	3.6 ± 2.1	1.01 ± 0.37	0.69 ± 0.26
	0.5–1.25	5.5 ± 2.4	0.40 ± 0.24	0.23 ± 0.22
Ex_K ⁺ (cmol(+)/kg)	1.25–2	1.1 ± 0.5	0.05 ± 0.00	0.41 ± 0.47
	2–5	0.7 ± 1.1	0.34 ± 0.31	0.19 ± 0.17
	0–0.5	0.62 ± 0.30	0.99 ± 0.44	1.41 ± 0.64
	0.5–1.25	0.79 ± 0.38	0.37 ± 0.08	0.69 ± 0.13
Ex_Ca ²⁺ (cmol(+)/kg)	1.25–2	0.31 ± 0.02	0.25 ± 0.00	0.54 ± 0.37
	2–5	0.33 ± 0.11	0.35 ± 0.23	0.47 ± 0.22
	0–0.5	32.8 ± 7.8	17.1 ± 9.3	21.2 ± 9.6
	0.5–1.25	39.9 ± 10.6	11.5 ± 4.4	23.7 ± 2.5
Ex_Mg ²⁺ (cmol(+)/kg)	1.25–2	50.6 ± 8.6	6.1 ± 0.0	17.7 ± 12.5
	2–5	42.9 ± 2.9	13.9 ± 6.5	13.9 ± 11.0
	0–0.5	5.8 ± 2.0	10.5 ± 3.4	22.1 ± 8.4
	0.5–1.25	13.4 ± 5.3	11.2 ± 3.6	27.3 ± 5.3
CEC (cmol (+)/kg)	1.25–2	19.7 ± 0.7	6.6 ± 0	23.5 ± 17.8
	2–5	11.9 ± 7.1	9.1 ± 6.3	16.9 ± 11.0
	0–0.5	10.6 ± 3.8	10.6 ± 2.5	30.2 ± 15.6
	0.5–1.25	20.8 ± 3.9	9.0 ± 4.0	34.4 ± 13.7
Sheet silicates (m %)	1.25–2	22.8 ± 0.3	3.2 ± 0.0	13.6 ± 8.9
	2–5	13.4 ± 10.1	6.8 ± 4.9	11.2 ± 6.9
	0–0.5	32 ± 9.40	55 ± 13.40	77 ± 23.29
	0.5–1.25	58 ± 14.15	47 ± 15.36	95 ± 1.63
Quartz (m %)	1.25–2	62 ± 2.47	23 ± 0	66 ± 42.14
	2–5	45 ± 26.65	35 ± 23.08	65 ± 29.29
	0–0.5	41 ± 12.70	37 ± 12.10	14 ± 17.18
	0.5–1.25	17 ± 3.98	43 ± 14.85	4 ± 2.05
Na-Feldspar (m %)	1.25–2	19 ± 0.85	67 ± 0	25 ± 33.73
	2–5	32 ± 21.29	54 ± 20.71	24 ± 23.38
	0–0.5	4 ± 1.90	3 ± 1.53	3 ± 5.18
	0.5–1.25	2 ± 0.73	5 ± 2.72	1 ± 0.50
K-Feldspar (m %)	1.25–2	2 ± 0.57	5 ± 0	2 ± 2.69
	2–5	3 ± 0.55	5 ± 2.02	4 ± 5.24
	0–0.5	4 ± 2.80	3 ± 1.79	2 ± 1.70
	0.5–1.25	1 ± 0.22	3 ± 2.14	1 ± 0.14
Calcite (m %)	1.25–2	1 ± 0.21	5 ± 0	5 ± 6.58
	2–5	1 ± 0.67	4 ± 3.89	4 ± 3.31
	0–0.5	19 ± 6.10	<1 ± 0.55	2 ± 2.64
	0.5–1.25	21 ± 11.55	<1 ± 0.00	<1 ± 0.57
Dolomite (m %)	1.25–2	14 ± 0.14	<1 ± 0	<1 ± 0.57
	2–5	18 ± 6.86	<1 ± 0.00	2 ± 3.62
	0–0.5	0.1 ± 0.20	1 ± 1.01	1 ± 0.73
	0.5–1.25	1 ± 1.39	2 ± 1.66	<1 ± 0.50
SSA (m ² /g)	1.25–2	3 ± 3.54	<1 ± 0	1 ± 0.28
	2–5	1 ± 2.02	1 ± 1.01	1 ± 0.85
	0–0.5	11 ± 4.30	42 ± 13.15	69 ± 26.25
	0.5–1.25	24 ± 7.23	40 ± 23.23	92 ± 16.62
	1.25–2	31 ± 0.23	11 ± 0	64 ± 53.03
	2–5	20 ± 16.67	25 ± 28.94	48 ± 36.83

EH: redox potential, EC: electrical conductivity, WSOC/WSIC: water soluble organic/inorganic carbon, h: moisture, CEC: cationic-exchange capacity, Alk: alkalinity, SSA: specific surface area, n.d.: not detected.

^a L1B3 was not included as it was not affected by the leachate.

2010). Fig. 2 shows the material-characterization parameters (the percentages of sheet silicates and SSA on the top X-axis and CEC on the bottom X-axis); Fig. 3 presents the global-chemistry parameters (pH and EC on the top X-axis and WSOC on the bottom X-axis); and Figs. 4, 5 and 7 show the chemical

parameters as soluble ions (Sol_Cl⁻, Sol_NH₄⁺ and Sol_Na⁺) on the top X-axis and exchangeable cations (Ex_NH₄⁺ and Ex_Na⁺) on the bottom X-axis.

The sum of exchangeable cations often exceeded the total charge of the clay (CEC), as shown in Appendix A (Tables A.1.4,

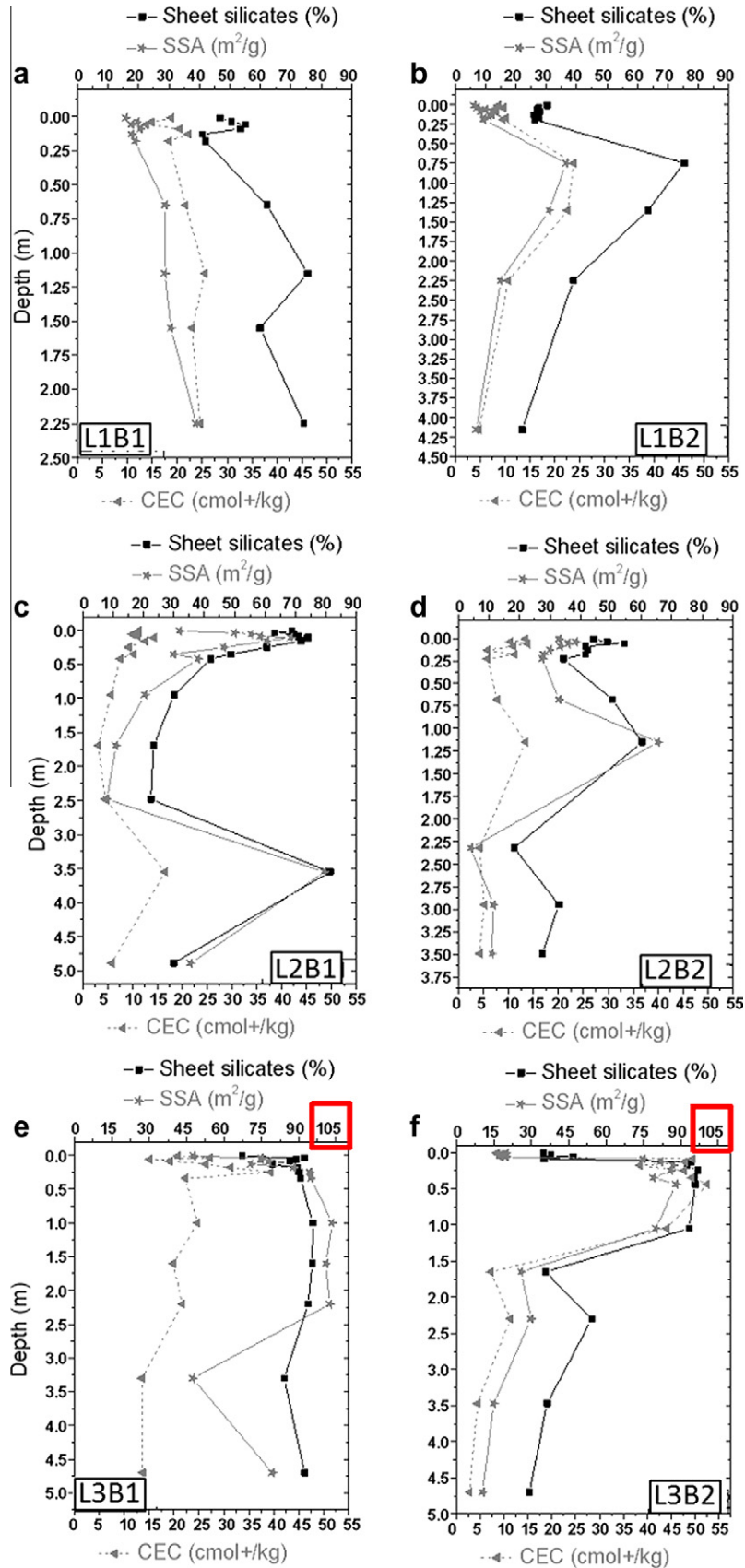


Fig. 2. Sheet-silicates content, specific surface area (SSA) and cationic-exchange capacity (CEC) profiles of (a) L1B1, (b) L1B2, (c) L2B1, (d) L2B2, (e) L3B1 and (f) L3B2.

A.2.4 and A.3.4). In all cases, this result was caused by the high concentrations of Ex_Ca^{2+} because the other exchangeable cations

did not correspondingly increase. The higher the carbonate mineral content of the samples observed, the higher the measured

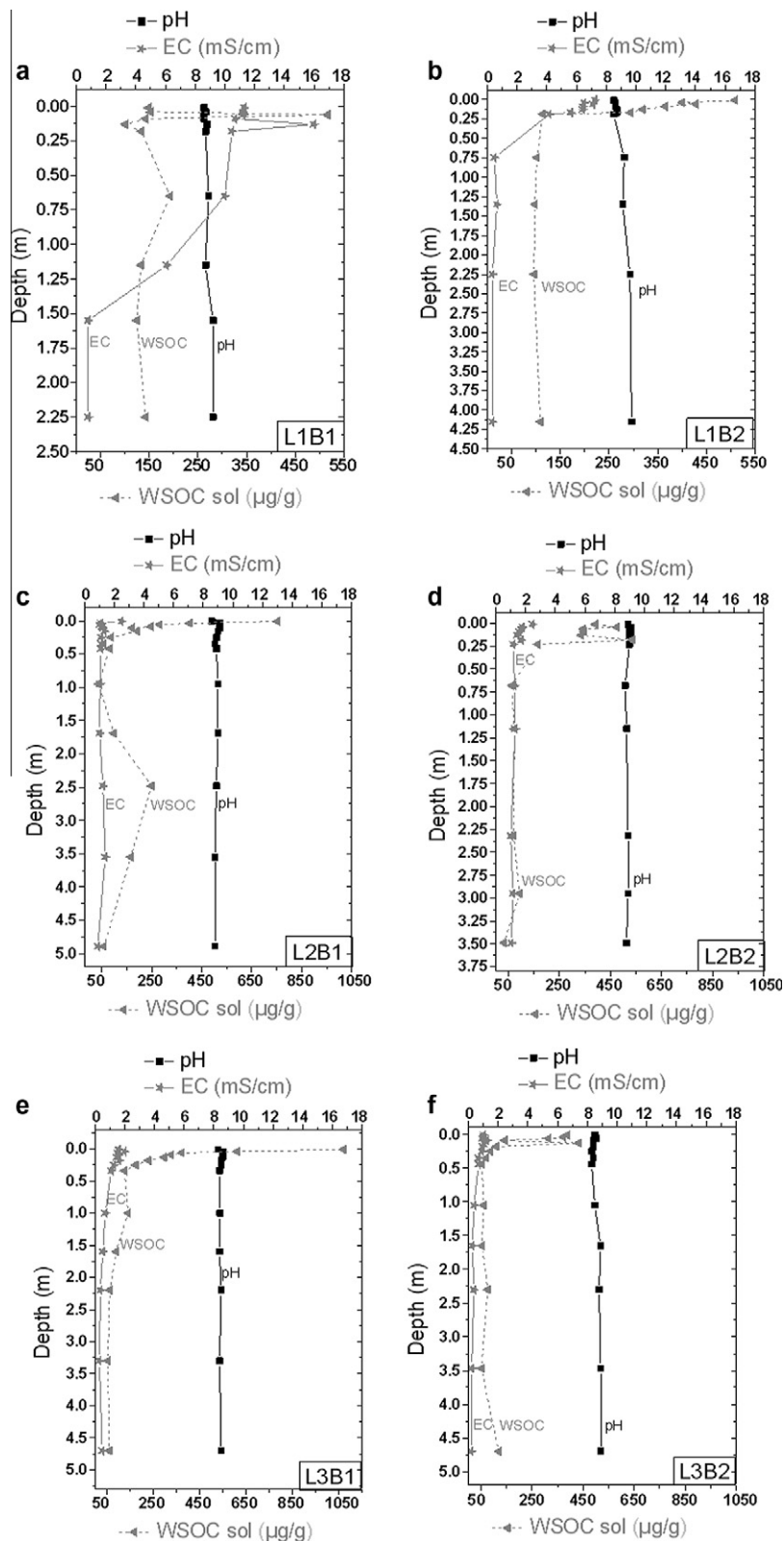


Fig. 3. pH, electrical conductivity (EC) and water soluble organic carbon (WSOC) profiles of (a) L1B1, (b) L1B2, (c) L2V1, (d) L2B2, (e) L3B1 and (f) L3B2.

concentration of Ex_Ca^{2+} and the more the sum of exchangeable cations exceeded the CEC (Appendix A). Therefore, these values were attributed to the dissolution of carbonate minerals during the analysis and not to the extraction of exchangeable cations. This is a common analytical artifact that cannot be directly resolved because it depends on the nature of the calcium minerals

and their crystal size (Dohrmann, 2006; Dohrmann and Kaufhold, 2009).

4.3.1. L1

To characterize the different materials under the landfills, sheet-silicate content, SSA and CEC were studied along the profiles.

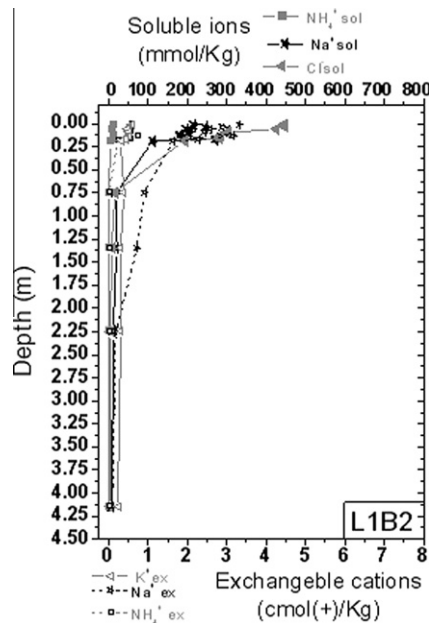


Fig. 4. L1B2 ion-profiles.

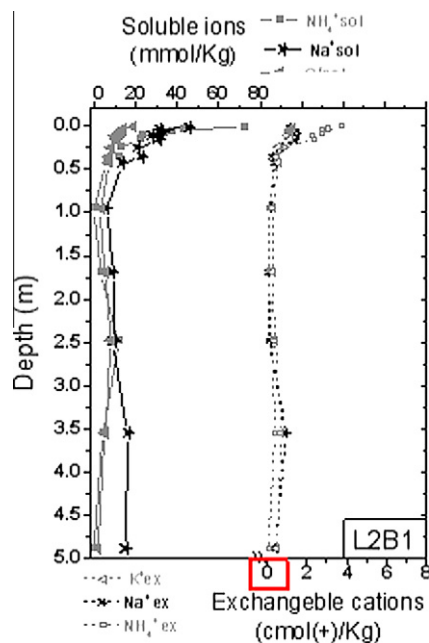


Fig. 5. L2B1 ion-profiles.

These parameters are positively related and contribute to the attenuation of pollutants.

The average values of sheet silicates, SSA and CEC of L1 substrata are $47 \pm 17\%$, $20.5 \pm 9.8 \text{ m}^2/\text{g}$ and $16.7 \pm 6.9 \text{ cmol}(+)/\text{kg}$, respectively. The L1B1 borehole shows an increase in these parameters with depth, whereas in L1B2, the values increase from 0 to 0.75 m, beyond which they begin to decrease (Fig. 2a and b). In the case of L1B3, sheet-silicate content, SSA and CEC decrease down to 0.63 m, then increase down to 1.45 m; from this depth onward, the material-characterization parameters stabilize at 50%, 25 m^2/g and 13 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$, respectively.

The three boreholes of L1 present a rather homogeneous pH (Fig. 3a and b), with values of approximately 8.8 ± 0.3 that increase

with depth in L1B1 (from 8.6 to 9.2) and L1B2 (from 8.5 to 9.7). This increase in pH is associated with the evolution from a shallow zone, which is especially affected by the landfill leachate, to a natural carbonate-clay material that determines the chemistry at increasing depths. WSOC becomes attenuated at a $<0.19\text{-m}$ depth, with $<150\text{--}100 \mu\text{g/g}$ in L1B1 and L1B2 (Fig. 3a and b). Lower values than these were measured at 0.013 m in L1B3. In fact, this borehole reaches background levels within the first few centimeters and assumes average values with respect the rest of the analyzed parameters that are very close to the background values of L1B1 and L1B2. The EC is attenuated at 1.55 m in L1B1 and at 0.75 m in L1B2, with values of 0.8 and 0.4 mS/cm , respectively (Fig. 3a and b). The EC from L1B3 samples is always $<0.5 \text{ mS/cm}$.

The attenuation of EC is related to the decrease in the major ions of the landfill substratum (Sol_Na^+ and Sol_Cl^- , Fig. 4). These ions are attenuated in each borehole at the same depths as the EC. Indeed, both ions are the main soluble components of the landfill leachate (Table 2). In contrast, relatively low amounts of ammonium and organic components are present, and these are significantly reduced or diluted in the studied profiles (Fig. 3a and b, Fig. 4). Regarding the exchangeable cations, high concentrations of Ex_Na^+ were measured in the shallowest samples: 7.8 and 3.3 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$ in L1B1 and L1B2, respectively. These concentrations fall to background values of 1.4 (at 1.55 m in L1B1) and 0.2 (at 1.55 m in L1B2) $\text{cmol}(+)/\text{kg}$. The attenuation depth for Ex_Na^+ is the same as that for the soluble ions (1.55 m) in L1B1. In the case of L1B2 (Fig. 4), the Ex_Na^+ is attenuated at a greater depth (1.55 m) than the soluble ions (0.75 m). As a result of the unpolluted nature of L1B3, both soluble and exchangeable ion values have low concentrations along the entire profile ($<5 \text{ mmol/L}$ for Sol_Na^+ and $<0.2 \text{ cmol}(+)/\text{kg}$ for Ex_Na^+).

The L1B1 samples have higher salt concentrations than the L1B2 samples, whereas those of L1B2 are higher than those of L1B3. As indicated in Section 2.1, L1B1, L1B2 and L1B3 have decreasing waste thicknesses and leachate heads from L1B1 (bottom of the slope) to L1B3 (top of the slope). Indeed, L1B3 presents the characteristic properties of the undisturbed clay substrata.

4.3.2. L2

Sheet-silicate content, SSA and CEC in L2 are $48 \pm 18\%$, $36.4 \pm 19.8 \text{ m}^2/\text{g}$ and $9.2 \pm 3.7 \text{ cmol}(+)/\text{kg}$, respectively. Despite having a higher sheet-silicate content and, in particular, a higher SSA than the L1 substratum, the CEC is much lower (Fig. 2a, b, c and d). The L2 CEC values exhibit the least variation along the vertical profiles among the three locations. L2B1 shows high values of sheet silicates, SSA and CEC in the first 0.11 m, which quickly diminish. Next, at 3.55 m, the maximum values of these parameters are observed (Fig. 2c). In L2B2, these variables increase to a depth of 1.15 m and then decrease at a more rapid rate to a depth of 2.32 m, where they become constant (Fig. 2d). The clay-mineral distributions in L2 show two heterogeneous, less clayey layers (Fig. 2c and d). The first layer begins from the point of contact and rapidly evolves to a more clayey section (from 63 to 74% sheet silicates in L2B1 and from 44 to 54% sheet silicates in L2B2). This more-clayey and narrow section is immediately followed by a decrease in sheet-silicate contents that affects greater thicknesses (3.4 m in L2B1 and 1.1 m in L2B2). At these depths (3.5 and 1.15 m in L2B1 and L2B2, respectively), a clay-rich material appears again (81% sheet silicates in L2B1 and 60% sheet silicates in L2B2).

The two boreholes of L2 show pH values of approximately 8.9 ± 0.1 , with the highest pH found at the point of waste contact (Fig. 3c and d). WSOC attenuation is observed at 0.95 and 0.68 m for L2B1 and L2B2, respectively, with background values of $50 \mu\text{g/g}$ (Fig. 3c and d). Unlike in L1 (in which the EC is attenuated after WSOC), in L2, EC attenuation (1.1 mS/cm) took place at 0.25

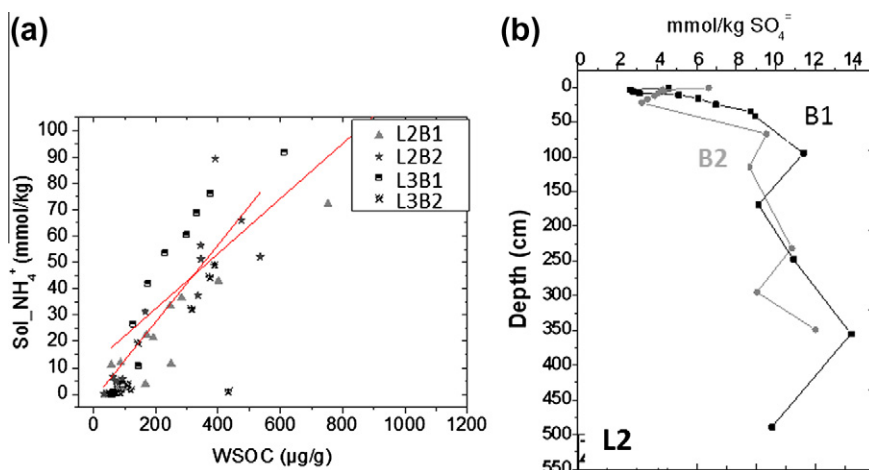


Fig. 6. (a) Lineal correlation between Sol_NH_4^+ and water soluble organic carbon (WSOC). (b) L2 sulphate-profiles for B1 and B2 boreholes.

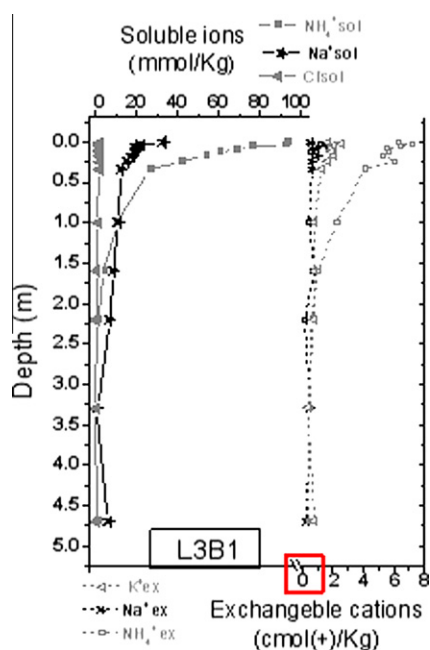


Fig. 7. L3B1 ion-profiles.

and 0.23 m for L2B1 and L2B2, respectively, i.e., approximately 0.70–0.45 m before the attenuation of WSOC. This is explained by the fact that the initial L2 EC values (2.5 mS/cm) are much lower than those in L1 (7–16 mS/cm). This suggests that WSOC, which is significantly higher in L2 (540–750 $\mu\text{g/g}$) than in L1 (510–515 $\mu\text{g/g}$), makes a small contribution to the value of the EC compared to the influence of inorganic soluble salts. WSOC increases locally in L2B1 at 2.5 m (Fig. 2c). At the same depth, the minimum sheet-silicate content and specific-surface values were found (Fig. 2c). This layer of material is presumed to have a higher permeability and lower retention capacity than the materials that are found above (0–0.5 m with an average K of 3×10^{-9} m/s) and below (>3.5 m). Thus, the transport of pollutants related to lateral hydraulic flows cannot be disregarded.

The attenuation of both soluble and exchangeable cations (Fig. 5) is observed at 0.95 and 1.15 m in L2B1 and L2B2, respectively. Although the ions in L2B2 extend further than the WSOC, at the point at which the WSOC was attenuated (0.68 m), these ions are reduced by >90% in L2B2.

In L2B1, the same increase that is observed for WSOC (Fig. 3c) can be observed for NH_4^+ (Fig. 5), indicating that the main origin of the NH_4^+ of the substrate comes from the organic matter, as shown in Fig. 6a for L2 and L3. Ex_Na^+ and Ex_NH_4^+ exhibit similar behaviors along the depth profiles. Values of 3.7–6.5 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$ were measured in L2B1 and L2B2, respectively, at the point of waste contact for Ex_NH_4^+ and of 1.5 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$ for Ex_Na^+ . The average value of the total CEC at the point of waste contact is 10–14 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$ for L2B1 and L2B2, respectively (Fig. 2c and d); these values are typical for the illitic mineral (Hang and Brindley, 1970) that composes the natural clay under this landfill (Table 3). In this case, at the point of waste contact, the cation-exchange complexes of the sheet silicates are mostly saturated with Ex_NH_4^+ and Ex_Na^+ (Appendix A: Table A.2.4). In contrast, after the attenuation depth of 1 m, the sum of these monovalent cations is less than 1 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$. Although values as low as 4 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$ of total CEC were measured, at these depths, Ex_Ca^{2+} and Ex_Mg^{2+} dominate the exchange complex (Appendix A: Table A.2.4). The L2B1 borehole shows a relative increase in Ex_Na^+ at 3.5 m (Fig. 5). This increase is found at the same position as the maxima of sheet-silicate content, SSA and CEC (Fig. 2c) and reflects the retention capacity of the clay minerals.

At the point of waste contact, the Sol_NH_4^+ concentration is much higher than that of Sol_Na^+ , whereas at depths of 3–4 m, the Sol_NH_4^+ concentrations are very low compared to those of Sol_Na^+ . Furthermore, the Sol_Na^+ decreases by 79% relative to its concentration at the point of waste contact, and the Sol_NH_4^+ decreases by 98%. This indicates that NH_4^+ is a typical signature of the leachate.

The lower quantity of sulfate in the first 0.35 and 0.68 m of L2B1 and L2B2, respectively, (Fig. 6b) coincides with the attenuation of the organic matter front (Fig. 3c and d). From these depths onward, WSOC is attenuated, and sulfate concentrations begin to increase. The oxidation of organic matter in the first centimeters may provide electrons to reduce the sulfate to sulfide. This reaction is common in the methanogenic stage of a landfill, when sulfate concentrations decrease in response to microbial reduction under strict anaerobic conditions (Kjeldsen et al., 2002; Lyngkilde and Christensen, 1992a, b).

Similar depth evolution parameters and values were measured at both boreholes, though L2B2 has a higher ion concentration than L2B1, in the shallowest samples. This finding is consistent with the thicker waste layer of L2B2 relative to that of L2B1 (Table 1) and with the longer attenuation distance of L2B2 relative to that of L2B1. Nevertheless, an unknown local change in the nature of waste may have an additional influence.

4.3.3. L3

L3 shows the highest values of sheet silicates, SSA and CEC of the three substrata, with averages of $75 \pm 25\%$, $65.7 \pm 30.7 \text{ m}^2/\text{g}$ and $25.1 \pm 15.7 \text{ cmol}(+)/\text{kg}$, respectively. However, the variation in the sheet silicates and the SSA along its profiles is also the highest, i.e., the difference between the maximum and minimum values is higher in L3 than in the other landfills. L3B1 has high values for both parameters along the profile to 3.3 m, where they drop under 50% and are then found in deeper samples (Fig. 2e). Likewise, CEC undergoes a slight decrease beginning at 1.6 m. These high initial values of sheet silicates, SSA and CEC in L3B1 are only present in L3B2 to 1.7 m. Beneath 1.7 m, they diminish by more than 60%, remaining constant in deeper zones (Fig. 2f). The minimum values are found in the first 0.05 m of both boreholes as a result of possible mixtures with non-clayey materials (Fig. 2e and f).

Samples from this landfill have pH values of approximately 8.5 ± 0.2 . L3B2 shows a small increase in pH (8.3–8.9) toward the deepest samples (Fig. 3f). EC and WSOC at the point of waste contact are higher in L3B1 (2 mS/cm and 1017 $\mu\text{g}/\text{g}$) than in L3B2 (1.3 mS/cm and 430 $\mu\text{g}/\text{g}$), but their attenuation occurs at similar depths in L3B1 and L3B2. EC reaches background values (0.4–0.7 mS/cm) at 1 m and WSOC (background values of 52–130 $\mu\text{g}/\text{g}$) at 0.5 m (Fig. 3e and f). This depth corresponds to a great increase in the presence of clay (90% sheet-silicate contents; Fig. 2e and f). The higher (almost double) EC in L3B1 when compared to L3B2 (Fig. 3e and f) is related to the concentration of soluble ions (Fig. 7).

Ammonium is the predominant soluble cation (50–94 mmol/kg) and is complemented mostly by organic acid anions and bicarbonate alkalinity (Appendix A: Table A.3.3). The attenuation of Sol_NH_4^+ (4.1 mmol/kg at 1.60 m in L3B1 and 0.51 mmol/kg at 0.25 m in L3B2) follows the same pattern as EC attenuation. Sol_Na^+ is attenuated at 0.34 m (12.3 mmol/kg) and 0.44 m (10 mmol/kg) for L3B1 and L3B2, respectively. Ex_NH_4^+ diminishes from 7.2 to 0.5 cmol(+)/kg at 2.2 m in L3B1 and from 4.8 to <0.1 cmol(+)/kg at 0.44 m in L3B2. In L3B2 between 0.10 and 1 m, the sheet-silicate content is >92%, and the total CEC ranges between 45 and 50 cmol(+)/kg (Fig. 2f). These highly sorptive and clay-grade properties explain how Ex_NH_4^+ and Sol_NH_4^+ are attenuated at very short depths compared to L3B1, which has 80–90% sheet silicates and 20–30 cmol(+)/kg in total CEC (Fig. 2e). Both clayey materials contain a significant proportion of smectite (the mineral that mostly contributes to CEC) and show very high specific-surface values (80–90 m^2/g), which is consistent with the presence of montmorillonite smectites (Dogán et al., 2006).

L3B1 was drilled in a lower part of a slope than L3B2 (Section 2.1), receiving greater quantities of leachate and supporting more waste than L3B2. This is consistent with the fact that L3B1 has higher salt concentrations than L3B2.

4.4. Principal component analysis

PCA reduced the dimensionality of the data by diagonalizing the correlation matrix of the variables (Appendix B: Tables B.1 and B.2) and transforming the 28 variables into 28 uncorrelated (orthogonal) variables called principal components (PCs) (Appendix B: Table B.3). According to the criterion of Cattell and Jaspers (1967), 6 PCs out of the 28 were selected (Appendix B: Fig. B.1). These six PCs explain more than 80% of the variance. The loadings of the 28 variables on the 6 significant PCs calculated by PCA are shown in Appendix B: Table B.4.

A Varimax rotation was applied to highlight the participation of the variables that show higher contributions and to diminish the variables that show lower contributions. These calculations helped us to associate the correlated variables and to reduce the original large number of variables without losing too much information. The last column of Table 5 summarizes the variables that were

Table 5

The principal components after the Kaiser Varimax rotation.

PC	Variance (%)	Variables (the correlation)	
		Negative correlation	Positive correlation
1	21.711	Quartz (−0.882)	Sheet silicates (0.919)
		Na-Feldspar (−0.614)	Ex_Mg ²⁺ (0.918)
		K-Feldspar (−0.566)	SSA (0.877)
		pH (−0.553)	h (0.819)
2	20.869		CEC (0.814)
			Sol_NH ₄ ⁺ (0.974)
			Alk (0.966)
			Sol_K ⁺ (0.963)
			Ex_NH ₄ ⁺ (0.941)
			Ex_K ⁺ (0.868)
			WSOC (0.818)
3	20.233		EC (0.965)
			Sol_Na ⁺ (0.962)
			Sol_Cl [−] (0.953)
			Ex_Na ⁺ (0.935)
			WSIC (0.778)
			Calcite (0.728)
			Na-Feldspar (0.564)
4	6.451	Ex_Ca ²⁺ (−0.761)	
5	6.157	Dolomite (−0.692)	Sol_Mg ²⁺ (0.633)
		Eh (−0.529)	
6	5.328		Sol_Ca ²⁺ (0.727)
			Sol_SO ₄ ^{2−} (0.720)

h: moisture, Ex_cation: exchangeable cation, CEC: cationic-exchange capacity, EC: electrical conductivity, Sol_ion: soluble ion, Alk: alkalinity, Eh: redox potential.

grouped by each PC and the degree of correlation within the variables in each component (indicating the contribution of the variable within the PC). Thus, PC 1 explains 21.71% of the variance and is associated with 9 variables instead of the original 28. This PC is positively affected by moisture, Ex_Mg²⁺, CEC, sheet-silicate content and SSA and negatively affected by pH, quartz, sodic-feldspar and potassic-feldspar.

The focus of the analysis is on PCs 1, 2 and 3 because they account for more than 60% of the total variance. PC 1 is formed by the type of minerals and physicochemical parameters such as SSA, Ex_Mg²⁺, pH and CEC. PC 1 is therefore related to geological information. PC 2 is affected by WSOC and the soluble and exchangeable species of ammonium, potassium and alkalinity, representing primarily the organic charge on the landfill substratum. PC 3 is the result of the combination of EC, sodium, chloride, WSIC and calcite, which explains inorganic soluble components and inorganic carbon. These PCs have similar variances because all of them group a similar number of correlated original variables, whereas the other PCs are formed by a lower number of correlated variables.

5. Discussion

5.1. Leachates

The interaction between a leachate and a geological barrier depends on a variety of factors, including leachate composition, which varies with (1) landfill age (i.e., the degree of waste stabilization), (2) landfill technology, (3) climate, (4) waste composition and (5) geological location (Chian and DeWalle, 1976; Christensen et al., 2001; Renou et al., 2008; Vadillo et al., 1999).

The three landfills are all mature (more than 10 years old) and use comparable containment technologies (no synthetic polymer-composite liners). Many studies have shown a relationship between the landfill age and the leachate chemical composition (Kulikowska and Klimiuk, 2008; Nanny and Ratasuk, 2002; Renou et al., 2008; Salem et al., 2008; Shouliang et al., 2008; Tatsi and Zouboulis, 2002). The pH increases with landfill age, whereas the chemical and biological oxygen demand (COD and BOD, respectively) and low-molecular-mass organic acid levels (LMMOAs)

undergo a rapid decrease during the first five years. Low BOD/COD ratios are typical of final anaerobic-methanogenic landfill stages (Banar et al., 2006; Chofqi et al., 2004; Ehrig, 1988; Renou et al., 2008; SWANA, 1997; Taylor and Allen, 2006). Electrical conductivity (EC) and dissolved solids (DS) also decrease with landfill age; however, as a result of the fluctuation of dry and wet seasons, these reductions occur over longer periods of time than do changes in COD, BOD or LMMA. Table 6 shows the average values of leachate chemical parameters obtained from 25 different studies.

BOD and COD were not measured in the landfill leachates; therefore, no conclusions regarding the BOD/COD ratios can be made. The pH of L2L is consistent with the average pH calculated for mature landfills (>10 years old), whereas L1L and L3L leachates show pHs that are slightly less basic (Tables 2 and 6). This difference may be result from the continuous landfill operation that causes the mixing of old and new leachates. Nevertheless, older landfills tend to have leachates with higher pHs. Landfills L1 and L2 (23 and 24 years old, respectively) have higher leachate pH values (7.20 and 7.90, respectively) than L3L (13 years old and with a pH value of 6.70). The slightly acidic pH of L3L indicates that there are some areas in the landfill where the acetogenic stage has not yet been completed. This is common in landfills, where acetogenic and methanogenic stages usually occur simultaneously at different locations of the same landfill (Kjeldsen et al., 2002).

Over time, and as the stabilization of waste passes from the aerobic to the methanogenic stage, Eh decreases. During methanogenesis, CH₄ is increasingly produced, indicating an important reducing environment with Eh < 0 mV (Banar et al., 2006; Taylor and Allen, 2006). This is not reflected in Table 6 as a result of the limited number of data found during the literature review for mature landfills (eight), which do not provide a consistent statistical base. Furthermore, if large volumes of water percolate through the landfill (e.g., rainfalls) and substrata have low permeability, Eh increases in response to the dissolved oxygen and oxidants provided by the water (Lee et al., 2006).

Regarding the climate and waste composition, L1 has a higher rainfall than L2 and L3, and this produces greater quantities of leachates. In fact, L1L has a lower WSOC and ammonium concentration than do the other leachates, which is likely related to the presence of higher amounts of leachate that is more diluted as a result of the high volumetric flow. However, L1L has higher concentrations of sodium and chloride than do the other landfills, which corresponds to the mixed urban and industrial waste that is received by L1 because industrial waste possesses less organic charge

than MW (Barton et al., 1985). In contrast, L2 and L3 received mainly MW, which is related to the higher concentration of organic matter (WSOC) and lower concentrations of metals, than L1L (Table 2). Thus, the quality of waste is the factor that most influences the pollution profiles.

5.2. The mineralogy of landfill substrata

The three locations present the same type of non-sheet-silicate minerals but in different proportions. Quartz is the dominant mineral in all cases, found in every type of environment because it is very resistant to erosion, weathering, transport and sedimentation. The L1 substratum is made up of a significant concentration of carbonates (20%), especially calcite, whereas L2 and L3 have lower carbonate concentrations (1–3%). Calcite is relatively easy to dissolve at slightly acidic pH, releasing calcium and bicarbonate to the solution and increasing the porosity and, consequently, the K. However, because soil pHs were maintained under alkaline conditions in the three landfills (8–9), this potential effect was not detected. This buffering capacity seems to be favorable for the performance of the landfill substrata with respect to heavy metal migration, for instance. In addition, at these pH values, some trace heavy metals (such as those of Zn, Cu and Ni) and ions (Fe, Mn) are precipitated in the presence of carbonates (Mostbauer, 2003).

The sheet-silicate minerals in the three substrata are illite, smectite and chlorite; L2 also presents some kaolinite. The difference between the locations is the proportion of illite and smectite (Table 3). The ratios of illite to smectite in L1, L2 and L3 are 1.8, 5 and 3.5, respectively. L1 and L3 have similar smectite content, but L3 has double the illite content of L1. The clay minerals differ in their retention capacity, exhibiting a more or less charged surface to catch the dissolved contaminants in the leachates. Thus, the minerals that possess desirable characteristics for pollutant retention (i.e., high SSA and CEC) conform to the following order: smectite > illite ≥ chlorite ~ kaolinite (Bergaya et al., 2006).

SSA (L3 > L2 > L1) varies mainly as a function of the sheet-silicate content. In general, it was observed that low values of SSA and of sheet-silicate led to attenuation at greater depths than those observed for high values of SSA and sheet-silicate contents.

5.3. Leachate infiltration: pollution profiles and attenuation depths

EC, WSOC and the main soluble-ion concentration of the corresponding leachate were used to define a general attenuation depth

Table 6
The average chemical compositions of characteristic parameters of leachates for different landfill ages: a review.

Landfill age	pH	EC (mS/cm)	SS (mg/L)	DS (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)
New	7.0 ± 0.9	15.6 ± 7.7	1888 ± 1402	16204 ± 10882	2692 ± 3068	2966 ± 2213
No. samples	45	23	11	23	25	28
Medium	7.4 ± 0.6	17.9 ± 10.0	772 ± 287	32260 ± 26770	1267 ± 1476	3449 ± 3194
No. samples	35	22	3	21	33	25
Mature	7.7 ± 0.9	13.2 ± 9.7	704 ± 685	6804 ± 8572	644 ± 810	3970 ± 3236
No. samples	35	17	9	9	27	17
Landfill age	T (°C)	Redox (mV)	BOD (mg O ₂ /L)	COD (mg O ₂ /L)	BOD/COD	
New	19.0 ± 5.9	60.1 ± 80.4	13001 ± 10672	25150 ± 20944	0.49 ± 0.30	
No. samples	20	22	23	24	23	
Medium	22.8 ± 7.6	85 ± 48.3	2621 ± 5143	7514 ± 8747	0.67 ± 1.79	
No. samples	21	20	16	39	16	
Mature	16.1 ± 6.5	208 ± 152.0	2181 ± 4364	6409 ± 11125	0.24 ± 0.21	
No. samples	8	8	33	37	32	

EC: electrical conductivity, S.S: suspended solids, D.S: dissolved solids, T: temperature, BOD/COD: biological/chemical oxygen demand.

The landfill age classification is based on Renou et al. (2008): New: <5 years, Medium: 5–10 years, Mature: >10 years.

Compiled from Banar et al. (2006), Cecen and Cakiroglu (2001), Chofqi et al. (2004), Depountis et al. (2009), El-Fadel et al. (2002), Kulikowska and Klimiuk (2008), Lobo and Tejero (2007), Marttinen et al. (2003), Meju (2000), Mohammadzadeh et al. (2005), Mor et al. (2006), Morillas et al. (2009), Nanny and Ratasuk (2002), Owen and Manning (1997), Renou et al. (2008), Salem et al. (2008), Sanchez-Chardi and Nadal (2007), Shouliang et al. (2008), Spagni et al. (2007), Statom et al. (2004), Swati et al. (2008), Tatsi and Zouboulis (2002), Tejero et al. (1991), Vadillo et al. (1999), Zairi et al. (2004).

at which most of the contaminants became naturally attenuated by the geologic barrier. The results are organized by landfills and boreholes in Table 7 and include the initial and background values and the percentage decrease. These data show, in general, that these natural clay layers located under the landfills represent an effective barrier to the migration of leachate contaminants, in agreement with other studies (Bellir et al., 2005; Chen et al., 2005; Frascari et al., 2004; Hermanns Stengele and Plötze, 2000; Joseph et al., 2003; Rowe et al., 1995; Techer et al., 2001; Thornton et al., 2001).

The average data (Table 7) show that these natural clayey layers located under the landfills represent a good barrier to the migration of the main leachate soluble contaminants, which in general terms, become attenuated in 0.2–2.2 m after 9–24 years of waste deposit. These depths are similar to the ones registered for Na^+ and Cl^- (up to 1.3 m) under a 15-year old MW landfill in Yanful et al. (1988); for Na^+ , Cl^- and WSOC (1 m) also under a 15-year old MW landfill in Quigley et al. (1987) and for Cl^- (>0.83 m) and volatile organic compounds (0.15 m) under a 5-year old hazardous landfill in Johnson et al. (1989). In all cases, the substrata were natural clays. Lake and Rowe (2005) also presented short attenuation depths in the underlying compacted clay of a faulty geomembrane component of the composite liner system, during 14 years. In addition, they confirmed their results with a contaminant transport modeling. On the other side, deeper depths in clayey soils were estimated by Munro et al. (1997) ($\text{Cl}^- > 6$ m, Na^+ & WSOC > 2 m), denoting the dominance of diffusion transport over advection and a non-fractured material within the three substrata presented in this paper.

The three natural clay layers presented a zone at a shallow depth at which the proportion of clay minerals was low, followed by a sharp increase in sheet silicates with depth (Fig. 2). This finding is presumably a result of the sands and silts deposited as tailings from the previous clay quarry activities. The leachates may have been transported laterally through these heterogeneous layers. This would affect the total amount of leachate potentially infiltrated through the underlined clay, but this does not invalidate the natural attenuation observed as a function of depth. The analyzed parameters become attenuated after penetrating the more clayey material (70% of sheet silicates in L1, 75% in L2B1, 60% in L2B2 and 90% in L3). That is not the case for the WSOC in L1, which was rapidly attenuated through the less clayey material (30–40% of sheet silicates) before reaching the clay-rich substratum below. This finding is explained by the higher rainfall at this site and

the low content of organic charge, which accelerated the degradation processes of organic matter (Allen, 2001). The organic front (WSOC) is generally attenuated at a shorter distance (Table 7) than the inorganic front (EC and dominant ion). This is consistent with the rapid decrease of organic components in leachate, resulting from naturally induced organic matter degradation, compared to the slower decrease of EC and DS (Table 6).

The attenuation of all ions in L2 occurs at the same depth, whereas in L1(B2) and in L3, the cation that dominates the exchangeable sites migrates further than the soluble cation (Table 7). This is related to the high smectite content in both landfills (Table 3), a mineral that provides more positions for retaining cations in their negatively charged interlayer. As a consequence, the presence of characteristic cations in exchangeable sites can be taken as a reliable signature of the leachate penetration.

The main difference between boreholes of the same landfill is related to the waste thickness: the greater the waste thickness (Table 1), the higher the parameter values (Table 7). In some cases, waste-column thickness is also positively related to a deeper attenuation depth. In other cases, the attenuation depths are more closely related to the different mineralogies and physical–chemical properties of the substrata. In general, the differences between the attenuation depths of EC, WSOC and ions within the boreholes of the same landfill are not significant, except for the ions in L3 (1.6–2.2 m in L3B1 and 0.25–0.44 m in L3B2). L3B1 has a deeper layer of high SSA and sheet silicates that have retained cations at greater depths than L3B2 (Fig. 2e and f). In spite of this, L3B2 has effectively attenuated the cations because the defined attenuation depths (Table 7) are shallower than those of the clay-rich material (Fig. 2f). This case demonstrates the importance of implementing a high-quality mineral barrier.

The concentrations of the pollutants measured in the front below the landfills are expected to be proportional to the main components measured in the leachate; however, the L2 front breaks from the anticipated correlation with regard to EC values. Taking into account the fact that its analyzed leachate (L2L) has the highest EC (Table 2), the samples under this landfill exhibit very low conductivity (six times lower than that of the L1 samples, Fig. 3). This may be explained by the lateral migration of solutes through the poor clayey material through the uppermost detected in this substratum. A more detailed spatial study must be performed to confirm this possibility.

Finally, to compare the attenuation capacity of the three sites under similar conditions of time, leachate exposure or waste-column

Table 7

The initial and background values, attenuation depths, percentage decreases of EC, WSOC and characteristic ions of the pollution fronts by boreholes and by landfills.

Landfill	Bore-hole	EC			WSOC			Characteristic ion of the pollution front			
		Initial – background values	Depth	Decrease	Initial – background values	Depth	Decrease	Ion	Initial – background values	Depth	Decrease
L1 12.97 mS/cm 9850 mg Cl^- /L 117 mg NH_4^+ /L 1260 mg WSOC/L 7700 mg Na^+ /L	B1	16 – 0.8	1.55	95%	520 – 130	0.18	75%	SoL_Na^+	600 – 27	1.55	96%
	B2	7.2 – 0.4	0.75	94%	510 – 100	0.19	80%	Ex_Na^+	7.8 – 1.4	1.55	82%
								SoL_Na^+	270 – 15	0.75	94%
								Ex_Na^+	3.3 – 0.2	1.55	94%
L2 31.00 mS/cm 5700 mg Cl^- /L 1786 mg NH_4^+ /L 1744 mg WSOC/L	B1	2.5 – 1	0.25	60%	750 – 50	0.95	93%	SoL_NH_4^+	72 – 3	0.95	96%
	B2	2.5 – 1	0.23	60%	540 – 50	0.68	91%	Ex_NH_4^+	3.7 – 0.1	0.95	97%
								SoL_NH_4^+	90 – 3	1.15	97%
								Ex_NH_4^+	6.5 – 0.1	1.15	98%
L3 4.12 mS/cm 269 mg Cl^- /L 160 mg NH_4^+ /L 3,360 mg WSOC/L 195 mg Na^+ /L	B1	2 – 0.7	1.00	65%	1070 – 130	0.50	88%	SoL_NH_4^+	95 – 4	1.6	96%
	B2	1.3 – 0.4	1.00	69%	430 – 52	0.44	88%	Ex_NH_4^+	7.2 – 0.5	2.2	93%
								SoL_NH_4^+	50 – 0.5	0.25	99%
								Ex_NH_4^+	4.8 – <0.1	0.44	98%

Table 8
Diffusive flux attenuation capacities (A_c) for EC, WSOC and dominant leachate ions by time of leaching, ton of deposited waste and surface area of the landfill vessel for each landfill.

Substrata	Age	W	R_d				A_c			
			EC	WSOC	Sol_cat	Ex_cat	EC	WSOC	Sol_cat	Ex_cat
L1	23	2.61	0.93	4.20	0.94	0.57	55.83	252.13	56.43	34.22
L2	24	0.68	2.51	1.16	0.93	0.94	40.58	18.85	15.10	15.34
L3	13	0.40	0.67	1.88	2.28	1.33	3.48	9.78	11.86	6.89

thicknesses, the following equation was developed and applied for each indicative parameter of Table 7. The objective was to normalize the data to define a comparable diffusive flux attenuation capacity (A_c) between landfills:

$$A_c = R_d \cdot Y \cdot W,$$

where R_d (m^{-1}) is the ratio decrease per meter depth of the indicative parameter, averaged per landfill. This was calculated as (percentage decrease/100)/attenuation depth. Y (years) is the age of the landfill at the time of sample collection. W ($t/y/m^2$) is the quantity of waste deposited per year and per unit of area.

Hence, the higher the A_c value, the better the barrier performance of the substratum. In Table 8, the three landfill sites are ranked from high to low A_c as follows: L1 > L2 > L3. The highest A_c corresponds to the substratum with the lowest K (0.6×10^{-9} m/s). This high A_c coefficient in L1 is in response to the greatest amount of deposited wastes compared to the area of the landfill vessel within the three landfills, i.e., W (Table 8). This causes the natural material of L1 to reduce its EC per meter of depth beyond that of L2 and ions per meter of depth beyond that of L3. L3 has the lowest A_c as a result of its shorter period of contact with the leachate pollution (it is 10 years younger than the other landfills) and the minor quantity of waste mass per unit of area (Table 8).

A greater A_c value was expected for this landfill because it was the one with the highest clay proportion with a high retention capacity (Table 3). Because the age component is positively factored into the A_c equation, a future study would be necessary to understand how the attenuation varies with time to generate confidence the usefulness of the A_c parameter. Thus, if the capacity to decrease the parameters per meter of L3 material does not change after 10 years, its A_c for EC, WSOC, Sol_cation and Ex_cation will be doubled. The defined coefficient may serve to compare old landfills in the absence of precise hydrological and hydrochemical data, but one must be careful not to distort the calculation with landfills of very different ages.

When comparing the two landfills of similar age (L1 and L2), even when L1 received almost four times as many tons of waste per hectare than L2 and the initial ion values of L1 (i.e., ions measured at the shallowest samples) were considerably higher than those of L2 (Table 7), there are no significant differences regarding the R_d values of the soluble species between these landfills (Table 8). Furthermore, the WSOC is more rapidly attenuated in L1 (diminishing 420% per meter) than in L2 (116% per meter) as a result of the lower initial WSOC and the higher precipitation in L1 than in L2, which increases the dilution and degradation of organic pollutants.

Following a discussion of the attenuation depth data, a hypothetical value for the K of the landfill substrata was estimated by applying a simplified ratio that assumes a hydraulic gradient of 1 and neglecting the existence of diffusion transport. This K is the average distance covered by the parameters, i.e., EC, WSOC, soluble and exchangeable ions (1.01, 0.79 and 0.93 m), divided by the landfill age (23, 24 and 13 years). The resulting values (1.4×10^{-9} , 1.0×10^{-9} and 2.3×10^{-9} m/s for L1, L2 and L3, respectively) are within an order of magnitude of the tested values. This provides

confidence regarding the values of thickness (*depth*) and K of the natural liner under an urban landfill established by the Directive 1999/31/EC (1999) (≥ 1 m and $\leq 1.0 \times 10^{-9}$ m/s). Because some of the leachates may migrate through preferential pathways in the studied cases, these data may overestimate the attenuation capacity of the materials. Nevertheless, taking the results of this study into account, such conditions ensure waste retention for up to 24 years for the major soluble components of leachates when the landfill leachate is collected.

5.4. The interpretation of the principal component analysis

All of the PC scores that corresponded to each analyzed sample (Appendix B: Table B.5) were represented as pairs in a bivariate plot (1 axis per PC) and were then differentiated according to the three landfills. This procedure allowed for the observation that the geological PC 1 (Table 5) positively affects most of the samples of L1 and L3 (i.e., they are situated on the positive side of the PC 1-axis), whereas L2 samples are distributed along the negative side (Fig. 8a). Therefore, L1 and L3 have more sheet silicates (because they have less quartz), moisture, CEC, SSA and Ex_Mg^{2+} (consistent with the abundance of trioctahedral-Mg-sheet silicates in L3) than does L2. The fact that both L1 and L3 substrata decreased the

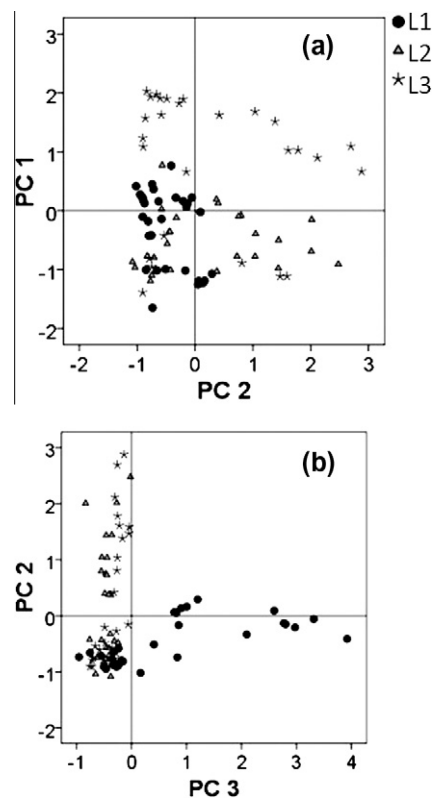


Fig. 8. Bivariate scatter plots of principal components scores from PC 1, 2 and 3 (Appendix B: Table B.5).

highest amount of WSOC, Sol_cation and Ex_cation at the shallowest depth, whereas L2 showed a minor retention capacity (R_d in Table 8), demonstrates that substrata with high values in the mineralogical and physicochemical parameters combined in PC 1 (Table 5) provide an effective barrier function. Therefore, the components integrating this PC are proposed as the most relevant parameters to be taken into account in defining the quality of optimal clay barriers in future studies.

PC 2, representing the organic related soluble species, influences L2 and L3 in the same way, but it does not affect L1 (Fig. 8a and b) for any of the PC-crossed combinations. In contrast, L1 samples were affected positively by PC 3 (inorganic soluble components) (Fig. 8b). Thus, both of these PCs (when they are plotted together in a graph) distinguish L1 from L2 and L3 (Fig. 8b). Clearly, PC 2 and PC 3 classify the landfills depending on their waste compositions: PC 2 affects urban-waste landfills, and PC 3 affects positively mixed industrial- and urban-waste landfills.

According to Table 5, MW produces a front with high contents of WSOC, alkalinity, ammonium and potassium and relatively low amounts of chloride. This is consistent with the MW leachate composition of landfills during the methanogenic stage determined by Jorstad et al. (2004). In contrast, the presence of industrial waste generates a leachate front that is characterized by high EC and high leachate chloride, sodium and inorganic carbon contents, which, in this case, are mainly attributed to calcite because L1 is the landfill with the highest calcite content (Table 3).

6. Conclusions

An approach to comparing the performance of the clay substrata of three old landfills was proposed through the analysis of pollution profiles, the calculation of attenuation depths and attenuation capacities (normalized by the parameter A_c) and the application of a principal component analysis (PCA). The studied features in the substrata indicate that small differences in the qualities of the clay mineral layer can influence the effectiveness of the natural liner, i.e., higher or lower A_c . Under similar sheet-silicate contents, the SSA (specific surface area) can vary considerably depending on the nature of the clay minerals. The presence of smectite, generally <15%, provides better protection for the environment by contributing SSA- and CEC-retention properties. This mineral can presumably have an added value for contaminant controlling because it acts as a “sensor” for monitoring cation pollution.

The presented data indicate that natural substrata with more than 45% sheet silicates of the illite–smectite type constitute an effective barrier to the migration of leachate contaminants. CEC, SSA and the buffering capacity of the clay substratum (pH 8–9) have been identified by the PCA analysis as relevant parameters to be considered in the characterization of an optimal geological barrier.

The average results from the different substrata showed that the EC diminished by 96% in 0.7 m, the WSOC decreased by 97% in 0.4 m, the soluble ion concentration (characteristic of the leachate) was reduced by 97% in 0.7 m and the exchangeable cation was reduced by 95% in 1 m. Taking into account these values and the average K of the three sites ($1.4 \cdot 10^{-9}$ m/s), the depth and the K of the natural liner established by Directive 1999/31/EC (1999) (≥ 1 m and $\leq 1 \times 10^{-9}$ m/s) associated with adequate leachate collection and artificial sealing are adequate for the pollution control of major soluble species in the leachates.

Additionally, the data from the present study (Appendix A) can be used as a database to verify numerical modeling exercises developed to represent and reproduce leachate-component transport through underlying soils in uncontrolled landfills (Chen et al., 2005; Rowe et al., 1995).

Acknowledgements

This work was supported by the Spanish Environmental Ministry (MMA: I+D+i A113/2007/3_02.6) in cooperation with Geotecnia y Cimientos S.A. (GEOCISA) and the Centro de Experimentación de Obras Públicas (CEDEX).

Appendices A and B. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.wasman.2011.11.008.

References

- UNE 22-161-92. Standard method for mineralogical quantification of clay samples containing sepiolite. 1992.
- UNE 22-164-94. Standard method for BET specific surface determination in sepiolite-based materials. 1994.
- 1999/31/EC, O.J.L., 1999. Council Directive of 26 April 1999 on the landfill of waste, European Union legislation.
- 2003/33/EC, O.J.L., 2002. 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 on the landfill of waste, European Union legislation.
- 2008/1/EC, O.J.L., 2008. Council Directive of 15 January 2008 concerning integrated pollution prevention and control, European Union legislation.
- 2008/98/EC, O.J.L., 2008. Council Directive of 19 November 2008 on waste and repealing certain directives, European Union legislation.
- Allen, A., 2001. Containment landfills: the myth of sustainability. *Engineering Geology* 60, 3–19.
- Baccini, P., Henseler, G., Figi, R., Belevi, H., 1987. Water and element balances of municipal solid-waste landfills. *Waste management & research* 5, 483–499.
- Banar, M., Ozkan, A., Kurkcuoglu, M., 2006. Characterization of the leachate in an urban landfill by physicochemical analysis and Solid Phase Microextraction-GC/MS. *Environmental Monitoring and Assessment* 121, 439–459.
- Barahona, E., 1974. Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas. Granada University PhD, Spain.
- Barton, J.R., Poll, A.J., Webb, M., Whalley, L., 1985. Waste Sorting and RDF Productions in Europe. Applied Science Publishers.
- Bellir, K., Bencheikh-Lehocine, M., Meniai, A.H., Gherbi, N., 2005. Study of the retention of heavy metals by natural material used as liners in landfills. *Desalination* 185, 111–119.
- Bergaya, F., Lagaly, G., Vayer, M., 2006. Cation and Anion exchange. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly G. (Eds.), *Handbook of Clay Science. Developments of Clay Science*, vol. 1, 979–1001.
- Bilitewski, B., Härdtle, G., Marek, K., Fischer, K.J., 1997. *Waste Management*. Springer.
- Brun, A., Engesgaard, P., Christensen, T.H., Rosbjerg, D., 2002. Modelling of transport and biogeochemical processes in pollution plumes: Vejen landfill, Denmark. *Journal of Hydrology* 256, 228–247.
- Cattell, R.B., Jaspers, J., 1967. A general plasmode (no. 30-10-5-2) for factor analytic exercises and research. *Multiple Behaviour Research Monographs* 67, 1–212.
- Cecen, F., Cakiroglu, D., 2001. Impact of landfill leachate on the co-treatment of domestic wastewater. *Biotechnology Letters* 23, 821–826.
- Chen, Y.G., Zhang, K.N., Huang, C.B., 2005. Analysis on contaminants transport process through clay-solidified grouting curtain in MSW landfills. *Journal Of Central South University Of Technology* 12, 168–172.
- Chian, E., DeWalle, F.B., 1976. Sanitary landfill leachates and their treatment. *Journal of the Environmental Engineering Division-Asce* 102, 411–431.
- Chofqi, A., Younsi, A., Lhadi, E.K., Mania, J., Mudry, J., Veron, A., 2004. Environmental impact of an urban landfill on a coastal aquifer (El Jadida, Morocco). *Journal of African Earth Sciences* 39, 509–516.
- Christensen, T.H., Kjeldsen, 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 and Technology* 24, 119–202.
- Christensen, T.H., Kjeldsen, P., Bjerg, P.L., Jensen, D.L., Christensen, J.B., Baun, A., Albrechtsen, H.J., Heron, C., 2001. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry* 16, 659–718.
- Depountis, N., Koukikis, G., Sabatakakis, N., 2009. Environmental problems associated with the development and operation of a lined and unlined landfill site: a case study demonstrating two landfill sites in Patra, Greece. *Environmental Geology* 56, 1251–1258.
- Dogan, A.U., Dogan, M., Onal, M., Sarikaya, Y., Aburub, A., Wurster, D.E., 2006. Baseline studies of The Clay Minerals Society source clays: Specific surface area by the Brunauer Emmett Teller (BET) method. *Clays and Clay Minerals* 54, 62–66.
- Dohrmann, R., 2006. Cation exchange capacity methodology III: Correct exchangeable calcium determination of calcareous clays using a new silver-thiourea method. *Applied Clay Science* 34, 47–57.
- Dohrmann, R., Kaufhold, S., 2009. Three new, quick CEC methods for determining the amounts of exchangeable calcium cations in calcareous clays. *Clays and Clay Minerals* 57, 338–352.
- Ehrig, H.J., 1988. Water and element balances of Landfills. In: Baccini, P. (Ed.), *The landfill*. Springer, Verlag, Berlin, Germany, p. 83.

- El-Fadel, M., Bou-Zeid, E., Chahine, W., Alayli, B., 2002. Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content. *Waste Management* 22, 269–282.
- Frascardi, D., Bronzini, F., Giordano, G., Tedioli, G., Nocentini, A., 2004. Long-term characterization, lagoon treatment and migration potential of landfill leachate: a case study in an active Italian landfill. *Chemosphere* 54, 335–343.
- GEOCISA and UAM, 2010. ANEJOS DEL INFORME DE ACTIVIDADES DE ANUALIDAD 2007: Resultados de Ensayos geotécnicos y químicos (CEDEX). In: Informe final del proyecto: "La difusión de contaminantes en las barreras de vertederos urbanos y su evolución en el tiempo". Proyecto I+D+i - A 113/2007/03–02.6. Ministerio de Medioambiente, Rural y Marino, Gobierno de España. p. 114.
- Hang, P.T., Brindley, G.W., 1970. Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (Clay-organic studies XVIII). *Clays and Clay Minerals* 18, 203–212.
- Hermanns Stengele, R., Plötze, M., 2000. Suitability of minerals for controlled landfill and containment. In: Vaughan, D.J., Wogelius, R. (Eds.). *Environmental Mineralogy*, EMU Notes in mineralogy, pp. 291–331.
- Islam, J., Singhal, N., O'Sullivan, M., 2001. Modeling biogeochemical processes in leachate-contaminated soils: a review. *Transport in Porous Media* 43, 407–440.
- Johnson, R.L., Cherry, J.A., Pankow, J.F., 1989. Diffusive contaminant transport in natural clay – A field example and implications for clay-lined waste-disposal sites. *Environmental Science & Technology* 23, 340–349.
- Jorstad, L.B., Jankowski, J., Acworth, R.I., 2004. Analysis of the distribution of inorganic constituents in a landfill leachate-contaminated aquifer – Astrolabe Park, Sydney, Australia. *Environmental Geology* 46, 263–272.
- Joseph, J.B., Cressey, G., Styles, J.R., Yuen, S.T.S., Cuadros, J., 2003. Observations of the impacts of some landfill leachates with clays. *Environmental Technology* 24, 419–428.
- Kjeldsen, P., Bjerg, P.L., Ruggie, K., Christensen, T.H., Pedersen, J.K., 1998. Characterization of an old municipal landfill (Grindsted, Denmark) as a groundwater pollution source. landfill hydrology and leachate migration. *Waste Management & Research* 16, 14–22.
- Kjeldsen, P., Barlaz, M.A., Rooker, A.P., Baun, A., Ledin, A., Christensen, T.H., 2002. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 32, 297–336.
- Kulikowska, D., Klimiuk, E., 2008. The effect of landfill age on municipal leachate composition. *Bioresource Technology* 99, 5981–5985.
- Lake, C.B., Rowe, R.K., 2005. The 14-year Performance of a Compacted Clay Liner used as Part of a Composite Liner System for a Leachate Lagoon. *Geotechnical and Geological Engineering* 23, 657–678.
- Lee, J.Y., Cheon, J.Y., Kwon, H.P., Yoon, H.S., Lee, S.S., Kim, J.H., Park, J.K., Kim, C.G., 2006. Attenuation of landfill leachate at two uncontrolled landfills. *Environmental Geology* 51, 581–593.
- García, Lobo, de Cortazar, A., Tejero Monzon, I., 2007. MODUELO 2: a new version of an integrated simulation model for municipal solid waste landfills. *Environmental Modelling & Software* 22, 59–72.
- Lyngkilde, J., Christensen, T.H., 1992a. Fate of organic contaminants in the redox zones of a landfill leachate pollution plume (Vejen, Denmark). *Journal of Contaminant Hydrology* 10, 291–307.
- Lyngkilde, J., Christensen, T.H., 1992b. Redox zones of a landfill leachate pollution plume (Vejen, Denmark). *Journal of contaminant hydrology* 10, 273–289.
- Marttinen, S.K., Kettunen, R.H., Rintala, J.A., 2003. Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates. *Science of the Total Environment* 301, 1–12.
- Marzougui, A., Ben Mammou, A., 2006. Impacts of the dumping site on the environment: Case of the Henchir El Yahoudia Site, Tunis, Tunisia. *Comptes Rendus Geoscience* 338, 1176–1183.
- Meju, M.A., 2000. Geoelectrical investigation of old/abandoned, covered landfill sites in urban areas: model development with a genetic diagnosis approach. *Journal of Applied Geophysics* 44, 115–150.
- Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, 1994. *Métodos Oficiales de Análisis*, Madrid.
- Mohammadzadeh, H., Clark, I., Marschner, M., St-Jean, G., 2005. Compound specific isotopic analysis (CSIA) of landfill leachate DOC components. *Chemical Geology* 218, 3–13.
- Moore, D.M., Reynolds, R.C., Jr., 1997. *X - Ray Diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford University Press.
- Mor, S., Ravindra, K., Dahiya, R.P., Chandra, A., 2006. Leachate characterization and assessment of groundwater pollution near municipal solid waste landfill site. *Environmental Monitoring and Assessment* 118, 435–456.
- Morillas, P., Castello, R., Vizcayno, C., 2009. Laboratory alteration of gypsiferous materials below a landfill. *Waste Management* 29, 1359–1369.
- Mostbauer, P., 2003. Criteria selection for landfills: do we need a limitation on inorganic total content. *Waste Management* 23, 547–554.
- Munro, I.R.P., MacQuarrie, K.T.B., Valsangkar, A.J., Kan, K.T., 1997. Migration of landfill leachate into a shallow clayey till in southern New Brunswick: a field and modelling investigation. *Canadian Geotechnical Journal* 34, 204–219.
- Nanny, M.A., Ratasuk, N., 2002. Characterization and comparison of hydrophobic neutral and hydrophobic acid dissolved organic carbon isolated from three municipal landfill leachates. *Water Research* 36, 1572–1584.
- Owen, J.A., Manning, D.A.C., 1997. Silica in landfill leachates: implications for clay mineral stabilities. *Applied Geochemistry* 12, 267–280.
- Primo, V., 2001. DRXWIN® vs 2.2.56, A Graphical and analytical tool for powder XRD Patterns.
- Quigley, R.M., Fernandez, F., Yanful, E.K., Helgason, T., Margaritis, A., Whitby, J.L., 1987. Hydraulic conductivity of contaminated natural clay directly below a domestic landfill. *Canadian Geotechnical Journal* 24, 377–383.
- Renou, S., Givaudan, J.G., Poulain, S., Dirassouyan, F., Moulin, P., 2008. Landfill leachate treatment: review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials* 150, 468–493.
- Rhoades, J.D., 1982. Cation exchange capacity. *Methods of Soil analysis*, American Society of Agronomy, Madison.
- Rowe, R.K., Quigley, R.M., Booker John, R., 1995. *Clayey Barrier Systems for Waste Disposal Facilities*. Spon Press, Abingdon, Oxon.
- Salem, Z., Hamouri, K., Djemaa, R., Allia, K., 2008. Evaluation of landfill leachate pollution and treatment. *Desalination* 220, 108–114.
- Sanchez-Chardi, A., Nadal, J., 2007. Bioaccumulation of metals and effects of landfill pollution in small mammals. Part I. The greater white-toothed shrew, *Crocodyrus russula*. *Chemosphere* 68, 703–711.
- Schultz, L.G., 1964. Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. U.S. Geological Survey professional paper 391-c, 1–31.
- Shouliang, H., Beidou, X., Haichan, Y., H, L., Shilei, F., Hongliang, L., 2008. Characteristics of dissolved organic matter (DOM) in leachate with different landfill ages. *Journal of Environmental Sciences-China* 20, 492–498.
- Spagni, A., Lavagnolo, M.C., Scarpa, C., Vendrame, P., Rizzo, A., Luccarini, L., 2007. Nitrogen removal optimization in a sequencing batch reactor treating sanitary landfill leachate. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 42, 757–765.
- Srodon, J., Drits, V.A., McCarty, D.K., Hsieh, J.C.C., Eberl, D., 2001. Quantitative x-ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations. *Clays and Clay Minerals* 49, 514–528.
- Statom, R.A., Thyne, G.D., McCray, J.E., 2004. Temporal changes in leachate chemistry of a municipal solid waste landfill cell in Florida, USA. *Environmental Geology* 45, 982–991.
- Straub, W.A., Lynch, D.R., 1982. Models of landfill leaching – moisture flow and inorganic strength. *Journal of the Environmental Engineering Division-Asce* 108, 231–250.
- NA, S.W.A., 1997. Leachate generation, collection and treatment at municipal solid waste disposal facilities. Publication No. GR-D 0535 Solid waste association of North America. Silver Spring, Maryland.
- Swati, M., Rema, T., Joseph, K., 2008. Hazardous organic compounds in urban municipal solid waste from a developing country. *Journal of Hazardous Materials* 160, 213–219.
- Tatsi, A.A., Zouboulis, A.I., 2002. A field investigation of the quantity and quality of leachate from a municipal solid waste landfill in a Mediterranean climate (Thessaloniki, Greece). *Advances in Environmental Research* 6, 207–219.
- Taylor, R., Allen, A., 2006. Waste disposal and landfill: information needs. In: Schmolli, O., Howard, G., Chilton, J., Chorus, I. (Eds.), *Protecting Groundwater for Health: Managing the Quality of Drinking-water Sources*, London.
- Techer, I., Lancelot, J., Clauer, N., Liotard, J.M., Advocat, T., 2001. Alteration of a basaltic glass in an argillaceous medium: The Salagou dike of the Lodeve Permian Basin (France). Analogy with an underground nuclear waste repository. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 65, 1071–1086.
- Tejero, I., Szanto, M., Fantelli, M., Diaz, R., 1991. Caracterización y tratabilidad de los lixiviados de vertederos de residuos sólidos urbanos: caso del vertedero de Meruelo. *Retema: revista técnica del medio ambiente* 25, 111–118.
- Thomas, G.W., 1982. Exchangeable cations. In: *Methods of Soil Analysis*, second ed. American Society of Agronomy, Madison.
- Thornton, S.F., Lerner, D.N., Tellam, J.H., 2001. Attenuation of landfill leachate by clay liner materials in laboratory columns: 2. Behaviour of inorganic contaminants. *Waste Management & Research* 19, 70–88.
- Yanful, E.K., Quigley, R.M., Nesbitt, H.W., 1988. Heavy metal migration at a landfill site, Sarnia, Ontario, Canada—2: metal partitioning and geotechnical implications. *Applied Geochemistry* 3, 623–629.
- Vadillo, I., Carrasco, F., Andreo, B., de Torres, A.G., Bosch, C., 1999. Chemical composition of landfill leachate in a karst area with a Mediterranean climate (Marbella, southern Spain). *Environmental Geology* 37, 326–332.
- van Breukelen, B.M., Griffioen, J., Roling, W.F.M., van Verseveld, H.W., 2004. Reactive transport modelling of biogeochemical processes and carbon isotope geochemistry inside a landfill leachate plume. *Journal of Contaminant Hydrology* 70, 249–269.
- Xie, H.J., Chen, Y.M., Zhan, L.T., Chen, R.P., Tang, X.W., Chen, R.H., Ke, H., 2009. Investigation of migration of pollutant at the base of Suzhou Qizishan landfill without a liner system. *Journal of Zhejiang University-Science A* 10, 439–449.
- Zairi, M., Ferchichi, M., Ismail, A., Jenayah, M., Hammami, H., 2004. Rehabilitation of El Yahoudia dumping site, Tunisia. *Waste Management* 24, 1023–1034.