

DETERMINACION DE FLUJO DE CO₂ EN FUENTES ANTRÓPICAS: SITIO DE DISPOSICIÓN FINAL MUNICIPAL, GUALEGUAYCHÚ, ENTRE RÍOS

Romina SANCI, Héctor A. OSTERA y Héctor O. PANARELLO

Instituto de Geocronología y Geología Isotópica (INGEIS-UBA-CONICET), Buenos Aires. Emails: romina@ingeis.uba.ar; ostera@ingeis.uba.ar; hector@ingeis.uba.ar

RESUMEN

Las mediciones directas de emisiones superficiales CO₂ (flujos de CO₂) representan una efectiva herramienta para estimar el aporte de gases efecto invernadero a la atmósfera desde fuentes individuales. En este trabajo, se presentan los primeros resultados de flujos de CO₂ provenientes del sitio de disposición final municipal de residuos sólidos urbanos de Gualaguaychú, Entre Ríos. Para ello, se utilizó el método de cámaras cerradas las cuales fueron calibradas en laboratorio previo a realizar las mediciones de campo. Se realizaron tres relevamientos a distinta escala de muestreo (25, 50 y 100 m). El rango de flujos de CO₂ determinado para este sitio fue de 5 a 331 g/m² día. El análisis estadístico de los datos permitió determinar tres poblaciones que se corresponden con valores de fondo vinculados a la respiración de los suelos y valores anómalos provenientes de la biodegradación de residuos. Se calculó el CO₂ liberado a la atmósfera para cada subpoblación. Las concentraciones de CO₂, CH₄, O₂ y N₂ tomados con sonda, el tiempo y la profundidad de emplazamiento de los residuos, la falta de compactación de los materiales y las características meteorológicas de lugar, indicarían que el sitio ha pasado por todas las fases principales de biodegradación de residuos. El sitio se encontraría en un estadio final. El δ¹³C del CO₂ (-34,2‰ y -17,6‰) como el carbono inorgánico disuelto (CID) total y el δ¹³C del agua subterránea (-12‰ a -0,6‰) demuestran que los procesos operantes actuales oscilan entre fases iniciales de oxidación aeróbica y anaeróbica.

Palabras clave: *Flujos de CO₂, δ¹³C, Sitio de disposición final*

ABSTRACT: *Measurement CO₂ fluxes from antropic source: Municipal final disposition site, Gualaguaychú, Entre Ríos.* Direct measurement of surface CO₂ emissions (CO₂ fluxes) represents an effective tool to estimate the contribution of greenhouse gases to atmosphere from individual sources. In this work, the authors report the first results of surface CO₂ fluxes from a waste municipal final disposition site in Gualaguaychú, Entre Ríos. It was applied the accumulation chamber method which was calibrated in laboratory before the land measurements. Three surveys at different scale sample were carried out (25, 50 y 100 m). Soil CO₂ fluxes range from 5 to 331 g/m² day. Using statistical analysis three different populations were distinguished (background soil gases and anomalous values) and the total gas emissions from the site was calculated. The soil CO₂, CH₄, O₂ and N₂ concentrations, the time and depth emplacement of waste, the materials no compacted and meteorological conditions, suggest that the site had passed all waste biodegradation phases. Actually, it could be at final stage. The δ¹³C of soil CO₂ (-34,2‰ y -17,6‰) as the dissolved inorganic carbon (DIC) and the δ¹³C of DIC (-12‰ a -0,6‰) of groundwater samples show that actual process oscillate between aerobic and anaerobic oxidation phases.

Keywords: *CO₂ fluxes, δ¹³C, waste final disposition site.*

INTRODUCCIÓN

El aumento en la concentración de dióxido de carbono (CO₂) y con ello la de los gases efecto invernadero, provenientes de fuentes emisoras tanto naturales como antrópicas, exige el desarrollo de técnicas cuantitativas que permitan estimar el aporte anómalo de CO₂ al balance global de carbono. En particular, para las emisiones superficiales de CO₂ (flujo de CO₂)

se desarrollaron diferentes técnicas de mediciones, descritas y comparadas por Norman *et al.* (2007), denominadas cámaras de dinámicas cerradas, cámaras estáticas cerradas y cámaras dinámicas abiertas. Los rellenos sanitarios son una de las fuentes generadoras de estos gases junto con metano y otros gases traza tales como compuestos orgánicos volátiles, sulfuro de hidrógeno, monóxido de carbono y amoníaco, producto de los procesos

químicos, biológicos y físicos actuantes sobre los residuos sólidos domiciliarios dispuestos (Cooper *et al.* 1992).

La descomposición de los residuos sólidos domiciliarios depositados en los rellenos sanitarios debido a procesos físico-químicos, químicos (hidrólisis, hidratación, carbonación, oxidación) y degradación biológica causan la disolución o deterioro de los materiales, la generación de gases y producción de lixiviado (Meju 2000). En par-

ticular este trabajo está orientado al estudio de la producción de gases.

Con el objeto de estimar flujos absolutos de CO₂ liberados a la atmósfera, se desarrolló, previo a los relevamientos, un método de medición que permitió calibrar la cámara utilizada en el sitio de disposición final municipal de Gualeguaychú, Entre Ríos. Para ello se creó en laboratorio un banco de prueba que permitió simular los procesos difusivos de CO₂ a través de distintos medios porosos y controlar emisiones teóricas versus mediciones experimentales, lo que permitió determinar los factores de corrección a aplicar sobre las tasas de emisión tomadas en el campo. Los resultados obtenidos para las condiciones experimentales fijadas demostraron una desviación mejor que el 10% (Sanci *et al.* 2008).

En forma complementaria, se determinó la concentración de gases de la cobertura del relleno (CO₂, CH₄, O₂ y N₂) mediante sonda y análisis de cromatografía gaseosa a los efectos de evaluar la evolución del mismo. En efecto, los procesos que producen gases en los rellenos sanitarios están asociados con la fracción biodegradable de los residuos y están divididos en cuatro fases: aeróbica, anaeróbica-no metanogénica, aeróbica-metanogénica y anaeróbica, caracterizadas por las concentraciones de CO₂, CH₄, N₂ y O₂ principalmente (Farquhar 1989, Cooper *et al.* 1992, ATSDR 2001). A su vez, con el objeto de analizar el origen de estos gases se realizaron análisis isotópicos de δ¹³C del CO₂ extraído.

Asimismo, se evaluaron los valores del flujo de CO₂ de estaciones similares muestreadas en distintas épocas del año, con el objeto de identificar variaciones estacionales. Taylor y Ramsey (2006) proponen distintas estrategias de muestreo, relacionadas con la disposición de información previa y confiable del sitio de estudio (muestreos dirigidos, no dirigidos, en etapas y de densidad variable) y con los objetivos fijados para la investigación (investigación exploratoria y/o principal). En este caso, al carecer de información generada previamente de emisiones superficiales de

CO₂, se planteó para la zona de estudio un muestreo no dirigido consistente en una grilla regular con un espaciamiento de 100 m con fines exploratorios y 50 m y 25m para la investigación principal. Si bien el número de estaciones de muestreo están determinadas según la superficie del terreno a evaluar (Kienbush 1986), el tratamiento estadístico de los datos permitió evaluar la importancia de la distancia de muestreo en la detección de zonas con anomalías.

A su vez, se extrajeron muestras de cinco freáticos ubicados desde aguas arriba hasta aguas abajo del sitio municipal con el objetivo de contar con información adicional que permitiera evaluar el contenido de carbono inorgánico disuelto (CID) y su composición isotópica (¹³C/¹²C) a medida que el agua fluía a través del sitio.

El estudio de esta área forma parte de una investigación mayor que comprende zonas volcánicas activas, cuyos resultados analizados en conjunto permitirán desarrollar un proceso de cuantificación de flujos de CO₂ en fuentes antropogénicas y naturales e identificar y ponderar los factores que controlan la emisión.

Este estudio se enmarca en un proyecto multidisciplinario donde se vienen realizando investigaciones geofísicas, hidroquímicas e isotópicas desde el año 2003 dentro del predio: Orgeira *et al.* (2004), Panarello *et al.* (2005), Pomposiello *et al.* (2005 a, b) Pomposiello *et al.* (2008), Prezzi *et al.* (2005) y Valencio *et al.* (2003).

UBICACIÓN Y CARACTERÍSTICAS GENERALES

El sitio municipal en estudio está localizado al sur de la ciudad de Gualeguaychú, provincia de Entre Ríos, en cercanías de la confluencia del arroyo El Cura y el río Gualeguaychú (Fig. 1). La pendiente regional, de muy bajo gradiente, es aproximadamente N-NE, hacia el Arroyo El Cura y el río citado, siendo este arroyo el colector natural de la escorrentía superficial del área (Pomposiello *et al.* 2008). Según los datos obtenidos para el período de 1969-2005 de

la Estación Aero Gualeguaychú del Servicio Meteorológico Nacional (SMN), la cuenca de este río tiene un clima de tipo subhúmedo-húmedo con precipitaciones que alcanzan una media anual de 1.077 mm (Boujon *et al.* 2006). Las estaciones más lluviosas son otoño y verano, y con menores precipitaciones en invierno y primavera. Para este mismo período, la temperatura media anual es de 17,6° C y la temperatura máxima media mensual es de 28,1° C para el mes de enero y la mínima media mensual de 7,9° C en junio.

El predio donde se encuentra este sitio, se utilizó inicialmente como lugar de extracción de minerales, lo que permitió utilizar esta depresión para la acumulación de residuos sólidos domiciliarios en distintos lugares. En particular, el sitio municipal en estudio se trató de un vertedero a cielo abierto en donde los residuos sólidos fueron cubiertos por el material extraído con retroexcavadora para depositarlos. Este material presenta características texturales franco limosas y una porosidad total del 61% determinada por el método gravimétrico y del 54% por el método geoelectrico (Pomposiello *et al.* 2008). Los residuos no fueron reciclados previos al enterramiento y se encuentran a una profundidad que no supera los 2 m (Orgeira *et al.* 2004).

Al recorrer el área pudo observarse que el material con el que se cubrieron los residuos no fue compactado, ni dispuesto de forma tal que la cubierta superior los cubra totalmente. En la actualidad, en lo que hace a las prácticas de cobertura final, se utiliza ampliamente la compactación dinámica, es decir, compactar la basura para minimizar su volumen y cubrirla con una fina capa de materiales arcillosos al finalizar las operaciones del día, para que el viento no disperse el material; en la cobertura final se dispone de una capa de arcillas que oscila entre 0,3 a 1 m de espesor, sobre la que se desarrolla suelo (Meju 2000). Una cobertura eficiente provee los siguientes beneficios: encapsula la basura, reduce la formación de lixiviado, mejora la eficiencia en la colección de gases, controla los olores, reduce

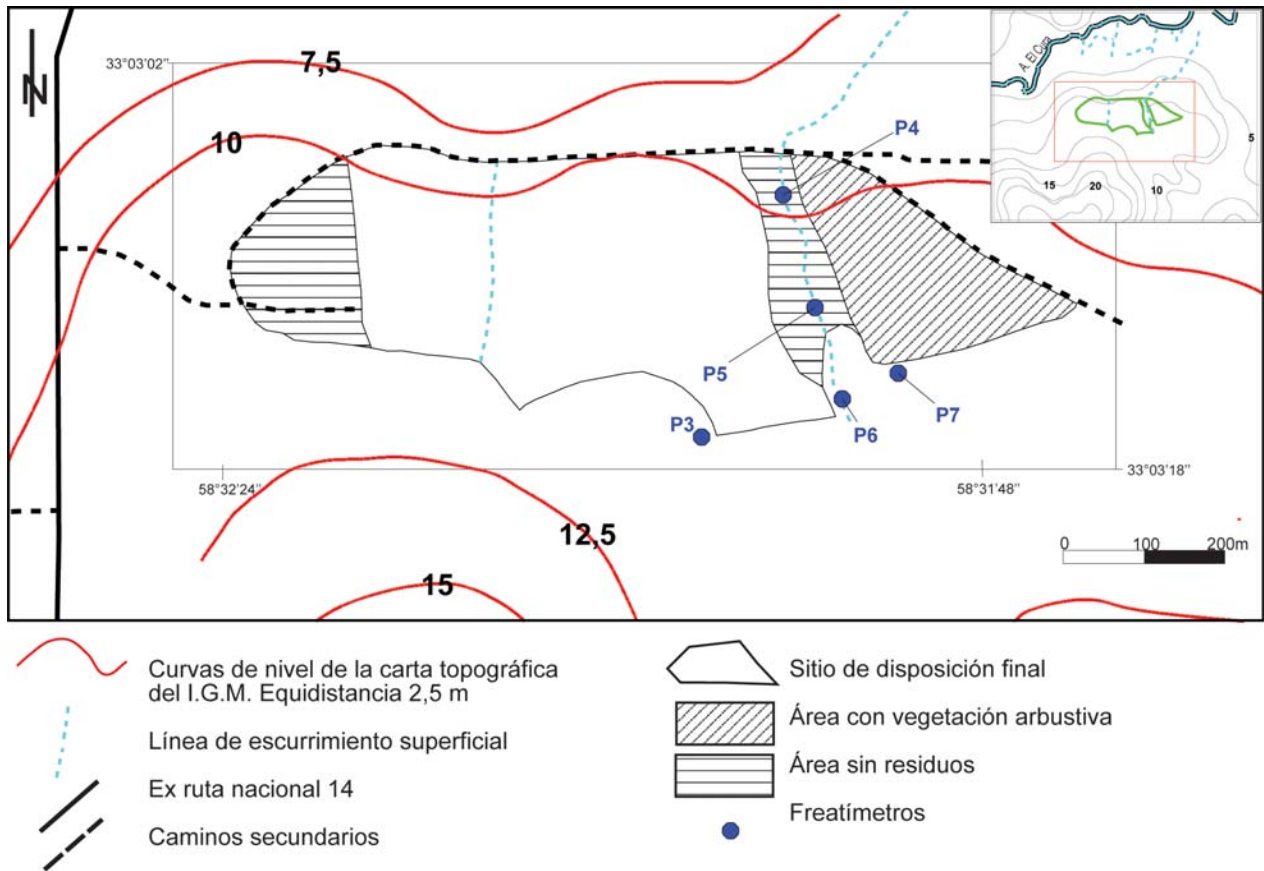


Figura 1: Mapa de ubicación del sitio municipal.

el ingreso de aire y reduce las emisiones superficiales (SEPA 2002). El área de trabajo está ubicada entre las cotas 7,5 m y 12,5 m según datos de la carta topográfica del Instituto Geográfico Militar a escala 1:50.000 (Fig. 1). El sitio municipal está dividido en tres partes por dos cursos de agua de dirección norte-sur aproximadamente: entre el sector central y la parte oeste el curso de agua es permanente mientras que entre la parte central y el sector oriental (cubierto completamente por vegetación de tipo arbustiva) el curso de agua es intermitente y atraviesa una zona sin residuos donde se encuentran alineados la mayoría de los frea tímetros construidos en el área.

MARCO GEOLÓGICO

Desde el punto de vista regional esta zona forma parte de la Llanura Chaco Pampeana (Russo *et al.* 1979). Las unidades involucradas en la zona de trabajo correspon-

den a las unidades geológicas Formación Salto Chico, Grupo Punta Gorda y Formación La Picada y se describen de acuerdo a Iriondo (1980) y Fili (2001). *Formación Salto Chico* (Rimoldi 1962) del Plioceno - Pleistoceno inferior: Está compuesta por arenas gruesas y finas de color amarillo y rojo, también es frecuente la gravilla y la grava, con intercalaciones de arcillas de color verde y estratos irregulares de rodados finos y gruesos. Tiene un espesor máximo de 60 m y se encuentra entre los 3,5 y 120 m de profundidad. Grupo Punta Gorda (Iriondo 1980) del Pleistoceno medio a superior: Comprende a las Formaciones Alvear y Hernandarias. En general para el este de la provincia de Entre Ríos se define la Formación Hernandarias (Reig 1956) que corresponde a una cubierta sedimentaria de tipo pampeano depositada en ambientes palustres y eólicos. La parte superior está constituida por limos, limos arenosos y arcillas castañas, pardas y rojizas con presencia de

abundantes concreciones de carbonato de calcio. La parte inferior es más arcillosa con presencia de yeso en forma de cristales hojosos aislados y de color gris verdoso. Por otro lado, en las cercanías del área de estudio Guida y González (1984) encontraron evidencias geomorfológicas y estratigráficas de expansiones estuáricas vinculadas a niveles marinos relativamente elevados durante el Pleistoceno superior que están incluidas en esta formación. El espesor de la Formación Hernandarias varía entre 20 m y 40 m. Esta unidad constituye el sustrato del relleno sanitario y se encuentra entre 5 y 30 m de profundidad. *Formación La Picada* (Iriondo 1980) del Holoceno: Corresponde a los depósitos sedimentarios que forman el relleno aluvial de los ríos y arroyos de la región. Forma una terraza baja y bien desarrollada. Su composición varía de un valle a otro, dependiendo de la naturaleza de las cuencas respectivas (litología y pendientes locales). Su granulometría es en gene-

ral arenosa en la sección inferior y en la superior está constituida por limo de color castaño y arcilla negra. Su espesor varía entre 1 a 3,5 metros.

MATERIALES Y MÉTODOS

Emisiones superficiales

Para la investigación principal se utilizó el método dinámico de cámaras cerradas. Su desarrollo en laboratorio permitió calibrar la cámara para un rango variable de emisiones previo a los relevamientos. El método consiste en acumular el CO₂ emitido desde el suelo en una cámara de base abierta de 0,26 m de alto y 0,30 m de diámetro con una superficie de 0,070 m² y un volumen de 0,018 m³. Dicha base se encuentra sellada al momento del inicio de las mediciones y los gases acumulados son mezclados y enviados a un analizador de gas por infrarrojo (IRGA) para su registro a intervalos regulares y son reingresados a la cámara después de cada medición. La incertidumbre analítica de este instrumento es del 1%. Para el cálculo del flujo (F) se utiliza la variación de la concentración de CO₂ (dC) en el tiempo (dt) y los parámetros de volumen (V) y área (A) de la cámara según la siguiente ecuación: $F \sim (V/A) (dC/dt)$ (1)

En la campaña exploratoria, con el fin de detectar posibles emisiones superficiales de CO₂ y metano, se aplicó el método de las cámaras estáticas cerradas (calibrado en laboratorio previo a las mediciones de campo), el cual consiste también en acumular el CO₂ emitido desde el suelo con la misma cámara, sellada en la base, pero donde los gases son mezclados a través de la bomba y extraídos con una jeringa a intervalos regulares de tiempo. Se almacenan temporariamente en bolsas de tedarlar y posteriormente se analizan con cromatografía gaseosa (GC-TDC).

Estrategia de muestreo

Con el fin de medir los flujos de CO₂ en la zona de estudio, se planteó un muestreo no dirigido sobre una grilla regular con distinto espaciamiento entre las estaciones. En el primer relevamiento, reali-

zado en marzo de 2007, se muestrearon 14 estaciones espaciadas regularmente cada 100 m. En el segundo y tercero, realizados en julio y octubre de 2007, se muestrearon 50 y 107 estaciones con un espaciamiento de 50 m y 25 m, respectivamente. El aumento en la densidad de muestreo se efectuó respetando la ubicación original de las estaciones de la primera campaña. Se tomaron valores de fondo aledaños al sitio municipal - en particular aguas arriba-, a los efectos de cuantificar el aporte de flujo de CO₂ producto de la respiración de suelos a los valores obtenidos.

Gases de cobertura, isótopos estables y carbono inorgánico total

Para medir los gases de la cobertura se utilizó una sonda emplazada a 20 cm de profundidad acoplada a un sistema de bomba portátil que permitió el almacenamiento temporario de gases en bolsas de tedarlar para su posterior análisis en laboratorio. Esta técnica ha sido utilizada por Ostera *et al.* (2006), y a su vez modificada para su utilización en análisis isotópicos (Valencio *et al.* 2003). Posteriormente, se determinaron en laboratorio las concentraciones de CO₂, CH₄, N₂ y O₂ mediante cromatografía gaseosa.

El CO₂ extraído con sonda se precipitó en el campo como BaCO₃ usando BaCl₂ en medio alcalino. La medición de la relación isotópica ¹³C/¹²C se realizó por espectrometría de masas a partir del CO₂ liberado por ataque con ácido fosfórico sobre el BaCO₃ y purificado criogénicamente (Panarello *et al.* 1982). El cálculo para la muestra (m) se efectuó según la ecuación detallada a continuación (Coplen 1994), utilizando como relación isotópica estándar (std) el V-PDB (*Vienna Pee Dee belemnite*).

$$\delta_m = [(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_m - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{std}}] / (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{std}} \quad (2)$$

Los gases tomados con sonda y los valores de $\delta^{13}\text{C}$ del CO₂ extraído, se midieron en 28 estaciones espaciadas regularmente cada 50 m. en la campaña de julio de 2007. Estos puntos de muestreo coinciden geográficamente con las estaciones donde

se midieron flujos de CO₂.

El agua subterránea fue tomada con botellas lastradas atadas a una cuerda y fue almacenada en envases plásticos de 1000 mL, refrigerados hasta su análisis. En el laboratorio agroambiental de INGEIS se determinaron HCO₃⁻ y CO₃²⁻ por titulación con H₂SO₄. El pH y temperatura se midieron en el campo. La relación isotópica ¹³C/¹²C se determinó según lo descrito anteriormente a partir del CID precipitado como BaCO₃ en laboratorio.

Tratamiento estadístico de los datos

Los valores de flujo de CO₂ fueron representados gráficamente como histogramas. Estos datos fueron log-transformados (ln) y plotados en curvas de probabilidad acumulada. En las investigaciones geoquímicas es frecuente observar cuando se analiza un proceso determinado que la distribución de los valores experimentales obtenidos se adapta a la ley lognormal, caracterizada por una asimetría positiva (Merodio 1985). En este sentido, este tipo de distribuciones han sido informadas por otros investigadores para flujos de CO₂ en rellenos sanitarios (Cardellini *et al.* 2003), indicando a su vez, que cambios en la pendiente de la curva de probabilidad acumulada reflejan subpoblaciones dentro del conjunto de datos.

La variabilidad espacial de los flujos de CO₂ fue estimada utilizando geoestadística. En particular, el grado de dependencia espacial entre las estaciones se evaluó utilizando variogramas, en los cuales la semivarianza $\gamma(h)$ fue plotada versus distintas distancias de separación (h) entre puntos de muestreo y en donde los datos se ajustaron a un modelo (Kitanidis 1997). El modelo lineal obtenido para los datos fue realizado con el programa VARIOWIN (Eddy y Paninatier 1996). La interpolación espacial de los valores de ln-flujos de CO₂ (mapa de contornos) se realizó mediante kriging pero utilizando los parámetros del modelo obtenido a partir del variograma experimental de los datos. El kriging es óptimo cuando se tiene una distribución normal, sin embargo, su optimalidad puede ser afectada si

se aplica a distribuciones muy sesgadas, motivo por el cual, es conveniente realizar una transformación de los datos (Samper Calvete y Ramirez 1996).

La media aritmética de cada una de las subpoblaciones se obtuvo aplicando el antilogaritmo a la media obtenida para una distribución lognormal (Arnaiz *et al.* 1983).

RESULTADOS

Emisiones superficiales

Los resultados exploratorios tomados en marzo reflejaron valores de flujo de CO₂ que van de 25 g/m² día a 194 g/m² día. No fueron detectadas emisiones superficiales de metano.

Los valores obtenidos de flujo de CO₂ para las 50 y 107 estaciones tomadas en julio y octubre abarcan un rango de 5 g/m² día a 214 g/m² día y de 31 g/m² a 331 g/m² día, respectivamente. Los histogramas obtenidos reflejan distribuciones sesgadas (Figs. 2a y 3a). La naturaleza lineal de las curvas de probabilidad acumulada (Figs. 2b y 3b) sugieren que los datos se ajustan a una distribución log-normal y reflejan a su vez cambios de pendiente que indican subpoblaciones dentro del conjunto. En el caso de las 50 estaciones, pueden dividirse en 2 grupos: valores coincidentes con los de fondo (menores a 10 g/m² día), y valores anó-

malos (superiores a 12 g/m² día). En el caso de las 107 estaciones, pueden dividirse en 3 grupos: valores coincidentes con los de fondo (menores a 62 g/m² día), valores intermedios (entre 67 g/m² día y 191 g/m² día) y valores altos (superiores a 219 g/m² día).

El rango de valores de fondo reflejado en las figuras 2b y 3b de 8 a 10 g/m² día para el mes de julio y 24 a 62 g/m² día para el mes de octubre, son coincidentes con los valores de flujo de CO₂ medidos aguas arriba del sitio municipal, en áreas sin residuos, para respiración de suelos: 5 a 10 g/m² día para julio y 29 a 59 g/m² día para octubre.

Se realizaron variogramas experimentales omnidireccionales para los datos de las 50 y 107 estaciones utilizando una distancia mínima de separación entre puntos de muestreo (h) de aproximadamente 30 m. Los del primer grupo no se ajustaron a ningún modelo de variograma. Con los datos del segundo se obtuvo un modelo lineal con efecto pepita (Fig. 4) que indica una clara dependencia espacial de los datos log-transformados de flujo de CO₂.

La optimización del método kriging para predecir valores de una propiedad en lugares donde no se tomaron muestras depende de la relación espacial encontrada entre los puntos de muestreo relevados (Spokas *et al.* 2003). En efecto, el mapa

de contornos de los datos logtransformados de flujo de CO₂ (Figura 5) se realizó teniendo en cuenta los parámetros del modelo lineal del variograma experimental obtenido. Esta interpolación muestra la distribución espacial del flujo de CO₂ y permite visualizar rápidamente las zonas con anomalías. De acuerdo a las subpoblaciones determinadas en la figura 3.b), los valores de fondo corresponden a logaritmos menores a 4,2 y los flujos mayores corresponden a valores de logaritmos mayores a 5,4. En el Cuadro 1 se muestran los parámetros estadísticos de las subpoblaciones y el CO₂ liberado a la atmósfera calculado teniendo en cuenta las medias aritméticas obtenidas para cada una de ellas por la respectiva superficie que ocupan.

Gases de cobertura, isótopos estables y carbono inorgánico total

Las concentraciones de CO₂ de los gases de la cobertura del sitio municipal presentaron valores menores al 1% hasta 10,3% en volumen. El δ¹³C de este CO₂ extraído varió entre -34,2‰ y -17,6‰. En la Figura 6, donde se representaron los datos de ambas variables, puede observarse que no existe una correlación definida entre los mismos. Se determinaron dos subáreas dentro del gráfico: una vinculada a la respiración normal de sue-

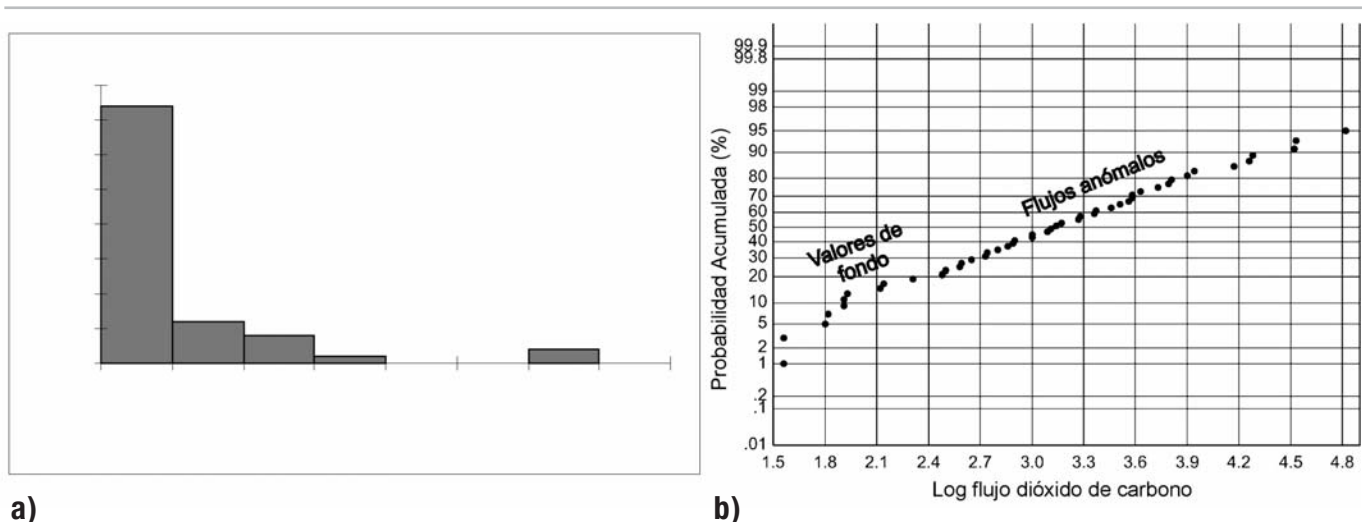


Figura 2: Datos de flujos de CO₂ de las 50 estaciones muestreadas en julio. a) Histograma de los datos originales; b) Curva de probabilidad acumulada de los datos logtransformados.

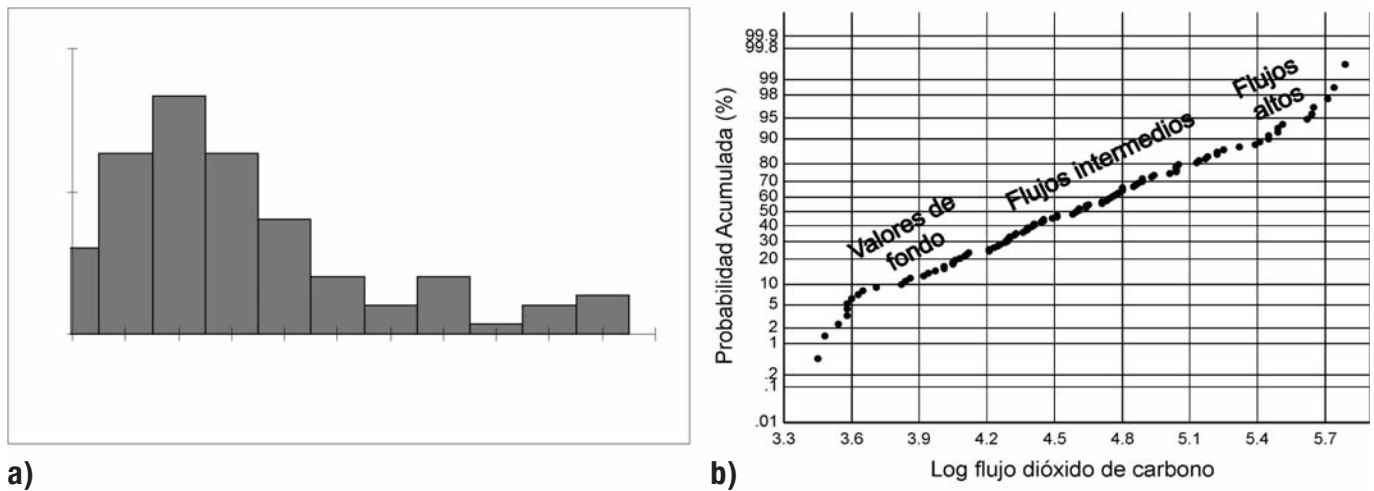


Figura 3: Datos de flujos de CO_2 de las 107 estaciones muestreadas en octubre. a) Histograma de los datos originales; b) Curva de probabilidad acumulada de los datos logtransformados.

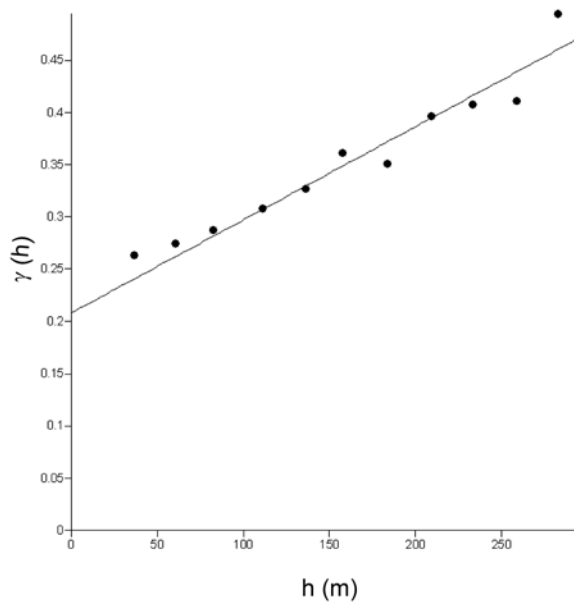


Figura 4: Variograma experimental omnidireccional de los datos logtransformados (\ln) para las 107 estaciones muestreadas en octubre.

los, alrededor del 1% de CO_2 (Welles *et al.* 2001), y otra que refleja valores superiores a éste que indicarían un aporte anómalo proveniente de la biodegradación de materia orgánica de los residuos. El primer grupo presenta un rango variable de $\delta^{13}\text{C}$ entre -26‰ y -18‰, y el segundo entre -18‰ a -35‰. Con el objeto de identificar una posible vinculación geográfica entre los datos, se generaron mapas de puntos para las concentraciones de CO_2 (Fig. 7) y del $\delta^{13}\text{C}$ asociado (Fig. 8). Para ello se determinaron tres rangos de valores para el CO_2 (fijados en virtud de la agrupación que

refleja la Figura 6: menores al 1% de CO_2 , entre 1 y 6% y mayores al 6%-volumen. Los rangos de valores elegidos para el $\delta^{13}\text{C}$ son dos: -30‰ a -17,6‰ y menores a -30‰ (más empobrecidos); el criterio para su selección intentó reflejar valores correspondientes al $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 producto de la respiración de las plantas, entre -30‰ a -10‰ (Clark y Fritz 1997), e inferiores a éstos. Las figuras 7 y 8 demuestran que no existe una vinculación geográfica entre los datos de ambas variables. Además de CO_2 , se determinaron las concentraciones de CH_4 , O_2 y N_2 . Los resultados del primer compuesto fueron

en todos los casos menores al 1%. Los valores de O_2 y N_2 indicaron concentraciones próximas a las atmosféricas: el rango hallado para el primero fue de 16,5% a 20,9%, y para el segundo de 70,1% a 78%.

En el Cuadro 2 se presentan los valores de pH y temperatura del agua subterránea, los niveles estáticos de los freáticos medidos en julio de 2007, el $\delta^{13}\text{C}$ del CID y los valores de HCO_3^- y CO_3^{2-} . En la figura 9, se graficaron los valores de CID total y su $\delta^{13}\text{C}$.

Variaciones estacionales de flujo

Se tomaron los valores de flujo de CO_2 de las estaciones comunes, medidas en ambos meses, y pudo observarse que el rango del mismo grupo tomado en julio varió entre 5 a 214 g/m^2 día mientras que el de las mismas estaciones tomados en octubre varió entre 38 a 283 g/m^2 día. A los efectos de estimar la variación, estos valores se normalizaron por el máximo valor de flujo de CO_2 obtenido en las series de datos (Fig. 10).

DISCUSIÓN

El análisis estadístico de los datos de flujo de CO_2 permitió determinar subpoblaciones dentro del conjunto que se correspondieron con valores de fondo vinculados a la respiración de los suelos, y valo-

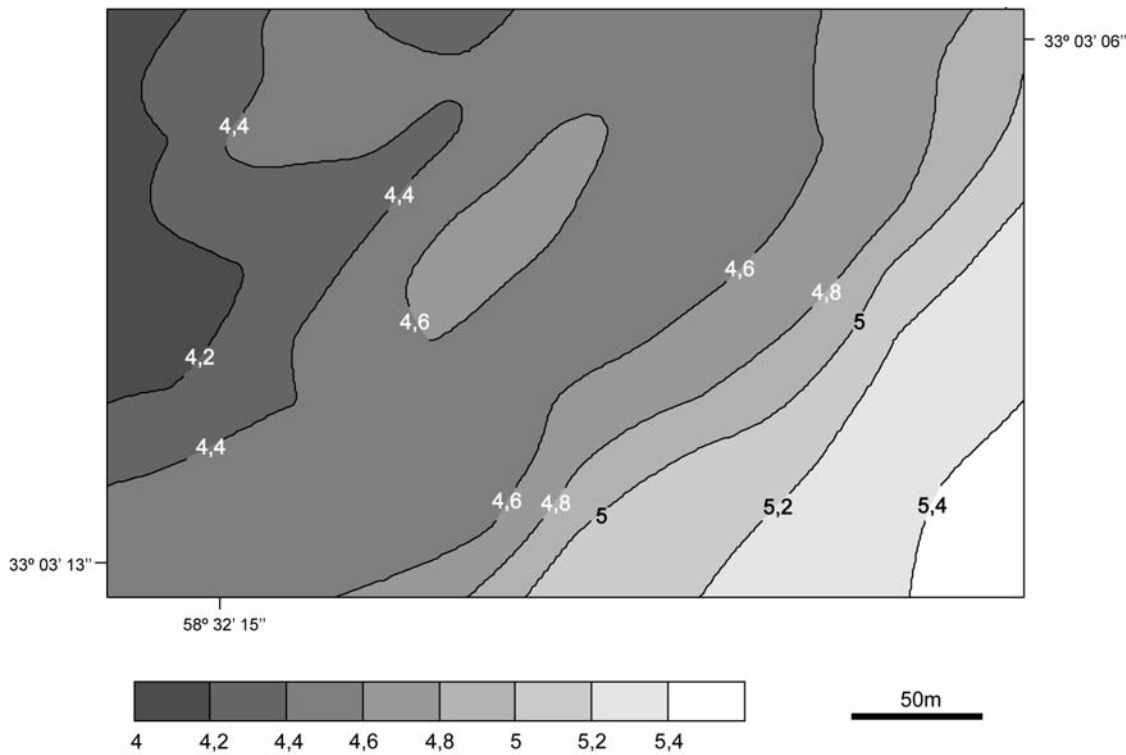


Figura 5: Mapa de contornos de los datos log-transformados (ln) de las 107 estaciones muestreadas en octubre realizado mediante *kriging* y utilizando los parámetros del modelo obtenido para el variograma experimental. Los valores de fondo corresponden a logaritmos menores a 4,2, los flujos intermedios a valores de logaritmos entre 4,2 y 5,4 y los flujos más altos a valores mayores a 5,4.

CUADRO 1: Parámetros estadísticos de las subpoblaciones determinadas para las 107 estaciones tomadas en octubre

Subpoblación	Porcentaje de la población total (%)	Nº de puntos	Media ln Flujo CO ₂	Media Flujo CO ₂ (g/m ² día)	CO ₂ liberado (tn/día)
Valores de fondo	19	21	3,8	45	0,673
Flujos intermedios	64	68	4,7	110	5,544
Flujos altos	17	18	5,6	270	3,614

octubre) son coincidentes con los valores típicos de flujo de CO₂ informados por otros investigadores para respiración de suelos (Winston et al. 1997; Welles et al. 2001), los cuales oscilan entre (0 y 15) μmol/ m² s, i.e. (0 y 57) g/m² día. Si bien, en nuestro caso, este último límite fue ligeramente excedido, Moren y Lindroth (2000) contemplan valores mayores a los considerados normalmente y los atribuyen a factores internos y externos del suelo que influyen en la producción de CO₂ tales como la actividad microbiana y la temperatura, respectivamente.

El rango de flujos de CO₂ anómalos obtenidos para las campañas de marzo, julio y octubre se corresponden con los hallados por otros autores en rellenos sanitarios (Cardellini *et al.* 2003 UK Environmental Agency 2004). Si bien con el muestreo de 50 m entre estaciones se determinaron anomalías, no se detectó la subpoblación con valores de flujo más altos. A su vez, los resultados generados con el muestreo de 50 m entre estaciones no permitieron generar un variograma que pudiera darle peso a la interpolación de los datos (Samper Calvete y Ramírez 1996, Kitanidis 1997). Spokas *et al.* (2003) recomiendan

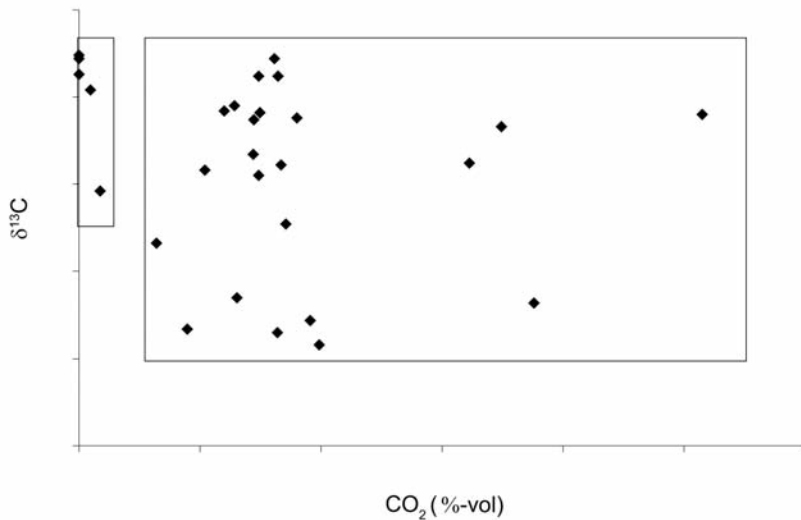


Figura 6: Valores de δ¹³C versus las concentraciones de CO₂ -

res anómalos que excedieron este umbral. En efecto, el rango de valores de fondo obtenidos en las figuras 2.b y 3.b, (8 -10) g/m² día en julio y (24-62) g/m² día en

CUADRO 2: Parámetros de los freáticos ubicados en la zona sin basura del sitio municipal.

Pozo	NE (m)	pH	T (°C)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	HCO_3^- (ppm)	CO_3^{2-} (ppm)
4	0,15	7,5	13,5	-4,3	687	90
5	0,30	7	15	-0,6	792	733
7	0,60	6,5	14,8	-6,3	465	115
6	1,24	7	14,1	-9,2	680	168
3	1,46	6,5	14,5	-12	251	0

tener por lo menos datos de 100 estaciones para obtener un variograma experimental que permita ajustar los datos a un modelo. De hecho, pudo generarse un variograma y un mapa de contornos utilizando kriging sólo con los datos de las 107 estaciones muestreadas cada 25 m (Figs. 4 y 5). Para este último caso, en donde los datos se correlacionaron espacialmente, fue posible determinar una media para cada subpoblación: 45 g/m² día para los valores de fondo, 110 g/m² día para flujos intermedios y 270 g/m² día para los flujos más altos, como así también determinar la superficie areal que ocupa cada una de ellas (Cuadro 1): 19% de la población total 64% y 17% respectivamente. De este modo pudo calcularse el CO₂ liberado a la atmósfera por cada subpoblación.

Es importante destacar que si bien existen fórmulas planteadas para calcular el número de estaciones de muestreo según la superficie de estudio (Kienbusch 1986), en nuestro caso pudo comprobarse que siguiendo estas pautas, la cantidad total de estaciones resultaba ser menor que las planteadas para la investigación principal que implicó muestrear cada 25 metros. Como se dijo anteriormente, sólo con esta última distancia de muestreo puedo obtenerse una correlación espacial entre los datos, y un mapa de contornos confiable. Las variaciones encontradas en la Figura 10 para los datos de flujos de CO₂ tomados en idénticas estaciones pero en distintas épocas del año (julio y octubre de 2007) pueden ser atribuidas, entre otras cosas, a las variaciones estacionales de respiración de suelos como lo interpretan otros investigadores (Moren y Lindroth 2000, Raich y Tufekcioglu 2000). Según éstos los valores más altos de flujo están vinculados a au-

mentos en la temperatura del suelo.

En lo que hace a la evolución de los rellenos sanitarios, durante la fase inicial de degradación orgánica dentro del sitio municipal, el oxígeno libre es consumido por oxidación aeróbica de compuestos orgánicos. Esta fase es seguida por una oxidación anaeróbica, hidrólisis y reacciones de acidificación que resultan en altos niveles de CO₂, agotamiento del oxígeno, generación de hidrógeno (H₂), ácidos orgánicos como el acético y un descenso del pH. Si la degradación anaeróbica continúa comienza el proceso de metanogénesis, produciendo un incremento en la generación de metano, y un decrecimiento de ácido acético y otros ácidos orgánicos que permite un aumento del pH (ATSDR 2001).

Según Hackley *et al.* (1996), el CO₂ que se genera durante las fases iniciales de oxidación aeróbica y anaeróbica de biodegradación puede ser isotópicamente liviano y tener valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -35 ‰, y -10 ‰ similares a los de las plantas terrestres. Este ingreso de isótopos livianos puede ser superado rápidamente durante la fase de metanogénesis por la entrada de isótopos pesados del CO₂ asociados a la fermentación del acetato y reducción microbiana de CO₂. En efecto, durante la reducción de CO₂, las bacterias utilizan preferentemente los isótopos livianos del carbono del CO₂ disponible para producir CH₄ empobrecido en ¹³C; de este modo, el CO₂ residual se enriquece en ese isótopo. En ambientes cuasicerrados como los rellenos sanitarios, el $\delta^{13}\text{C}$ del CO₂ es altamente afectado por las reacciones de metanogénesis. Coleman *et al.* (1993) reportan un rango de $\delta^{13}\text{C}$ de -61 a -42 ‰ en el CH₄ generado en rellenos sanitarios y un $\delta^{13}\text{C}$ del CO₂ asociado de

+1 ‰ a +20 ‰.

Los datos del primer grupo de la Figura 6 (valores menores al 1% de CO₂ y un $\delta^{13}\text{C}$ entre -26 ‰ y -18 ‰) reflejan un rango isotópico coincidente con el planteado por Clark y Fritz (1997), y con los valores de concentración de CO₂ planteados por Bohn *et al.* (1985) para el proceso de respiración de suelos. En este sentido cabe aclarar que la composición isotópica del CO₂ respirado por el suelo dependerá del contenido isotópico de las plantas de la zona y de la materia orgánica producida por su degradación. Dado que existen dos tipos de ciclos fotosintéticos (C₃ y C₄) que llevan a las plantas terrestres a composiciones isotópicas promedio de -27 ‰ y -12 ‰, los autores citados proponen un rango entre -30 ‰ y -10 ‰ en el CO₂ respirado para distintos ensambles de dichas plantas. De acuerdo con los valores de $\delta^{13}\text{C}$ obtenidos para este grupo, las plantas C₃ predominarían en la zona de estudio.

Los resultados del segundo grupo de la Figura 6 presentan concentraciones de CO₂ superiores al 1% asociadas con un rango de $\delta^{13}\text{C}$ entre -35 ‰ a -18 ‰. La heterogeneidad en la concentración de CO₂ sugiere biodegradación de materia orgánica de distintos residuos que fueron enterrados sin previo reciclaje, descomposición de material vegetal, y un sistema en estado transitorio, es decir, en evolución. Si bien los valores $\delta^{13}\text{C}$ de la materia orgánica rondan en -25 ‰ (Rochette *et al.* 1999), aquí, para la generación de CO₂ se presenta un rango de $\delta^{13}\text{C}$ variable.

Ahora bien, si se toma en cuenta el valor de $\delta^{13}\text{C}$ de la materia orgánica como -25 ‰, en el segundo grupo de la Figura 6 pueden observarse valores más enriquecidos y más empobrecidos que éste. Si se tiene en cuenta que el sitio de estudio es un sistema bifásico (agua-gas) donde el nivel freático fluctúa con las precipitaciones, el CO₂ de la fase gaseosa puede ser retenido químicamente como bicarbonato por el H₂O. La fijación de HCO₃⁻ puede generar un enriquecimiento de hasta el 9 ‰ en la fase acuosa (Mook 2000). Dependiendo de la relación de C inorgá-

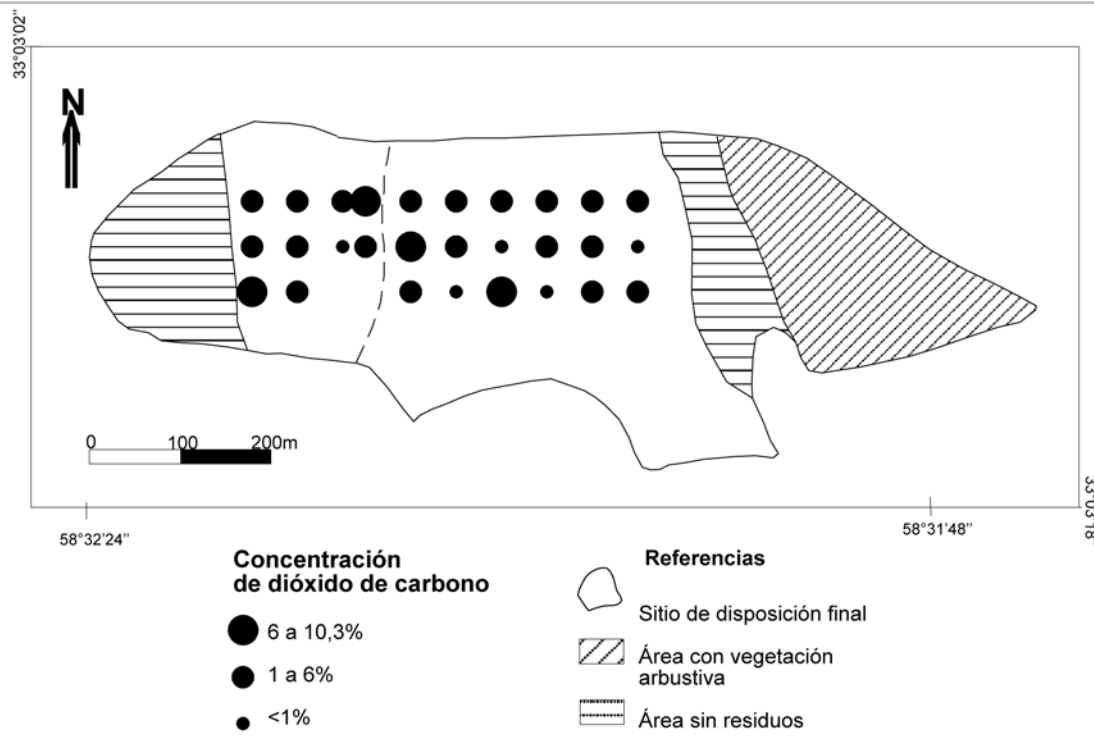


Figura 7: Distribución geográfica de la concentración de CO₂ tomado con sonda a 20 cm de profundidad en la cobertura.

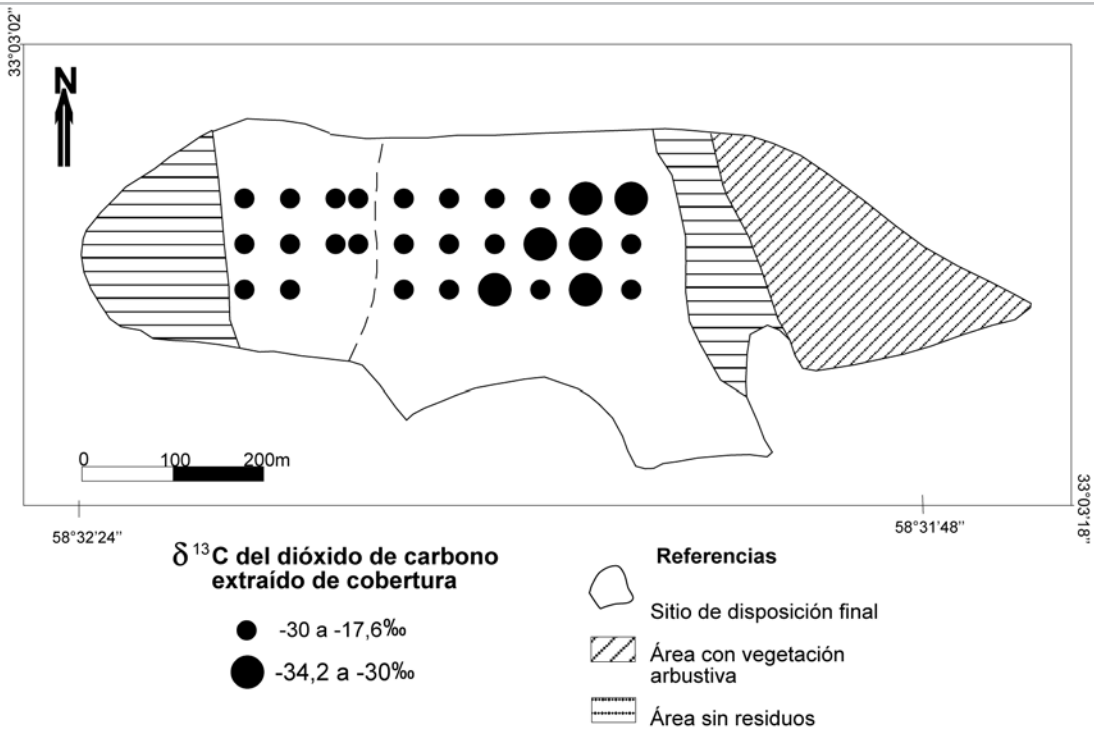


Figura 8: Distribución geográfica de la concentración de δ¹³C tomado con sonda a 20 cm de profundidad en la cobertura.

nico en ambas fases y la extensión de las mismas, y partiendo de un valor del -25‰ del CO₂ de la materia orgánica, se produciría un enriquecimiento de hasta un 9‰ en la fase líquida y un empobrecimiento en los gases remanentes que podrían alcanzar valores de hasta -34‰

aproximadamente. Isótopos del C más enriquecidos que -25‰, se justificarían según lo planteado anteriormente por Hackley *et al.* (1996) para la biodegradación de residuos en rellenos sanitarios. Según Cooper *et al.* (1992) en la fase aeróbica el O₂ y N₂ presentan las concen-

traciones atmosféricas (21% y 79% aproximadamente) y a medida que el O₂ se consume es reemplazado por el CO₂; en la fase anaeróbica no metanogénica el CO₂ generado puede llegar hasta el 50%-70% mientras que en la metanogénesis el CO₂ y H₂ empiezan a decaer, y el metano

generado puede llegar hasta el 66%-volumen.

Las concentraciones del CO_2 , CH_4 , N_2 y O_2 obtenidas para los gases de la cobertura tomados con sonda a 20 cm de profundidad permiten caracterizar al sitio municipal en una fase aeróbica según los autores citados y la ATSDR (2001), teniendo en cuenta que el valor más alto de concentración de CO_2 fue 10,3%-volumen, y ningún valor de CH_4 superó el 1%-volumen. Si bien estos valores son indicativos de la madurez de un relleno sanitario, es necesario tener en cuenta otros factores que influyan en la producción de gases, sobre todo en este caso en que el SDFM dejó de operar hace aproximadamente 9 años (Orgeira *et al.* 2004 Pomposiello *et al.* 2008). En este sentido, cabe aclarar que si bien la composición del lixiviado depende del tipo y edad del relleno, la tasa de infiltración de agua y el pH (Farquhar 1989), la cantidad de lixiviado y producción de gases en un relleno están directamente afectados por la profundidad de enterramiento de los residuos, las condiciones climáticas regionales, las variaciones del nivel freático y la práctica utilizada para realizar la cobertura final (Meju 2000, SEPA 2002).

La infiltración de agua por lluvia, la presencia del agua subterránea y otros líquidos dispuestos dentro del relleno sanitario disuelven los componentes solubles de los residuos. Cuando se excede la capacidad absorbente de los materiales alojados, se produce el lixiviado y el CO_2 generado se combina con el agua formando ácido carbónico. Con altos volúmenes de agua en residuos poco o no compactados enterrados someramente, y sin una adecuada cobertura, esta capacidad de absorción puede ser alcanzada en pocos años de emplazada la basura, lo que permite una generación rápida de lixiviado (Meju 2000). Por otro lado, Cooper *et al.* (1992) señalan que el contenido de humedad presente en los rellenos, vinculado a las precipitaciones, es un parámetro crítico en la producción de gases: si la fase de metanogénesis está establecida, un incremento en la humedad produce un incre-

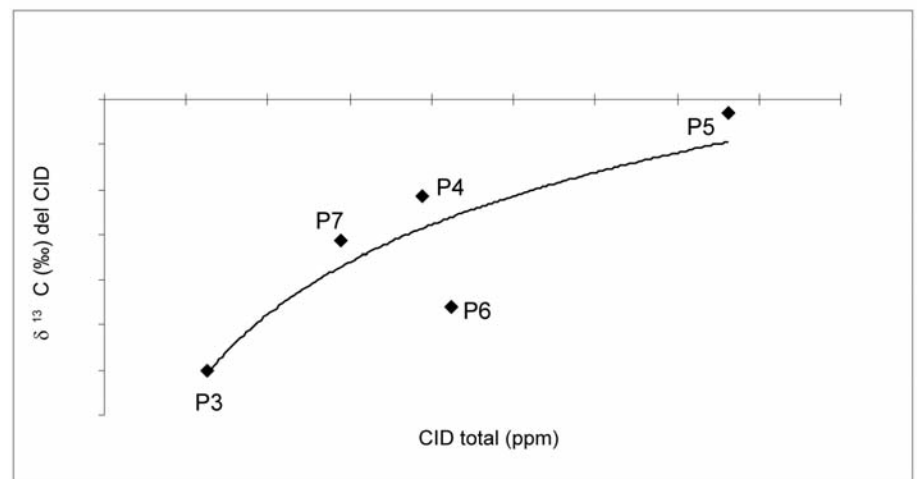


Figura 9: Valores de CID total en el agua y su $\delta^{13}\text{C}$.

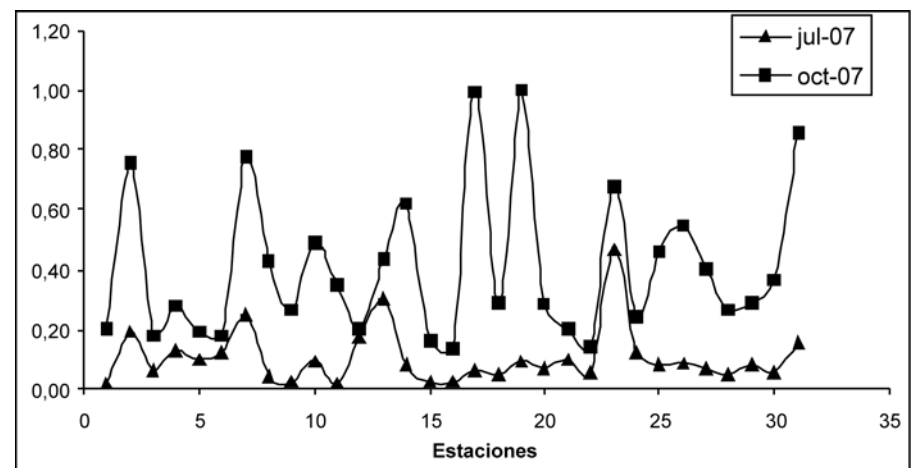


Figura 10: Flujos de CO_2 normalizados de estaciones similares tomadas en distintos meses (julio y octubre de 2007).

mento en la producción de gases. Según datos de la Estación Aero-Gualeguaychú durante el período 1969-2005, las precipitaciones alcanzaron un promedio anual de 1.077 mm (Boujon *et al.* 2006). Como puede observarse en el Cuadro 2, los niveles estáticos de los freáticos no exceden los 2 m, siendo ésta la profundidad máxima alcanzada por los residuos enterrados en el SDFM (Orgeira *et al.* 2004). Asimismo, en esta tabla puede observarse que a medida que los niveles estáticos de los pozos disminuyen hacia el arroyo El Cura, aumenta la cantidad de bicarbonatos y carbonatos en agua, lo que sugiere que el CO_2 generado por biodegradación es absorbido por la misma. Ahora bien, tal cual muestra la Figura 9, en donde se graficaron los valores de

CID total versus el $\delta^{13}\text{C}$ del CID en el agua, a medida que aumenta el CID se produce un enriquecimiento en el $\delta^{13}\text{C}$ que no puede ser explicado por el fraccionamiento isotópico generado por disolución de calcita (Mook 2000). Los valores registrados de $\delta^{13}\text{C}$ para las aguas van de -12‰ a -0,6‰.

Mook (2000) informa un rango de $\delta^{13}\text{C}$ entre -12‰ y -15‰ para el CID en aguas subterráneas. Según Hackley *et al.* (1996) las variaciones observadas en el $\delta^{13}\text{C}$ del CID en este tipo de aguas, y en particular, en rellenos sanitarios, pueden ser explicadas por las diferentes fases de biodegradación que registran los residuos: en las primeras fases se registra un CO_2 isotópicamente liviano que es reemplazado por un CO_2 isotópicamente más pesado (a medi-

da que avanza la biodegradación se produce enriquecimiento). La fase CO₂ producida por biodegradación estaría imponiendo al CID su composición isotópica.

CONCLUSIONES

- El resultado de las mediciones de flujo de CO₂ por medio del método de cámaras cerradas dinámicas en el sitio municipal de Gualaguaychú indica la existencia de tres poblaciones caracterizadas por valores de fondo atribuidos a la respiración de suelos (menores a 62 g/m² día) y por flujos anómalos con valores intermedios (entre 67 g/m² día y 191 g/m² día) y valores altos (superiores a 219 g/m² día).
- Se señala la importancia de un cuidadoso análisis del intervalo de muestreo con el fin de obtener resultados válidos en la cuantificación de los flujos.
- La composición isotópica de este CO₂ demuestra que los procesos operantes reflejan fases iniciales de oxidación aeróbica y anaeróbica de biodegradación de residuos.
- Considerando las concentraciones de CO₂ encontradas, el tiempo de emplazamiento de los residuos (9 años), la falta de compactación de materiales, una cubierta final impermeable, la profundidad de emplazamiento de los residuos, las características meteorológicas del lugar que favorecen el contenido de humedad (y el efecto acelerador que ello tiene en la producción de gases), se puede sugerir que mayoritariamente el sitio municipal ha pasado por todas las fases de biodegradación. Actualmente se encontraría en un estadio final. La presencia de flujos anómalos de CO₂ indica que todavía existen residuos biodegradables en el sitio.
- El modelo conceptual del sitio municipal estaría representado por un sistema semi-cerrado que permite el ingreso cuasi permanente de oxígeno y periódico de agua, motivado por las precipitaciones y oscilaciones del nivel freático. El sistema se comportaría de manera oscilante, con pulsos de oxidación aeróbica y anaeróbica acompañados estos últimos por la generación de ácidos orgánicos y CO₂ enriqueci-

do isotópicamente. Los períodos de saturación estarían indicados por el aumento del CID total del agua subterránea de los pozos aguas abajo del SDFM, con un δ¹³C del CID enriquecido que podría ser el resultado de dicha fase de biodegradación.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a Aníbal Tricarico, Eduardo Llambías y Gabriel Giordanengo por su asistencia técnica en el campo. Este trabajo de investigación fue realizado con fondos de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica en el marco del proyecto PICT/02 12243 y del subsidio obtenido en el I Concurso para Doctorandos de Ciencias Geológicas organizado por el Departamento de Ciencias Geológicas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires.

TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

Arnaiz, M. M., Aragoes, J. M. y Lopez García, L. 1983. Nociones de estadística aplicada a la hidrología. En Custodio, E. y Llamas, M.R. (eds.) Hidrología Subterránea, Ediciones Omega, 147 p., Barcelona.

ATSDR 2001. Agency for Toxic Substances and Disease Registry U. S. Department of Health and Human Services. Landfill Gas Primer. An overview for Environmental Health Professionals. Publicado en <http://www.atsdr.cdc.gov>.

Bohn, L.H., McNeal, B.L. y O'Connor, G.A. 1985. Soil Chemistry. Wiley, 341 p., New York.

Boujon, P., Sanci, R., Stöckli, F. y Dapeña, C. 2006. Caracterización hidroquímica e isotópica de las aguas subterráneas de la ciudad de Gualaguaychú, Entre Ríos, Argentina. 8° Congreso Latinoamericano de Hidrogeología (ALSHUD), Actas en CD, Asunción.

Cardellini, C., Chiodini, G., Frondini, F., Granieri, D., Lewicki J. y Peruzzi, L. 2003. Accumulation chamber measurement of methane fluxes: application to volcanic-geothermal areas and landfills. Applied Geochemistry 18: 45-54.

Clark, I. D. y Fritz, M. 1997. Environmental Isotopes in Hydrogeology. Lewis Publishers,

112-113 p., New York.

Coleman, D.D., Liu, C.L. y Hackley, K.C. y Benson, L.J. 1993. Identification of landfill methane using carbon and hydrogen isotope analysis. Proceedings of 16th International Madison Waste Conference, Municipal & Industrial Waste, Department of Engineering Professional Development, University of Wisconsin-Madison: 303-314.

Cooper Reinhart, D., Rash, F., Seligman, D. y Keely, D. 1992. Landfill Gas Emissions. Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management, Report #92-2: 22-23, Florida.

Coplen, T. 1994. Reporting of stable hydrogen, carbon, and oxygen isotopic abundances. Pure & Applied Chemistry 66 (2): 273-276.

Davidson, E.A., Belk, B. y Boone, R.D. 1998. Soil water content and temperature as independent or confounding factors controlling soil respiration in a temperate mixed hardwood forest. Global Change Biology 4: 217-227.

Eddy, W.A. y Paninatier, Y. 1996. Variowin: Software for Spatial Data Analysis in 2-D, Springer Verlag, New York.

Farquhar, M. 1989. Leachate: production and characterization. Canadian Journal of Civil Engineering 16: 317-325.

Fili, M.F. 2001. Síntesis Geológica e Hidrogeológica del noroeste de la provincia de Entre Ríos - República Argentina. Boletín Geológico y Minero 112: 25-36.

Guida, N. y González, M. 1984. Evidencias paleo-estuarinas en el sudoeste de Entre Ríos, su evolución con niveles marinos relativamente elevados del Pleistoceno Superior y Holoceno. 9° Congreso Geológico Argentino, Actas 3: 577-594.

Hackley, K.C., Liu, C.L. y Coleman, D.D. 1996. Environmental Isotope Characteristics of Landfill Leachates and Gases. Ground Water 34(5): 827-836.

Iriondo, M. 1980. El Cuaternario de Entre Ríos. Revista Asociación Ciencias Naturales Litoral 11: 125-141.

Kienbush, M.R. 1986. Measurement of gaseous emission rates from land surfaces using an emission isolation flux chamber. User's guide. US EPA, Office of Research and Development, EPA/600/8-86/008, Las Vegas, Nevada.

Kitanidis, P.K. 1997. Introduction to Geostatistics. Applications in Hydrogeology. Cambridge University Press, 83 p., Cambridge.

- Meju, M.A. 2000. Geoelectrical investigation of old/abandoned, covered landfill sites in urban areas: mode development with a genetic diagnosis approach. *Journal of Applied Geophysics* 44: 115-150.
- Merodio, J.C. 1985. Métodos Estadísticos en Geología. Asociación Geológica Argentina, Serie B Didáctica y Complementaria 13: 230 p., Buenos Aires.
- Mook, W.G. 2000. Environmental isotopes in the hydrological cycle. Principles and applications. Introduction, Theory, Methods, Review. UNESCO/IAEA 1: 91-93 p., Viena.
- Moren, A.S. y Lindroth, L. 2000. CO₂ exchange at the floor of a boreal forest. *Agricultural and Forest Meteorology* 101: 1-14.
- Norman, J.M., Kucharik, C.J., Gower, S.T., Baldocchi, D.D., Crill, P.M., Rayment, M., Savage K. y Striegl, R.G. 1997. A comparison of six methods for measuring soil-surface carbon dioxide fluxes. *Journal of Geophysical Research* 102: 28771-28777.
- Orgeira, M., Vásquez, C. y Ostera H. 2004. Relevamiento magnetométrico terrestre de los rellenos sanitarios: estudio piloto en Gualeguaychú, Entre Ríos. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 59(3): 501-505.
- Ostera, H., Cordero, R., Valencio, S., Panarello, H. y Villarosa, G. 2006. Isotope and Geochemical evidences on the evolution of landfills, Bariloche, Argentina. 5° South American Symposium on Isotope Geology, Short Papers: 454-456, Punta del Este.
- Panarello, H.O., García, C.M., Valencia, S.A., Linares, E. 1982. Determinación de la composición isotópica del carbono en carbonatos, su utilización en Hidrogeología y Geología. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 35(4): 460-466.
- Panarello, H.O., Dapeña, C., Ostera, H.A. y Stöckli, F. 2005. Caracterización química e isotópica preliminar del Basurero Municipal de Gualeguaychú, provincia de Entre Ríos, República Argentina. 4° Congreso Argentino de Hidrogeología, Actas 2: 197-205, Río Cuarto.
- Pomposiello, C., Favetto, A., Dapeña, C., Boujon, P. 2005 a. Evaluación de la pluma contaminante aplicando métodos geofísicos en el relleno de residuos domiciliarios de Gualeguaychú, Entre Ríos, Argentina. 16° Congreso Geológico Argentino, Actas 3: 673-678, La Plata.
- Pomposiello, C., Favetto, A., Boujon, P., Dapeña, C. y Ostera, A. 2005 b. Evidencias de pluma de contaminación detectadas por geofísica en el Basurero Municipal de Gualeguaychú, provincia de Entre Ríos, Argentina. 4° Congreso Hidrogeológico Argentino, Actas 1: 181-190, Río Cuarto.
- Pomposiello, C., Dapeña, C., Boujon, P., Favetto, A. y Sancí, R. 2008. Tomografías eléctricas en el Basurero Municipal Ciudad de Gualeguaychú, provincia de Entre Ríos, Argentina. 9° Congreso Latinoamericano de Hidrogeología (ALH-SUD), Actas en prensa, Quito.
- Prezzi, C., Orgeira, M.J., Ostera, H. A. y Vazquez, C.A. 2005. Ground magnetic survey of a municipal solid waste landfill: pilot study in Argentina. *Environmental Geology* 47(7): 889-897.
- Raich, J. W. y Tufekcioglu, A. 2000. Vegetation and soil respiration: correlations and controls. *Biogeochemistry* 48: 71-90.
- Reig, O. 1956. Sobre la posición sistemática de "*Zygoletes paranensis*" Amegh. y de "*Zygoletes entrerrianus*" Amegh. Centro de estudiantes del doctorado en ciencias naturales de Buenos Aires. *Revista Holmbergia* 5(12-13): 209-226, Buenos Aires.
- Rimoldi, H. 1962. Aprovechamiento del río Uruguay en la zona de Salto Grande. Estudio geotécnico-geológico para la presa de compensación proyectada en Paso Hervidero (provincia de Entre Ríos). 1° Jornadas Geológicas Argentinas, Actas 2: 287-310, Buenos Aires.
- Rochette, P., Flanagan, L.B. y Gregorich, E.G. 1999. Separating soil respiration into plant and soil components using analyses of the natural abundance of carbon-13. *Soil Science Society American Journal* 63: 1207-1213.
- Russo, A., Ferello, R.E. y Chebli, G. 1979. Cuenca Chaco Pampeana. En *Geología Regional Argentina*, 2° Simposio de Geología Regional Argentina. Academia Nacional de Ciencias 1: 139-183, Córdoba.
- Samper Calvete, J. y Carrera Ramirez, J. 1996. Geostatística. Aplicaciones en hidrogeología subterránea. Universitat Politècnica de Catalunya, 93-94, Barcelona.
- Sanci, R., Panarello, H.O. y Ostera, H. 2008. Assessment of soil moisture influence on CO₂ flux: a laboratory experiment. *Environmental Geology*. DOI 10.1007/s00254-008-1522-7
- SEPA 2002. Scottish Environment Protection Agency. Guidance on the management of landfill gas. Publicado en <http://www.sepa.org.uk>
- Spokas, K. Graff, C., Morcet, M. y Aran, C. 2003. Implications of the spatial variability of landfill emission rates on geospatial analyses. *Waste Management* 23: 599-607.
- Taylor, P.D. y Ramsey, M.H., 2006. Sampling strategies for contaminated brownfield sites. *Soil Use and Management* 21: 440-449.
- UK Environmental Agency 2004. Guidance on monitoring landfill gas surface emissions. Publicado en <http://www.environment-agency.gov.uk>.
- Valencio, S., Ostera, H. y Panarello, H. 2003. Monitoring ¹³C in CO₂ soil gas from a landfill: first results from a case study. IV South American Symposium on isotope Geology, Short Papers 1: 128-130, Salvador.
- Welles, J.M., Demetriades-Shah, T.H. y McDermitt, D.K. 2001. Considerations for measuring ground CO₂ effluxes with chambers. *Chemical Geology* 177: 3-13.
- Winston, G.C., Sundquist, E.T., Stephens, B.B. y Trumbore, S.E. 1997. Winter CO₂ fluxes in a boreal forest. *Journal Geophysical Research* 102 (D24): 28795-28804.

Recibido: 10 de abril, 2009

Aceptado: 22 de septiembre, 2009