

Conséquences de l'épandage de pommes de retraits sur la qualité des eaux de drainage

A. M. de Cockborne*, L. Bruckler, G. Sévenier et V. Vallès

INRA - Unité « Climat, Sol et Environnement » (CSE), Bâtiment Sol, Domaine Saint-Paul, Site Agroparc. 84914 Avignon Cedex 9, France

* auteur correspondant : cockborn@avignon.inra.fr

RÉSUMÉ

Dans la région Provence-Alpes-Côte d'Azur (France), la production de pommes, entre 1986 et 1995, a varié de 430 000 Mg à 600 000 Mg par an, avec une destruction annuelle variant de 0 à 230 000 Mg. Parmi les techniques d'élimination des surplus, l'épandage contrôlé au champ peut être une solution. Une étude de terrain et de laboratoire a été conduite pour évaluer les risques pour la qualité des eaux d'une telle pratique. *In situ*, trois parcelles ont reçu respectivement 0, 500 et 1 000 Mg de pommes par hectare et on s'est intéressé au profil 00-90 cm. La fréquence des prélèvements a varié en fonction de l'évolution des phénomènes. En laboratoire, trois colonnes de sol ont reçu respectivement 0, 200 et 500 Mg de pommes par hectare et la durée de l'étude a été de 387 jours avec des alternances de périodes d'irrigation (11 et 5 semaines) et des périodes de dessèchement (3 et 5 mois). Pour l'étude de terrain et celle de laboratoire, on a mesuré le pH et le Eh, les anions et cations majeurs, les métaux (Fe et Mn), et l'alcalinité non carbonatée dans la solution du sol. On observe une décroissance rapide de la valeur du pH (passant de 7 à 5,5) et de celle du Eh (passant de +500 à -300 mV), la présence de manganèse, et la disparition de l'ion nitrate suite aux phénomènes d'immobilisation et/ou de dénitrification. Les acides organiques formés complexent les métaux (Fe, Mn) et les cations majeurs. Lors des phases de dessèchement, le sol redevient oxydant, les métaux reprécipitent sous forme d'oxydes insolubles, et on observe un accroissement de la teneur en nitrate de la solution du sol suite à la minéralisation. D'un point de vue pratique, des apports inférieurs à 200 Mg par hectare en conditions sèches et sur un sol riche en carbonates semblent être situés au-dessous du seuil de forte réduction du milieu.

Mots clés

Sol, pollution, terrain, laboratoire, pommes, potentiel d'oxydo-réduction, nitrate, métaux

SUMMARY

CONSEQUENCES OF APPLE WASTE DEPOSITION ON NUTRIENT LEACHING AND SOIL WATER QUALITY

In the Provence Alpes Côte d'Azur region (France), overproduction of apple can result in a significant surplus (0 to 230,000 Mg per year

between 1986 and 1995) which has to be used or destroyed. Among the possibilities for disposing of overproduction, land application is flexible and inexpensive. A field and a laboratory study were undertaken to identify the risks on water quality and the main biogeochemical processes involved when apple waste is applied to farm land. In the field, three experimental plots receiving 0, 500 or 1 000 Mg of apple ha^{-1} were studied. Soil solutions were collected at 3 depths (0-0.3; 0.3-0.6; 0.6-0.9 m) at different times. In the laboratory, three soil columns receiving 0, 200 or 500 Mg of apple ha^{-1} were studied during a 387 day experiment with alternate irrigated and drying periods. Soil solutions were collected at the bottom of the columns at different times for chemical analysis. For both experiments, pH and Eh were measured, major ions, metals, and total and carbonated alkalinity were analyzed. Rapid pH and Eh decrease (from 7.0 to 5.5 for the pH and from +500 to -300 mV for the redox potential) were observed (Fig. 1 and 2). The soil became reduced, thus causing the dissolution of manganese (Fig. 9). Nitrogen immobilization and denitrification resulting from waste application explained nitrate depletion in the soil (Fig. 3 and 4). The formation of organic anions complexed the metals and major cations (Fig. 8). Finally, the oxidation of the soil during drying created conditions which polluted less (Fig. 1), emphasizing the importance of the choice of season for land application of organic waste. From a practical aspect, fresh quantities of apple less than 200 Mg ha^{-1} are recommended to minimize the environmental damage during organic waste deposition on land.

Key-words

Soil, pollution, field, laboratory, apple, oxydo-reduction, nitrate, metals

RESUMEN

CONSECUENCIAS DEL ESPARCIMIENTO DE MANZANAS RETIRADAS SOBRE LA CALIDAD DE LAS AGUAS DE DRENAJE

En la región Provenza-Alpes-Costa Azul (Francia), la producción de manzanas, entre 1986 y 1995, ha variado entre 430 000 y 600 000 Mg/año, con una destrucción anual que oscila entre 0 y 230 000 Mg. Entre la técnicas de eliminación del exceso, el esparcimiento controlado en el campo aparece como una posible solución. Ensayos en el campo y en laboratorio se realizaron para evaluar el riesgo ambiental de esta práctica. Se aplicaron 0, 500, y 1000 Mg/ha de manzanas, respectivamente, sobre tres parcelas experimentales. La solución del suelo fue extraída entre 0 y 90 cm con una frecuencia variable. En laboratorio se aplicaron 0, 200 y 500 Mg/ha de manzanas sobre tres columnas de suelo. El estudio duro 387 días con períodos alternados de irrigación (11 y 5 semanas) y períodos de secado (3 y 5 meses). En el campo y en laboratorio se midieron el pH, el Eh, los aniones y los cationes mayores, los metales tóxicos (Fe y Mn), y la alcalinidad no carbónica en la solución del suelo. Se observó una disminución rápida del pH (de 7 a 5.5) y del Eh (de +500 a -300 mV), la presencia de manganeso y la desaparición del ión nitrato debido a mecanismos de inmovilización y/o de denitrificación. Los ácidos grasos volátiles formados favorecen la formación de complejos metálicos (Fe, Mn) y de los cationes mayores. En fase de secado, el suelo vuelve oxidante, los metales tóxicos precipitan de nuevo como óxidos insolubles y se observa una aumentación de los nitratos en solución debido a la mineralización. Desde un punto de vista práctico, un aporte inferior a 200 Mg/ha en condiciones secas y sobre un suelo rico en carbonatos aparece como la situación de menos riesgo.

Palabras claves

Suelos, polución, campo, laboratorio, potencial de oxido-reducción, nitratos, metales

La filière des fruits et légumes est soumise en France à de fortes fluctuations annuelles, tant en ce qui concerne la production que la commercialisation, ce qui conduit à la mise en place de mesures structurelles et conjoncturelles tendant à régulariser les marchés. Parmi les mesures structurelles, l'étalement des précocités de récolte et la diversification des modes de transformation et de conservation des pommes (jus de fruits, compotes en conserves, utilisation dans la filière alimentaire) sont des voies privilégiées. Parmi les mesures conjoncturelles, l'alimentation du bétail et les dons sont utilisés, mais ne couvrent que des quantités marginales. De façon irrégulière, mais parfois massive, la destruction pure et simple des pommes de retrait du marché a été appliquée au cours de la dernière décennie par mise en décharge de pommes sur des zones très localisées. Ainsi, entre 1986 et 1995, la production de pommes pour la région Provence-Alpes-Côte d'Azur (France) a varié de 430 000 Mg à 600 000 Mg par an, avec une destruction annuelle allant de 0 à 230 000 Mg, et une grande partie de ces retraits a été mise en décharge. Il est donc nécessaire de régulariser la production et de développer des techniques de valorisation, mais tant que ces solutions ne sont pas totalement opérationnelles, le retrait brutal de quantités éventuellement importantes de pommes peut se renouveler dans les années à venir. La pratique d'un épandage localisé en décharge est perçue par les producteurs comme une technique présentant les avantages de la souplesse et d'un faible coût. Mais il reste à connaître ses conséquences environnementales vis-à-vis de la qualité des sols et des eaux. Ainsi, si l'élimination reste un dernier recours conjoncturel, il est nécessaire de passer du stade d'un épandage non régulé à un épandage contrôlé et maîtrisé, sur des parcelles agricoles ou en friches.

D'une façon générale, l'apport sur un sol agricole d'une source carbonée facilement fermentescible stimule l'activité microbienne, ce qui a pour conséquence la mise en place d'un milieu anaérobie et réducteur, la disparition de l'azote nitrique par immobilisation et dénitrification (Paul and Beauchamp, 1989; Aulakh *et al.*, 1991; Mc Kenney *et al.*, 1993; Schipper *et al.*, 1994; Mc Kenney *et al.*, 1995; Coyne *et al.*, 1995; Flessa and Beese, 1995), et l'apparition d'acides organiques souvent à l'origine de réactions en chaîne qui peuvent avoir des conséquences sur l'environnement. En effet, ces acides organiques formés au cours de la fermentation vont contribuer à la dissolution et la complexation de métaux comme le fer et le manganèse (Sloan and Basta, 1995; Stumm and Morgan, 1996) qui peuvent alors être entraînés vers la nappe. Ces risques sont très élevés lorsqu'il y a mise en décharge, parce que les processus enclenchés par l'intensité des conditions anaérobies et réductrices sont rapides et massifs (Ponnamperuma, 1972). En revanche, pour des doses apportées plus faibles, la régulation des phénomènes de réduction peut être favorisée par le retour des couches superficielles à des conditions oxydantes lors des périodes de dessèchement du sol (de Cockborne *et al.*, 1999; de Cockborne *et al.*, 2001). Les métaux à l'état dissous pourront alors reprécipiter sous forme d'oxydes insolubles.

Pour déterminer les conditions optimales de cet épandage au sol

et pour limiter les risques vis-à-vis de la qualité des eaux, des études préalables sont nécessaires. Ce travail se propose ainsi de procéder à une évaluation, sur le terrain et en laboratoire, des conséquences de cet épandage vis-à-vis de la qualité des sols et des eaux et d'en déduire les quantités à épandre pour minimiser les risques encourus.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Plan d'expérience

L'évolution des caractéristiques du sol et de la composition chimique de la phase liquide après épandage a été suivie à partir d'études conduites sur le terrain, en conditions proches de la pratique agricole, et en laboratoire, sur un dispositif de colonnes de sol reconstitué.

Sur le terrain, l'expérimentation a été réalisée sur un sol de type alluvial (Fluvisol calcaire typique, à horizon minéral pachique de texture sableuse fine et grossière), et ne présentant pas de trace d'hydromorphie (tableau 1). La texture de la zone travaillée (sol nu, friche récente) est limono-argilo-sableuse (tableau 2), le sous-sol présentant une texture variable selon les points d'observation (sablimoneux, sablo-argileux à sableux). Trois parcelles de 400 m² ont été comparées : une parcelle témoin, sans apport de pommes (0 Mg ha⁻¹), et deux parcelles ayant reçu respectivement 500 Mg ha⁻¹ et 1000 Mg ha⁻¹ de fruits. En l'absence de références bibliographiques sur le sujet, et compte tenu des quantités annuelles parfois importantes de pommes détruites, nous avons choisi une dose maximale élevée (1000 Mg ha⁻¹), de façon à analyser les conséquences géochimiques de ces apports en conditions extrêmes. Avant incorporation des pommes au sol, une analyse de leur composition chimique moyenne a été effectuée (tableau 3). La densité sèche du sol a été mesurée par transmission gamma (Bertuzzi *et al.*, 1987) et rétrodiffusion, et est située dans la gamme [1,41 – 1,61] entre 0 et 90 cm de profondeur.

L'expérimentation s'est déroulée sur une période de 10 mois, du 08/11/95 au 20/08/96. Les pommes, broyées grossièrement ont été incorporées (06/11/95) dans la couche 00-30 cm (photo 1). Le suivi de la composition de la solution du sol a été réalisé à partir de prélèvements de sol à la tarière avec un pas de 30 cm, de la surface jusqu'à 90 cm de profondeur (4 répétitions sont réalisées à chaque prélèvement, les résultats présentés correspondant à la moyenne des mesures effectuées sur les 4 répétitions). La fréquence des prélèvements a varié en fonction de la vitesse d'évolution des phénomènes, allant de quelques jours à quelques semaines. Durant l'expérimentation, le sens des flux hydriques a été mesuré par des tensiomètres à mercure, la teneur en eau par mesure neutronique et gravimétrique en adoptant un pas de mesure de 10 cm, et la température du sol a été mesurée avec des sondes de platine. En ce qui concerne les conditions climatiques, nous avons mesuré la tempéra-

Tableau 1 - Profil pédologique de la parcelle expérimentale.**Table 1** - Soil profile description of the experimental plot.

Horizon Type	Profondeur (m)	Couleur Munsell	Caractères morphologiques
AL1 (z)	0 à 0,05	10YR 4/4	Horizon travaillé, organique, brun, LAS Structure micropolyédrique fine Porosité élevée, racines fines et très fines
AL2z	0,05 à 0,25	10YR 4/4	Horizon travaillé, organique, brun, LAS Structure continue, sous-structure micropolyédrique Porosité élevée, racines fines, activité biologique
	0,25 à 0,55		Matériau fragile, faible cohésion Grosses racines Limite d'horizon distincte, ondulée
	0,55 à 1,80		Horizon pachique d'apport alluvial Non caillouteux, brun jaunâtre, SL/SA Structure continue, sous-structure particulaire Peu organique, porosité fine, faible cohésion Pas d'activité biologique, devient plus sableux, SA/S Pas de racines autres que débris noirâtres

Tableau 2 - Caractéristiques physiques et chimiques du sol (juste avant épandage).**Table 2** - Physical and chemical characteristics of the soil (just before waste deposition).

Paramètres	Profondeur m	
	0,20 – 0,40	0,70 – 1,00
	%	%
Argile	22,7	12,8
Limon	37,4	24,4
Sable	39,9	62,8
CaCO ₃	27,5	22,8
	g kg⁻¹	g kg⁻¹
Matière organique	13,2	4,0
Carbone organique	7,7	2,3
Azote organique	0,78	0,21
Rapport C/N	9,9	10,9
pH (eau)	8,5	8,7
	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹
N-NO ₃ ⁻	8,6	3,8
N-NH ₄ ⁺	1,15	0,7
	cmol kg⁻¹	cmol kg⁻¹
CEC	8,9	5,6
Mg (échangeable)	1,35	0,97
K (échangeable)	0,76	0,24
Na (échangeable)	0,025	0,042

Tableau 3 - Composition de la pomme sur la base de la masse sèche (la teneur en eau est de 900 g kg⁻¹).**Table 3** - Apple composition on a dry mass basis (apple water content is 900 g kg⁻¹).

Paramètres	Composition g kg ⁻¹
CaCO ₃ (total)	< 2
C-organique	408,0
N-organique	4,45
Rapport C/N	91,7
Ca ⁺⁺	0,5
Mg ⁺⁺	0,3
K ⁺	8,9
Na ⁺	<0,2
Fe	< 0,2
Mn ⁺⁺	<0,01
P	0,6

ture de l'air, le rayonnement net, la vitesse du vent et les pluies à l'aide d'un pluviographe.

Au laboratoire, l'étude a été conduite en milieu contrôlé, la température ayant été maintenue à $20 \pm 0,5$ °C tout au long de l'expérience. Les 3 traitements retenus comportent un témoin (0 Mg ha^{-1}), une dose maximale d'incorporation de 500 Mg ha^{-1} , et une dose intermédiaire (non réalisée sur le terrain) de 200 Mg ha^{-1} . Le choix de doses apportées (plus faibles que sur le terrain) provient du fait que les expérimentations de terrain (antérieures) avaient montré que la dose maximale choisie (1000 Mg ha^{-1}) induisait des conséquences géochimiques extrêmes, probablement trop risquées dans une optique opérationnelle. Il nous a donc paru préférable de diminuer la dose maximale (500 Mg ha^{-1}), tout en affinant l'observation pour des doses intermédiaires (200 Mg ha^{-1}).

L'expérience en laboratoire s'est déroulée sur 13 mois, du 28/04/97 au 27/05/98, et comporte trois périodes d'irrigation séparées par deux périodes de dessèchement de plusieurs semaines (tableau 4). Le profil de sol 00-90 cm de la parcelle d'étude a été reconstitué dans des colonnes de Plexiglas de 95 cm de longueur et 9,4 cm de diamètre. Le sol (agrégats 630-2000 μm) est mis en place couche par couche, chacune étant d'une épaisseur de 30 cm. Dans la couche de surface (00-30 cm), les pommes broyées sont incorporées par couche d'environ 1 cm tous les 3 cm de sol. Afin d'assurer un drainage non limitant, une grille plastique (porosité 200 μm) et sur laquelle est disposé un lit de billes de verre inerte de 1 mm de diamètre, est placée à la base de la colonne. Le remplissage se fait sous eau, en humectant progressivement le sol par la base ce qui évite l'éclatement des agrégats et le piégeage des bulles d'air. Les colonnes sont isolées de la lumière par un film de plastique noir afin d'éviter tout processus photochimique et limiter le développement de végétation. Pour assurer en surface du sol une bonne répartition de l'eau d'irrigation, un lit de billes de verres (1 mm de diamètre) est mis en place sur lequel on dépose un tuyau en spirale, percé de trous régulièrement espacés et relié à une pompe à galets. La fréquence d'irrigation est hebdomadaire et après chaque irrigation, l'eau de drainage est récupérée à la base de chaque colonne. La 1^{re} fraction correspond à un drainage rapide, d'une durée de 4 heures, et constitue en moyenne 60 % du volume d'eau apporté. La 2^e fraction est recueillie 21 heures après le début du drainage et représente en moyenne 25 % du volume apporté d'eau. La 3^e et der-

nière fraction est recueillie 142 heures après le début du drainage. Une deuxième série d'expériences a été réalisée en laboratoire. Elle ne diffère de la précédente que par la fréquence des irrigations (1 irrigation toutes les 2 semaines au lieu de chaque semaine). Chaque irrigation, qu'elle soit hebdomadaire ou bihebdomadaire, correspond toujours à la même dose. Il en résulte que dans le cas d'une irrigation toutes les 2 semaines, la dose totale d'irrigation est égale à la moitié de la dose totale reçue avec une irrigation hebdomadaire. Globalement, les résultats (non présentés) sont très similaires entre les 2 séries d'expériences, et la seconde série expérimentale peut ainsi être considérée comme une pseudo-répétition de la première, confirmant qualitativement et quantitativement la stabilité des résultats obtenus sur la première série d'expériences. L'eau apportée (tableau 5) provient de la nappe alluviale diluée au 1/5 par de l'eau déminéralisée afin de limiter la concentration des éléments minéraux qui pourraient masquer les phénomènes mis en jeu lors de la dégradation des pommes.

Suivi de la solution du sol

La solution du sol, extraite des prélèvements de sol suivant un rapport sol-eau égal à 1/2 pour le suivi de terrain, et les eaux de drainage obtenues à la base des colonnes pour le suivi en laboratoire, sont filtrées à 0,45 μm et conditionnées en fonction des analyses à effectuer. Une fraction de 20 ml est acidifiée par une solution HCl 0,5 N (10 μl) pour la détermination des métaux (Fe^{++} , Mn^{++}) par absorption atomique (Pinta *et al.*, 1971), et pour l'analyse des cations majeurs (Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ , Na^+ , NH_4^+) qui sont mesurés par absorption atomique pour l'étude de terrain, et par électrophorèse capillaire méthode CIA pour l'étude de laboratoire (Waters, 1993; de Cockborne et Sévenier, 1998). Une autre fraction est préparée par ajout de 300 μl de NaN_2 à 30 g l⁻¹ pour les dosages du carbone organique et inorganique au COTmètre (TOC 5050 A, Shimadzu). La fraction restante est utilisée pour les dosages des anions (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^-) par électrophorèse capillaire méthode CIA et de l'alcalinité carbonatée et non carbonatée par titrimétrie (Bourrié, 1976). Le pH, le potentiel d'oxydoréduction (Eh) et la température sont mesurés directement dans la carotte de sol humide lors du prélèvement pour l'étude de terrain. Dans les eaux de drainage en laboratoire le pH et le Eh sont mesurés sur la première fraction drainée.

Tableau 4 - Calendrier des périodes d'irrigation et de dessèchement pour l'étude de laboratoire.

Table 4 - Irrigation timing and drying periods for the laboratory experiments.

Périodes d'irrigation	Nombre d'irrigations	Hauteur d'eau Cumulée en mm	Périodes de dessèchement
28/04/97 au 07/07/97	11	792	07/07/97 au 06/10/97
06/10/97 au 03/11/97	5	379	03/11/97 au 27/04/98
27/04/98 au 27/05/98	5	292	

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Variabilité chimique spatio-temporelle estimée *in situ*

Le *tableau 6* donne quelques caractéristiques de la variabilité spatiale des quantités de Cl^- , SO_4^{2-} , and N-NO_3^- , mesurées juste après apport des pommes sur le terrain (9 novembre 1995). Cl^- peut être considéré comme un traceur chimique pour l'eau, SO_4^{2-} peut être considéré également comme un traceur pour l'eau mais aussi un indicateur de la sulfato-réduction, tandis que la concentration en NO_3^- résulte à la fois des processus de transport et de biotransformation. Globalement, la variabilité spatiale est importante (coefficients de variation supérieurs à 20 %), particulièrement pour le traitement 1 000 Mg ha^{-1} . Ceci est probablement à mettre en relation avec l'hétérogénéité induite par l'incorporation mécanique des pommes dans le profil. Cette variabilité spatiale est rémanente pendant plusieurs mois (*tableau 7*), en particulier pour le traitement de 1 000 Mg ha^{-1} et pour SO_4^{2-} . Cependant, au fur et à mesure de la décroissance des concentrations moyennes en Cl^- and SO_4^{2-} au cours du temps, les écarts-types (en valeur absolue) deviennent parfois faibles plusieurs mois après apport.

Etat physico-chimique du milieu : Eh et pH

Sur le terrain, on observe dans le cas de la parcelle témoin (0 Mg ha^{-1}), une valeur de Eh de l'ordre de 500 mV, qui varie peu sur l'ensemble du profil et au cours du temps (*figure 1a*). Le milieu est oxydant et bien aéré. En revanche, pour la parcelle 1 000 Mg ha^{-1} , on observe une forte variation du potentiel d'oxydoréduction dans la

couche 00-30 cm. Après apport de matière organique, les phénomènes de réduction sont très intenses (*figure 1b*), avec des valeurs de potentiel d'oxydoréduction négatives. En été, le sol se des-sèche, le milieu redevient aéré et oxydant, et le potentiel d'oxydoréduction remonte vers des valeurs positives. La parcelle ayant reçu 500 Mg ha^{-1} de pommes présente des valeurs intermédiaires entre la parcelle témoin (0 Mg ha^{-1}) et la parcelle à 1 000 Mg ha^{-1} .

Tableau 5 - Composition moyenne de l'eau d'irrigation.

Table 5 - Mean characteristics of the irrigation water.

Paramètres	Concentration mg l^{-1}
Cl^-	3,5
S-SO_4^{2-}	18,0
C-CO_3^{2-}	12,1
C-organique	1,2
N-NO_3^-	0,6
N-NO_2^-	0,0
N-NH_4^+	0,0
Ca^{++}	21,8
Mg^{++}	3,3
K^+	0,4
Na^+	3,1
Mn^{++}	0,0

Tableau 6 - Variabilité spatiale (moyenne, écart-type, et coefficient de variation sur 4 répétitions) pour les quantités de Cl^- , SO_4^{2-} , N-NO_3^- mesurées dans le profil (0 – 0,90 m) au cours de l'expérience de terrain (9 Novembre 1995, témoin, 500 Mg ha^{-1} , 1000 Mg ha^{-1}).

Table 6 - Spatial variability (mean, standard deviation and coefficient of variation for 4 replicates) for Cl^- , SO_4^{2-} , N-NO_3^- , measured in the 0 – 0.90 m soil layer in the experimental plots (November 9, 1995, untreated soil, 500 Mg ha^{-1} , 1000 Mg ha^{-1}).

	Traitement	Moyenne kg ha^{-1}	Ecart-type kg ha^{-1}	Coefficient de variation %
Cl^-	Témoin	147	40	27
	500 Mg ha^{-1}	126	32	25
	1 000 Mg ha^{-1}	192	88	46
SO_4^{2-}	Témoin	248	49	20
	500 Mg ha^{-1}	242	124	51
	1 000 Mg ha^{-1}	352	212	60
N-NO_3^-	Témoin	53	17	32
	500 Mg ha^{-1}	23	14	61
	1 000 Mg ha^{-1}	42	43	102

Tableau 7 - Variabilité temporelle (moyenne et coefficient de variation pour 4 répétitions par date) pour les concentrations en Cl^- et SO_4^{2-} mesurées à la profondeur de 0,90 m (bougies poreuses) pour l'expérience de terrain (témoin et traitement 1000 Mg ha^{-1}).

Table 7 - Temporal variability (mean and coefficient of variation for 4 replicates per date) for Cl^- and SO_4^{2-} concentrations measured at the 0.90 m depth in the experimental plots with porous cups (untreated soil and 1000 Mg ha^{-1}).

Date	Cl^-				SO_4^{2-}			
	Témoin		1 000 Mg ha^{-1}		Témoin		1 000 Mg ha^{-1}	
	Moy. mg l^{-1}	CV %						
29 Nov	58	33	53	28	59	29	56	16
6 Déc	74	41	48	35	63	27	41	15
13 Déc	70	47	50	36	59	24	43	16
19 Déc	74	49	37	59	58	29	28	43
3 Jan	69	38	46	41	60	28	26	46
10 Jan	55	56	41	41	54	28	24	46
17 Jan	39	44	36	66	51	20	23	39
25 Jan	38	63	36	39	45	24	16	44
31 Jan	29	62	18	117	45	16	12	83
7 Fév	28	71	24	71	41	20	11	23
14 Fév	-	-	26	38	-	-	8	27
22 Fév	20	80	16	119	44	16	5	92
29 Fév	18	78	28	39	34	59	6	43
3 Mar	-	-	26	46	-	-	5	26
13 Mar	16	100	25	40	43	12	4	17
28 Mar	10	90	21	52	42	12	3	20
3 Avr	11	82	21	52	39	10	3	17
11 Avr	16	56	24	58	42	14	3	13
24 Avr	7	71	22	59	42	12	2	48
14 Mai	-	-	22	59	-	-	3	57

En laboratoire, les eaux drainées à la base des colonnes correspondant au traitement témoin (0 Mg ha^{-1}) et au traitement à 200 Mg ha^{-1} présentent des valeurs de Eh qui varient entre 400 et 500 mV quelle que soit la période d'irrigation. Les solutions drainées à la base de la colonne 500 Mg ha^{-1} lors de la première période d'irrigation se situent, sauf pour les 2 dernières irrigations, à des valeurs de Eh de l'ordre de 200 à 300 mV. Pour l'ensemble des traitements, les deux autres périodes d'irrigation, situées après une première longue phase de dessèchement, drainent des eaux correspondant à un milieu relativement oxydant (Eh situé entre 450 à 550 mV) et comparable au potentiel d'oxydoréduction observé sur le témoin *in situ* (résultats non présentés).

Sur le terrain, l'évolution des mesures de pH en fonction du temps et de la profondeur (figure 2a) montre qu'il y a peu de variations pour la parcelle témoin (0 Mg ha^{-1}). Les variations observées en surface correspondent aux variations saisonnières : en autom-

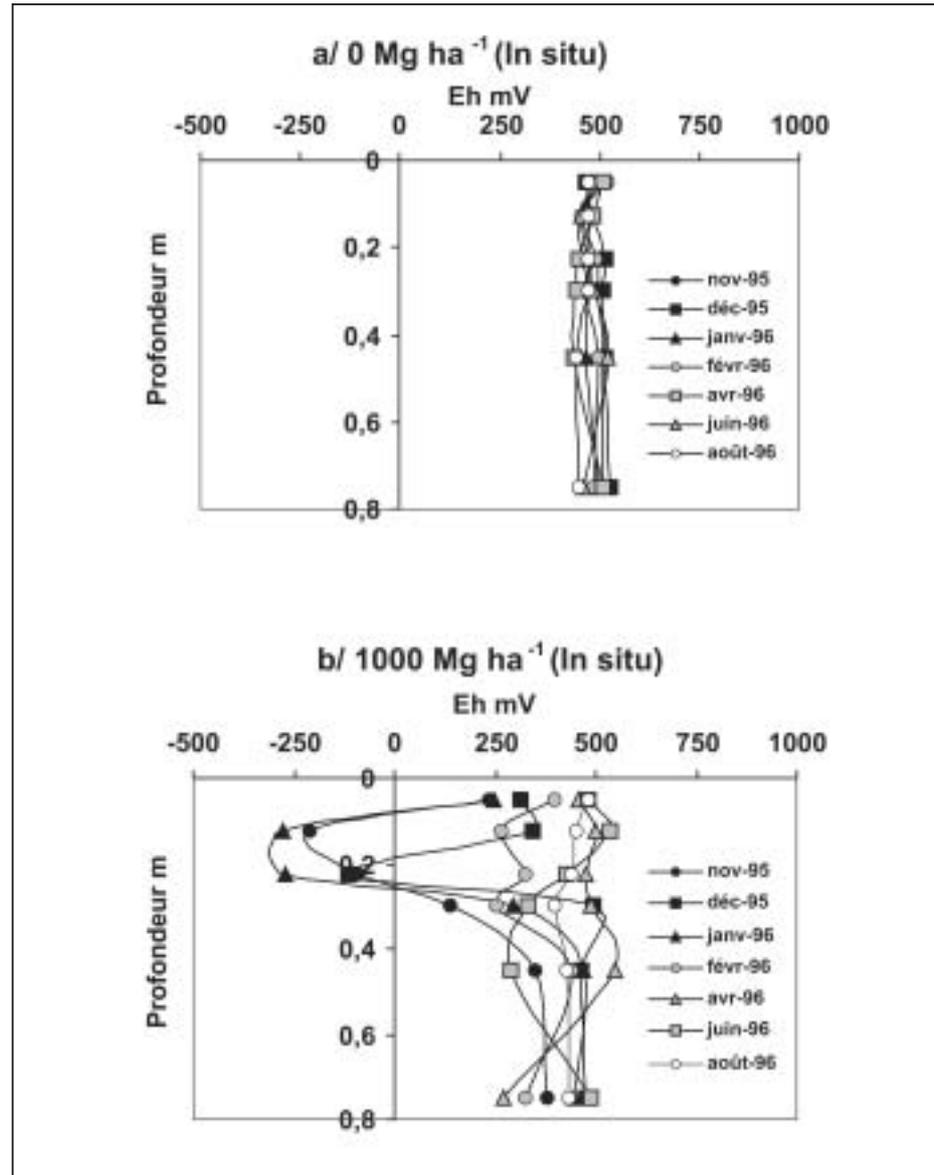
ne et en hiver, les fortes pluies entraînent une légère asphyxie du sol. Le CO_2 produit par respiration microbienne reste piégé dans le sol, entraînant alors un accroissement de sa pression partielle, ce qui a pour conséquence un léger abaissement de pH. Pour la parcelle à 1000 Mg ha^{-1} , les variations de pH sont par contre importantes sur l'ensemble du profil (figure 2b). Il y a probablement d'une part, production importante de CO_2 par respiration de la population microbienne qui prolifère suite à l'apport de la source carbonée et d'autre part, formation d'acides organiques en situation anaérobie (Stumm et Morgan, 1996). Lorsque le sol est de nouveau aéré en été, l'oxygène du sol se renouvelle en induisant une remontée du pH vers 7 à 8. Globalement, la parcelle à 500 Mg ha^{-1} donne des résultats intermédiaires entre celle à 0 Mg ha^{-1} et celle à 1000 Mg ha^{-1} .

En laboratoire, la valeur de pH des eaux de drainage pour les traitements témoin et à 200 Mg ha^{-1} se situe dans la fourchette 7 à 8, quelle que soit la période d'irrigation. Ces valeurs sont ainsi tout

Figure 1 - Evolution du potentiel d'oxydoréduction (Eh) en profondeur et dans le temps (Etude de terrain).

a/ Parcelle 0 Mg ha⁻¹ – b/ Parcelle 1 000 Mg ha⁻¹.

Figure 1 - Redox potential profiles versus time for the field plots (Field experiments) a/ untreated soil 0 Mg ha⁻¹ – b/ 1 000 Mg apple ha⁻¹.



à fait compatibles avec celles mesurées sur le traitement témoin *in situ* à la même profondeur. En revanche, les eaux drainées à la base de la colonne 500 Mg ha⁻¹ lors de la première période d'irrigation présentent des valeurs de pH situées entre 6 et 7 pour les trois premières irrigations. Par la suite, cette valeur augmente et varie autour d'une moyenne de 7,4±0,2. Il y a donc ici aussi une bonne correspondance entre les résultats observés en laboratoire et sur le terrain à la même profondeur.

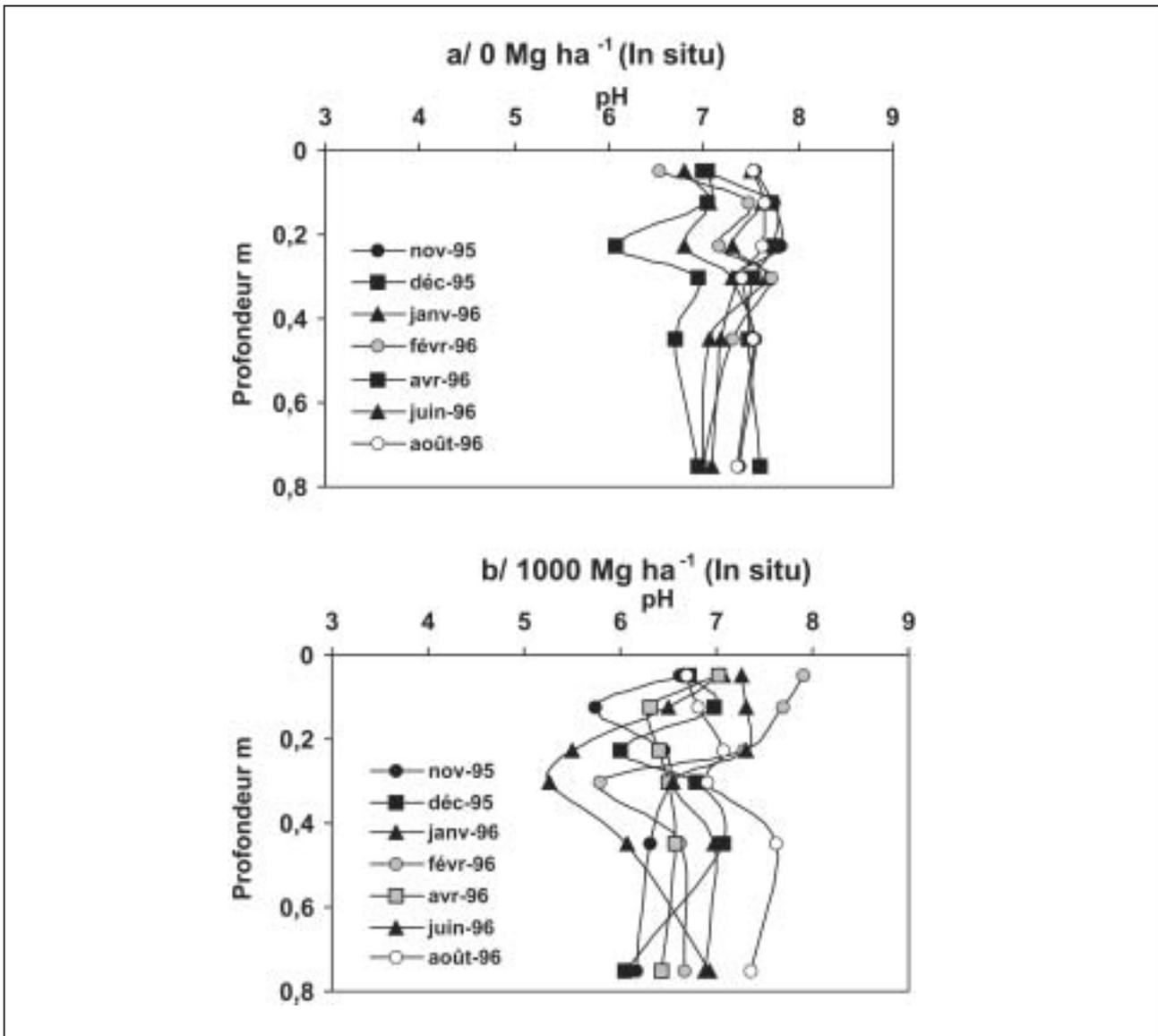
Azote nitrique, sulfate et carbone organique

Sur le terrain, on observe pour la parcelle témoin (0 Mg ha⁻¹) un lessivage du nitrate consécutif aux pluies. Par la suite, la teneur en nitrate dans la couche 00-90 cm, se stabilise autour d'une valeur

moyenne de 30 kg ha⁻¹ (figure 3). La disparition de N-NO₃⁻ des parcelles ayant reçu l'épandage de pommes (figure 3), résulte probablement de deux phénomènes : immobilisation de l'azote minéral par la biomasse microbienne, à relier au rapport C/N très élevé des pommes (92), et dénitrification suite au développement rapide d'une population microbienne dénitrifiante en milieu anaérobie. En été, suite à l'augmentation de la température et de l'évaporation, le sol se dessèche progressivement et le milieu redevient oxydant. On observe alors un accroissement de la teneur en N-NO₃⁻ de la solution du sol, dû à la minéralisation de la matière organique préalablement immobilisée. Cet accroissement est plus précoce pour la parcelle 500 Mg ha⁻¹ que pour celle de 1000 Mg ha⁻¹ (figure 3). Ce décalage résulte probablement, à la fois d'une immobilisation d'azote

Figure 2 - Evolution du pH en profondeur et dans le temps (Etude de terrain). a/ Parcelle 0 Mg ha⁻¹ – b/ Parcelle 1 000 Mg ha⁻¹.

Figure 2 - pH profiles versus time for the field plots (Field experiments) a/ untreated soil 0 Mg ha⁻¹ – b/ 1 000 Mg apple ha⁻¹.



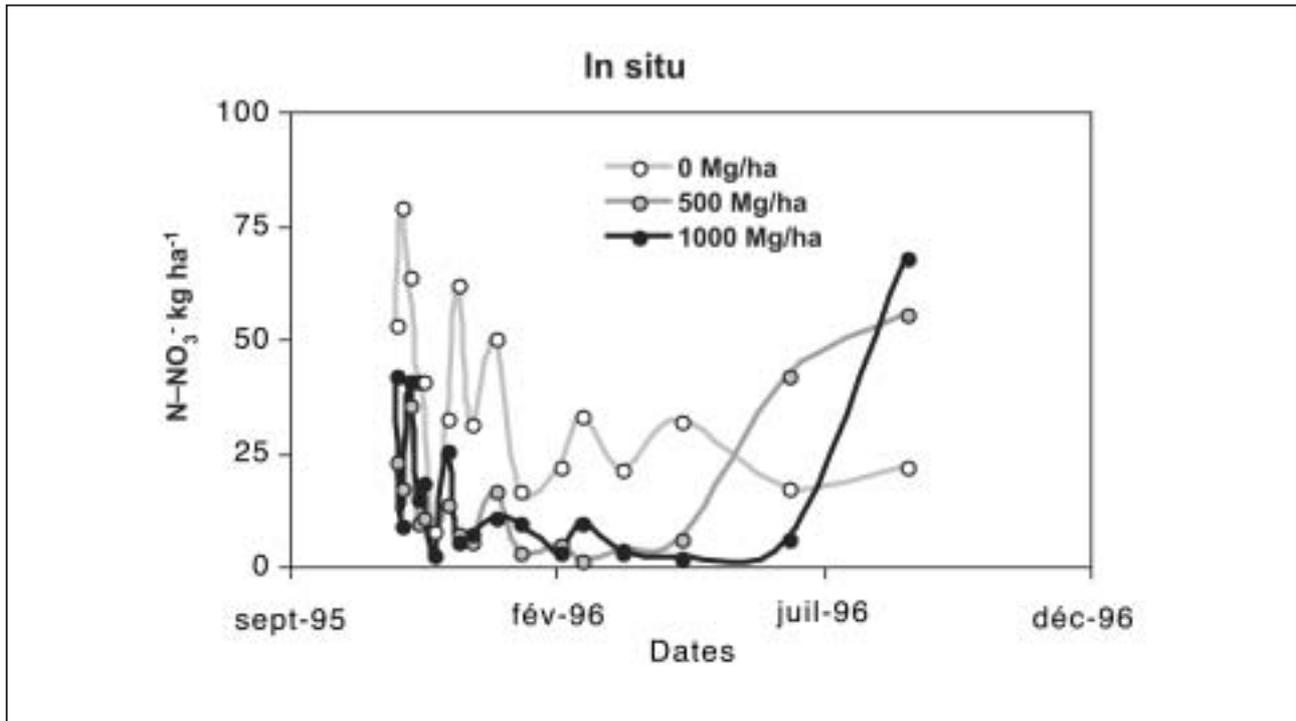
moins longue dans le traitement 500 Mg ha⁻¹ que dans le traitement 1 000 Mg ha⁻¹ due à la différence de quantité de matière organique apportée au sol, et de la différence d'apport d'eau liée à l'apport de pommes entre les deux traitements (le passage de 500 Mg ha⁻¹ à 1 000 Mg ha⁻¹ correspond en effet à un apport supplémentaire de 45 mm d'eau favorisant les conditions anaérobies). Dans ces conditions, la minéralisation apparaît plus tardivement dans le traitement à 1 000 Mg ha⁻¹.

En laboratoire, l'évolution de la teneur en nitrate des eaux de drainage à la base de la colonne témoin (0 Mg ha⁻¹) en première période d'irrigation a un comportement similaire à la parcelle témoin. Le

flux cumulé de N-NO₃⁻ lessivé à la base du dispositif pendant la 1^{re} période d'irrigation est estimé à 181 kg ha⁻¹ (figure 4). La teneur en N-NO₃⁻ des eaux de drainage des colonnes 200 Mg ha⁻¹ et 500 Mg ha⁻¹ est nulle dès les premières irrigations suite probablement à l'immobilisation et à la dénitrification (figure 4). La projection (figure 5) des données expérimentales dans un diagramme de stabilité NO₃⁻ - NH₄⁺ montre la possibilité d'une nitrification pour le traitement témoin, d'une nitrification et dénitrification en fonction des conditions de Eh et pH pour le traitement 200 Mg ha⁻¹, et d'un blocage de la dégradation au stade ammonification pour le traitement à 500 Mg ha⁻¹. Au-delà d'une hauteur d'eau cumulée d'irri-

Figure 3 - Evolution du stock de $N-NO_3^-$ en fonction du temps dans le profil 00-90 cm pour les apports de pommes 0 $Mg\ ha^{-1}$, 500 $Mg\ ha^{-1}$ et 1000 $Mg\ ha^{-1}$ (Etude de terrain).

Figure 3 - Evolution of $N-NO_3^-$ in the 00-90 cm soil layer for the 0 $Mg\ ha^{-1}$, 500 $Mg\ ha^{-1}$ and 1000 $Mg\ ha^{-1}$ treatments (Field experiments).



gation de 500 mm, la teneur en $N-NO_3^-$ croît de nouveau pour la colonne 200 $Mg\ ha^{-1}$, jusqu'à un flux cumulé en $N-NO_3^-$ à la base du dispositif sur la 1^{re} période d'irrigation de 115 $kg\ ha^{-1}$. Pour la colonne 500 $Mg\ ha^{-1}$, il y a disparition quasi totale de l'ion nitrate de la solution du sol pendant toute la 1^{re} période d'irrigation et le flux cumulé d'azote nitrique estimé à la base du dispositif n'est plus que de 6 $kg\ ha^{-1}$.

Parallèlement à la disparition de l'azote nitrique, on observe sur le terrain (résultats non présentés) et en laboratoire en comparant la colonne 500 $Mg\ ha^{-1}$ au témoin 0 $Mg\ ha^{-1}$ (figure 6), la décroissance, puis la disparition, de l'ion sulfate, suivies finalement d'une réapparition, la colonne 200 $Mg\ ha^{-1}$ ayant un comportement similaire au témoin. Le milieu fortement réducteur induit probablement la transformation des sulfates en polysulfures et/ou sulfures. Le sulfure peut en effet se former si $pE + pH < 2,59$, ce qui est atteint sur le terrain les 2 premiers mois (figures 1 et 2). Si nous extrapolons à l'hectare les résultats obtenus sur colonnes, la quantité cumulée de sulfate lessivé lors de la première période d'irrigation est en moyenne de 530 $kg\ ha^{-1}$ pour le traitement témoin (0 $Mg\ ha^{-1}$) et pour le traitement à 200 $Mg\ ha^{-1}$, et chute à 268 $kg\ ha^{-1}$ pour le traitement à 500 $Mg\ ha^{-1}$. Dans ce trai-

Figure 5 - Diagramme de Pourbaix des formes stables de l'azote (Etude de laboratoire).

Figure 5 - Eh-pH diagram for N (Laboratory experiments).

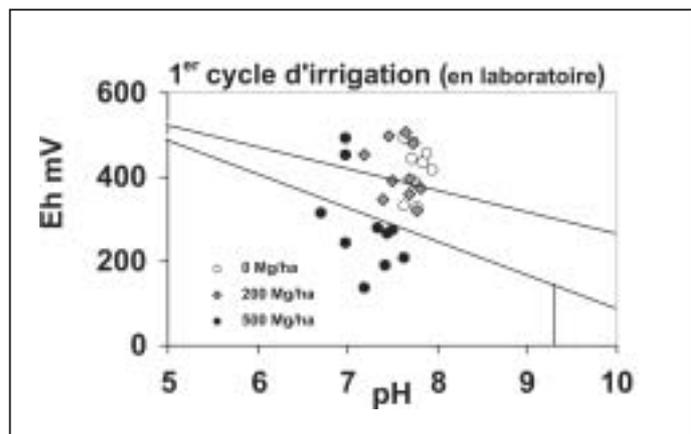


Figure 4 - Flux de $N-NO_3^-$ cumulés à la base de la colonne au cours du 1^{er}, 2^e et 3^e cycles d'irrigation pour les apports de pommes 0 $Mg\ ha^{-1}$, 200 $Mg\ ha^{-1}$ et 500 $Mg\ ha^{-1}$ (Etude de laboratoire).

Figure 4 - Cumulative $N-NO_3^-$ fluxes at the bottom of the column during 3 successive irrigation periods for the 0 $Mg\ ha^{-1}$, 200 $Mg\ ha^{-1}$, 500 $Mg\ ha^{-1}$ apple deposition treatments (Laboratory experiments).

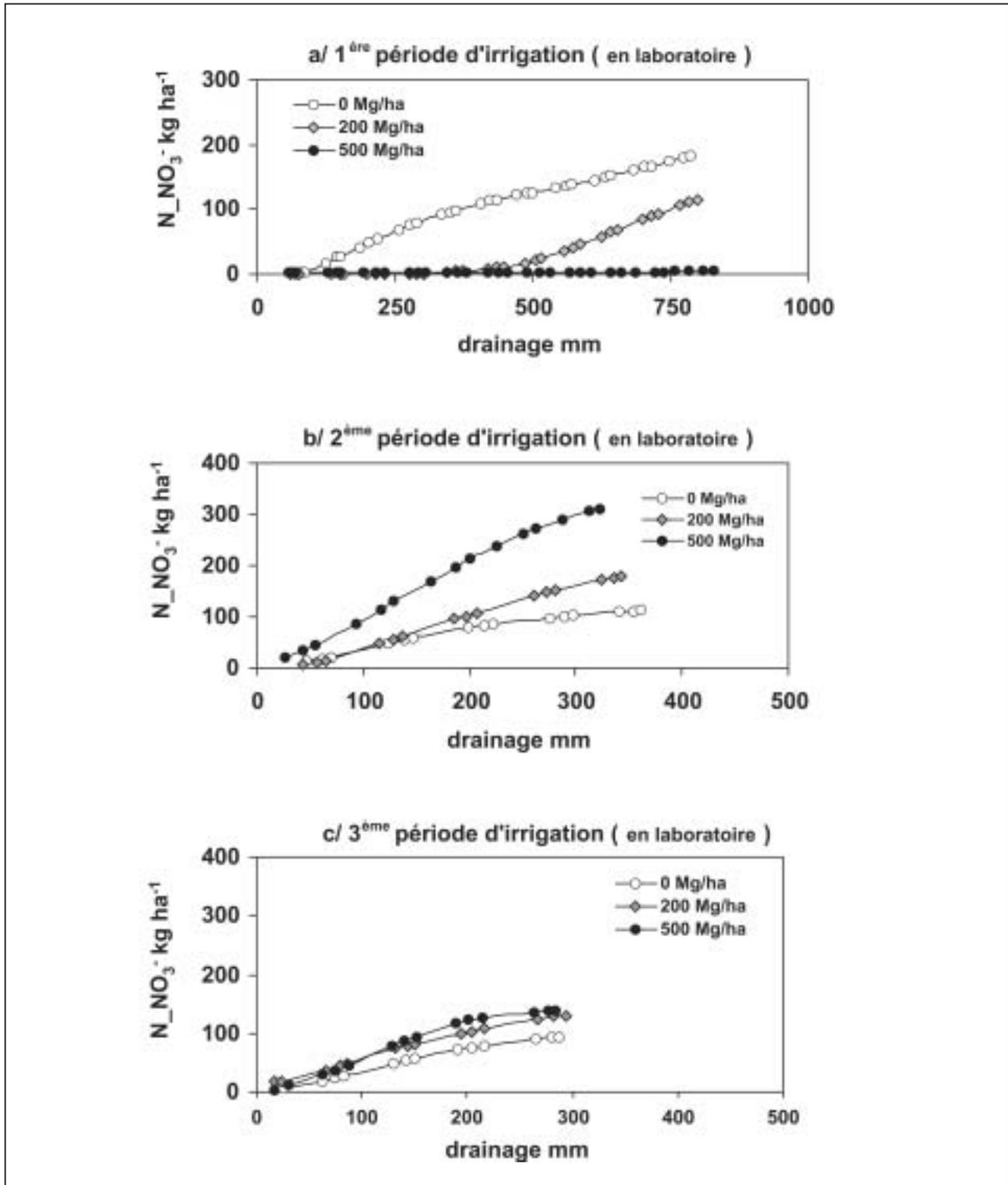


Figure 6 - Flux de SO_4^{2-} cumulés à la base de la colonne au cours du 1^{er}, 2^e et 3^e cycles d'irrigation pour les apports de pommes 0 Mg ha^{-1} , 200 Mg ha^{-1} et 500 Mg ha^{-1} (Etude de laboratoire).

Figure 6 - Cumulative SO_4^{2-} fluxes at the bottom of the column during 3 successive irrigation periods for the 0 Mg ha^{-1} , 200 Mg ha^{-1} , 500 Mg ha^{-1} apple deposition treatments (Laboratory experiments).

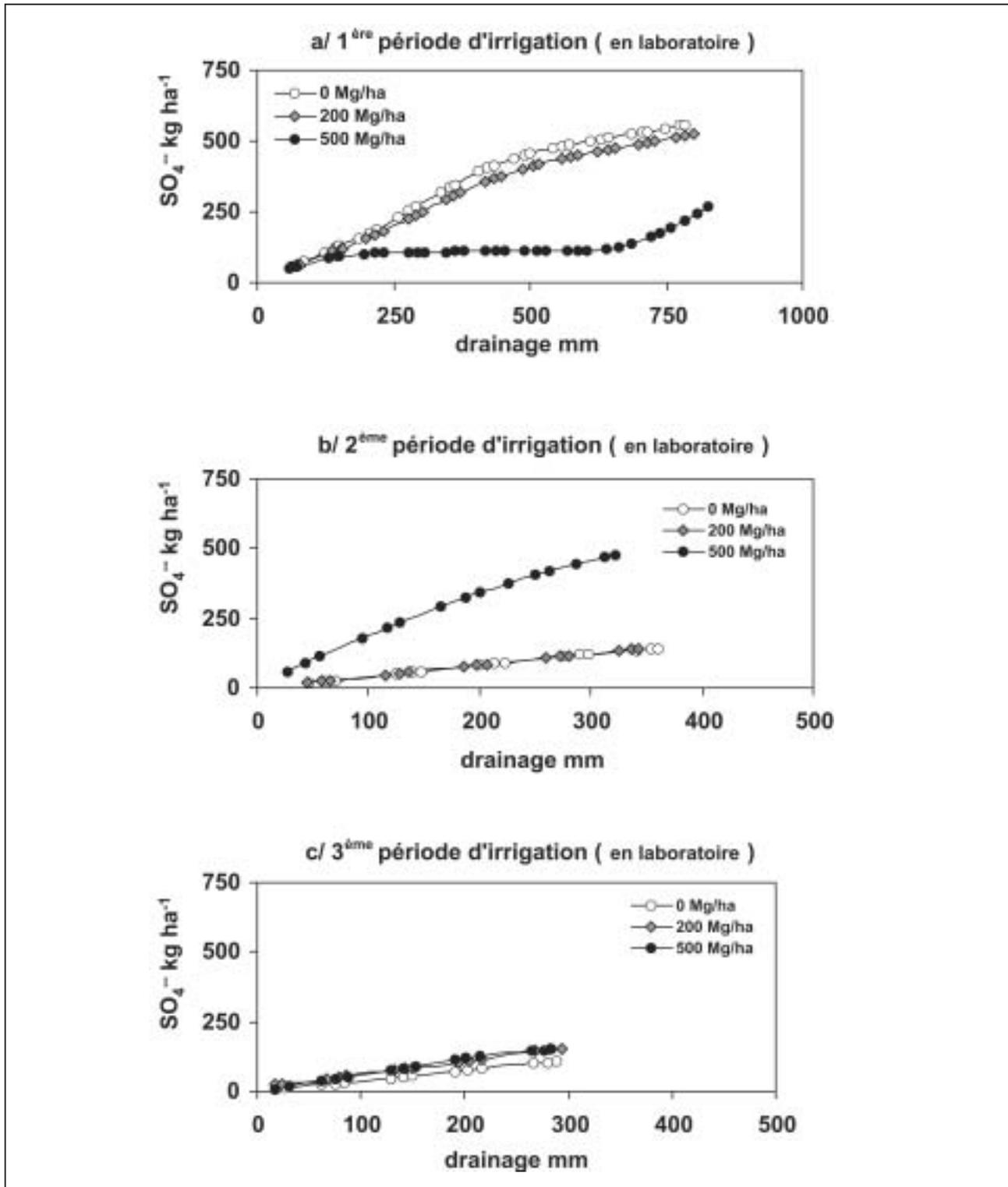
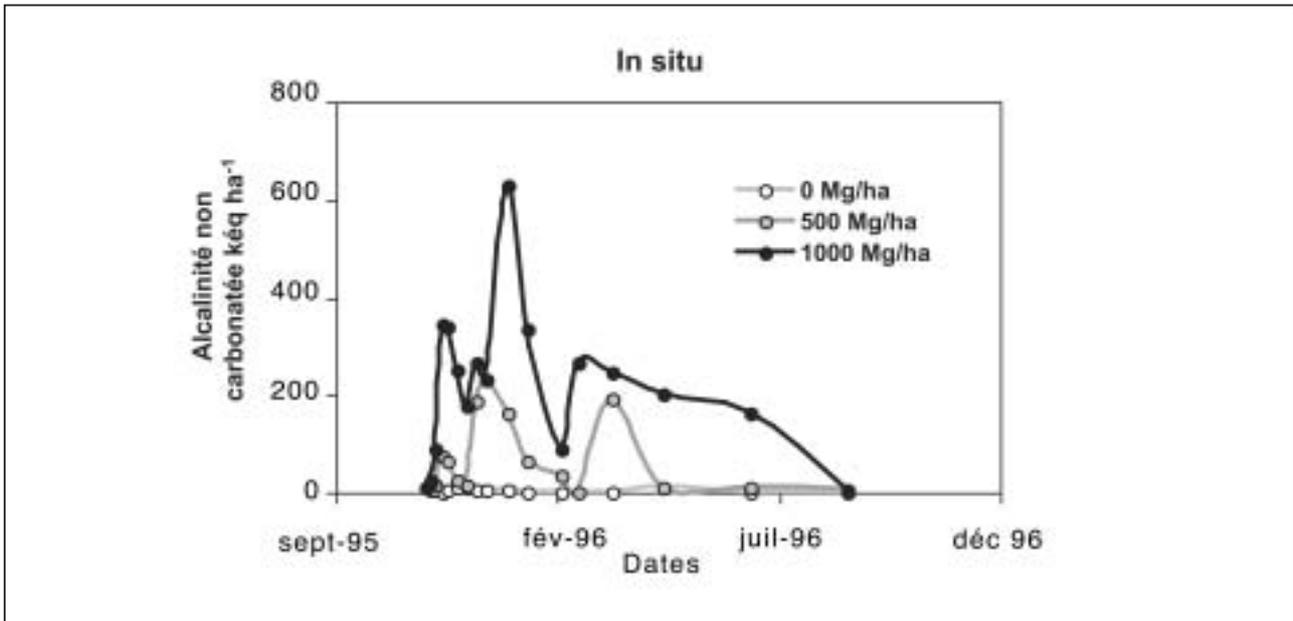


Figure 7 - Evolution de l'alcalinité non-carbonatée (acides organiques faibles) en fonction du temps dans le profil 00-90 cm pour les apports de pommes 0 Mg ha⁻¹, 500 Mg ha⁻¹ et 1000 Mg ha⁻¹ (Etude de terrain).

Figure 7 - Evolution of non-carbonated alkalinity (weak organic acids) in the 00-90 cm soil layer for the 0 Mg ha⁻¹, 500 Mg ha⁻¹ and 1000 Mg ha⁻¹ treatments (Field experiments).



tement, la sulfato-réduction se met probablement en place après le premier apport d'eau, et l'oxydation des polysulfures en sulfate s'amorce lors de la dernière irrigation de la première période. Les anions d'acides organiques formés par fermentation (et assimilés ici quantitativement à l'alcalinité non carbonatée) apparaissent également dans la solution du sol 7 jours après l'épandage dans le cas de l'expérience de terrain (figure 7), et dès la seconde irrigation de la première période d'irrigation dans le cas de l'expérience de laboratoire. L'apparition de ces acides organiques coïncide également avec la disparition de N-NO₃⁻ dans la solution du sol et à un potentiel d'oxydoréduction inférieur à 200 mV. *A contrario*, leur disparition coïncide avec la réapparition de N-NO₃⁻ et de SO₄²⁻ dans la solution du sol, et un potentiel d'oxydoréduction supérieur à 200 mV.

Cations majeurs (Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, K⁺) et métaux (Mn⁺⁺)

Sur le terrain, dès l'incorporation des fruits dans la couche superficielle, les teneurs en calcium, magnésium et potassium de la solution du sol augmentent (figure 8). Dans le cas du potassium, l'une des raisons de cette augmentation peut être en partie liée à l'apport des pommes elles-mêmes, car celles-ci sont riches en potassium (tableau 3). Ainsi, un apport de pommes de 1000 Mg ha⁻¹ correspond à un apport de 890 kg ha⁻¹ de potassium, du même ordre de grandeur que le potassium échangeable initialement présent (1330 kg ha⁻¹ sur la profondeur 0 à 0,30 m). Par ailleurs, l'aug-

mentation de la pression partielle de CO₂ dans le sol et l'apparition d'acides organiques dans la solution du sol contribuent à la dissolution de la calcite: Le calcium solubilisé peut alors être complexé (figure 8), et éventuellement, peut être échangé avec du potassium qui peut alors passer dans la solution du sol. Des métaux, comme le manganèse apparaissent également dans la solution du sol lorsque le milieu est fortement réducteur. L'étude en colonne a permis de mettre en évidence que Mn⁺⁺ apparaît uniquement dans les eaux de drainage de la colonne 500 Mg ha⁻¹, et qu'il présente deux types de complexation (de Cockborne *et al.*, 1997). La première complexation (pic du 10 mai), due aux anions organiques (figure 9), coïncide avec la période de réduction la plus intense, et se trouve de loin la plus importante. La deuxième complexation (pic du 9 juin) apparaît lors du 7^e apport d'eau de la première période, lorsque l'asphyxie est plus modérée, et est probablement d'origine minérale, due essentiellement aux carbonate et bicarbonate.

Conséquences de l'alternance de périodes de dessèchement et d'irrigation

Sur le terrain, le passage de la période hivernale à la période estivale est marqué par le retour à des conditions oxydantes et à une diminution de l'acidité du milieu. En laboratoire, l'apport d'eau lors de la deuxième période d'irrigation conduit de nouveau à un milieu humide, mais, comme sur le terrain, l'absence de carbone organique facilement fermentescible n'induit plus l'installation d'un milieu très

Figure 8 - Evolution de K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} et de l'alcalinité non-carbonatée (AL-NC) dans la solution du sol, en fonction du temps pour le profil 00-90 cm lors d'un apport de pommes 1 000 $Mg\ ha^{-1}$ (Etude de terrain).

Figure 8 - Evolution of the K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} concentrations and non-carbonated alkalinity (AL-NC) in the soil solution in the 00-90 cm soil layer for the 1 000 $Mg\ ha^{-1}$ treatment (Field experiments).

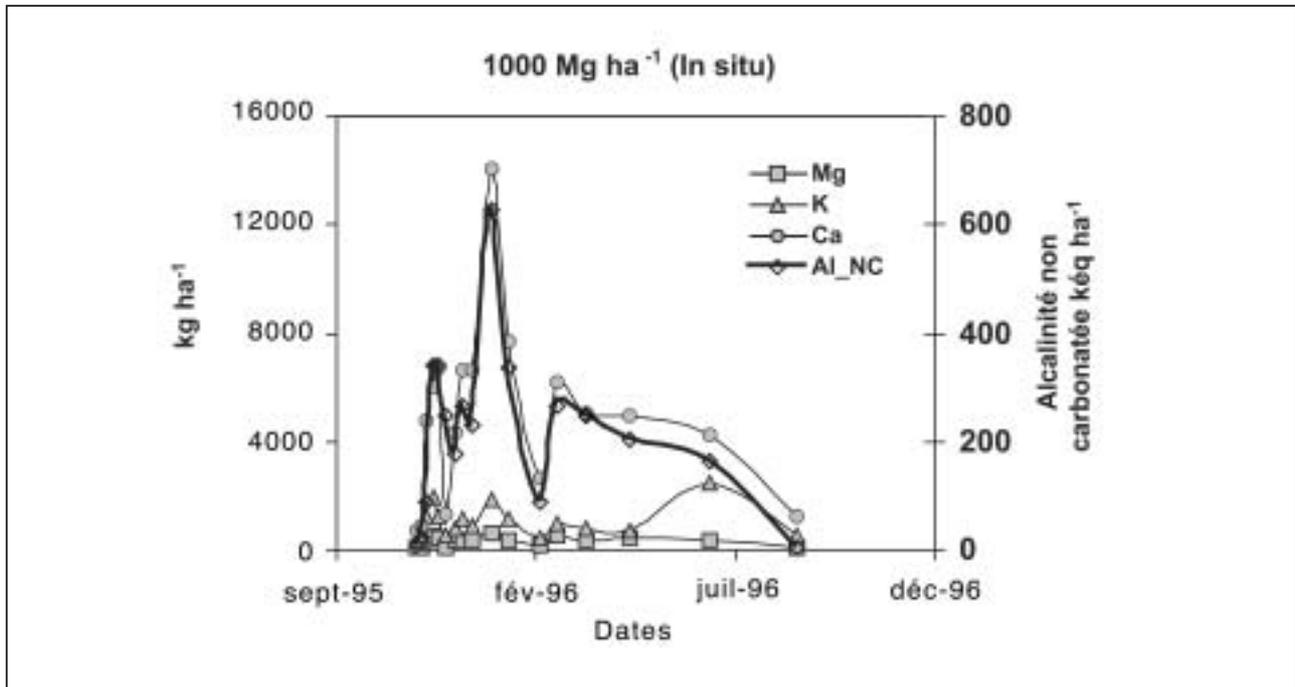
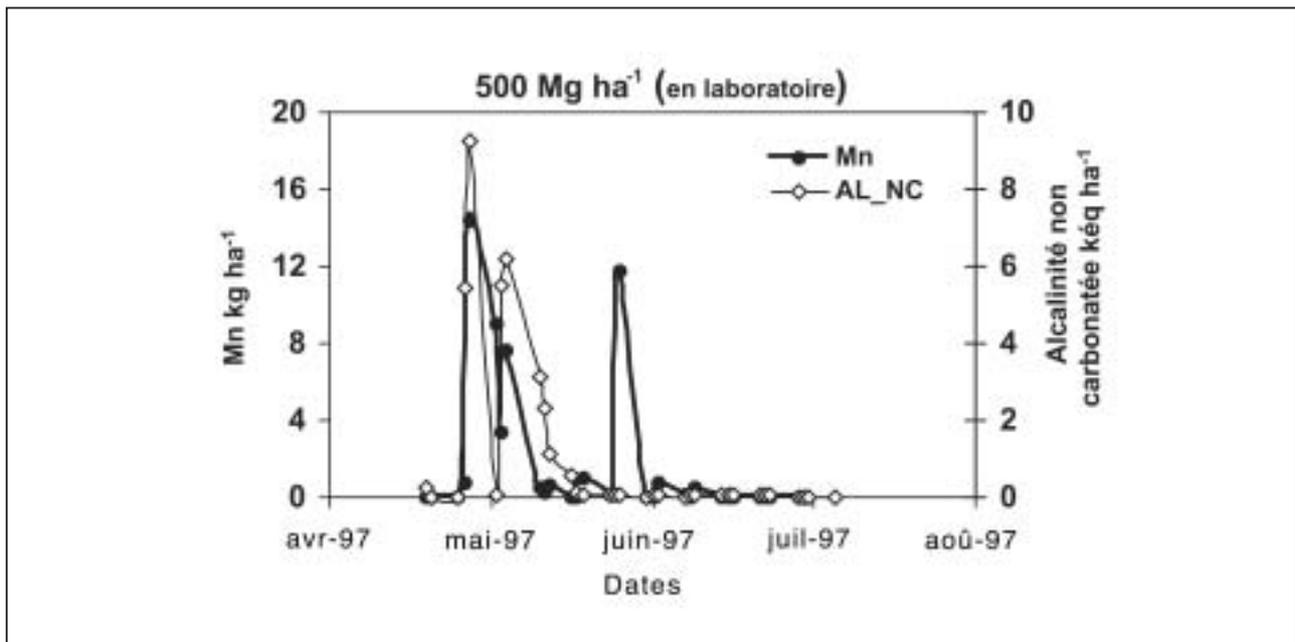


Figure 9 - Evolution en fonction du temps de Mn^{++} et de l'alcalinité non-carbonatée (AL-NC) dans la solution du sol recueillie à la base de la colonne ayant reçu un apport de pommes 500 $Mg\ ha^{-1}$ (Etude de laboratoire).

Figure 9 - Evolution of the Mn^{++} concentration and non-carbonated alkalinity (AL-NC) in the soil solution at the bottom of the column for the 500 $Mg\ ha^{-1}$ treatment (Laboratory experiments).



réducteur. Le pH oscille entre 7,4 et 8,3, et le potentiel d'oxydoréduction est toujours positif et supérieur à 400 mV (données non présentées). En conséquence, les ions Mn^{++} s'oxydent et sont probablement précipités, les acides organiques sont absents de la solution du sol, et les polysulfures formés lors des conditions réductrices peuvent s'oxyder sous forme de sulfate soluble. Parallèlement, la minéralisation de l'azote organique est activée car le carbone devient limitant vis-à-vis de l'immobilisation. Ainsi, lors de cette deuxième période d'irrigation, la quantité de $N-NO_3^-$ lessivée à la base de la colonne du traitement à 500 Mg ha^{-1} (figure 4b) est trois fois plus importante (311 kg ha^{-1}) que dans le cas du témoin (113 kg ha^{-1}). On retrouve le même type de processus avec le sulfate qui peut résulter de l'oxydation des polysulfures (figure 6b). Il est ainsi entraîné par lessivage dans les eaux de drainage à la base du dispositif une quantité de SO_4^{2-} trois fois plus importante pour le traitement 500 Mg ha^{-1} (478 kg ha^{-1}) que pour le témoin (143 kg ha^{-1}). La deuxième période de dessèchement suivie de la troisième période d'irrigation n'apporte pas de modification majeure par rapport à la précédente et les traitements tendent à avoir un comportement uniforme (figures 4c et 6c). Pour les cations majeurs, on n'observe pas lors de la seconde période d'irrigation de différence entre les trois traitements pour K^+ , et on observe de faibles différences pour Ca^{++} (figure 10). Ceci est probablement à mettre en relation avec la disparition d'acides organiques qui a été effective dès que le milieu est redevenu oxydant.

CONCLUSION

Dans ce travail, il s'agissait de définir et d'analyser les différents mécanismes mis en jeu lors de l'épandage de la matière organique fermentescible au sol. Pour l'essentiel, l'incorporation de pommes dans le sol a pour conséquence un abaissement de pH par augmentation probable de la pCO_2 et apparition d'une alcalinité non carbonatée assimilée ici à des anions d'acides organiques. Cet abaissement de pH induit une dissolution des carbonates, en particulier de la calcite. Les quantités de calcium et secondairement de magnésium s'accroissent dans la solution du sol, et au niveau de la capacité d'échange des argiles. Les apports provoquent également une baisse du potentiel Rédox, et la teneur en nitrate diminue, suite à une immobilisation de l'azote minéral et/ou à la dénitrification. La dégradation lente de la matière organique fournit de l'ammonium qui s'accumule et acidifie le sol, et la mise en solution de métaux est possible (Mn). Les acides organiques complexent Ca et Mn et participent au maintien d'un pH bas. Sur le terrain, ces phénomènes se produisent de façon réversible puisque dès que le milieu redevient oxydant, le pH augmente, présentant une valeur moyenne de 7,8 et le potentiel d'oxydoréduction (Eh) positif est supérieur à 400 mV. On observe la disparition de la solution du sol des anions organiques et du manganèse. Les nitrates réapparaissent dans la solution du sol suite à la minéralisation de l'azote organique, dont la quantité sera d'autant plus importante que la quanti-

té incorporée de pommes au sol aura été élevée.

Du point de vue des propositions opérationnelles pour limiter les conséquences négatives de ces épandages sur la qualité des eaux, les résultats obtenus tant lors de l'étude de terrain que de celle de laboratoire font apparaître que la dose épandue au sol ne doit pas excéder 200 Mg ha^{-1} de pommes. Les sols retenus à cet usage devront être si possible calcaires, moyennement filtrants ou du moins non hydromorphes, et la nappe relativement profonde. L'épandage devra se faire de préférence par temps sec. Un travail du sol est conseillé, car il permet une meilleure aération du sol, donc un retour plus rapide à un système oxydant, et l'irrigation est à proscrire. Au cours de la période de dessèchement, il est souhaitable que le sol reçoive une culture, afin de limiter le départ de l'azote nitrique issu de la minéralisation vers la nappe si des pluies surviennent.

Enfin, au-delà des aspects biogéochimiques posés par la gestion de ces épandages, c'est la question même de la gestion de la filière et des pratiques associées qui est posée (de Cockborne, 1998 a, b). Car si le but de cette étude était de préciser les conditions techniques ne conduisant pas à une aberration environnementale, cette pratique n'est que la conséquence d'autres aberrations, d'ordre économique (surproduction), énergétique (coût de production), ou éthique (destruction alimentaire). Cette dernière remarque souligne la nécessité d'une approche globale et intégrée, dès lors que l'on s'intéresse à la gestion des « déchets ».

BIBLIOGRAPHIE

- Aulakh M. S., Doran J. W., Walters D. T., Mosier A. R. and Francis D. D., 1991 - Crop residue type and placement effects on denitrification and mineralization. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55 : 1020-1025.
- Bourrié G., 1976 - Relation entre le pH, l'alcalinité, le pouvoir tampon et les équilibres du CO_2 dans les eaux naturelles. *Bulletin AFES*, n° 3, 141-159.
- Bertuzzi P., Bruckler L., Gabilly Y., and Gaudu J.-C., 1987 - Calibration, field testing and error analysis of a gamma-ray probe for *in situ* measurement of dry bulk density. *Soil Sci.*, 144, 6, 425-436.
- de Cockborne A. M., Vallès V., Bourlet M., Sévenier G., Cabibel B., Bruckler L., 1997 - Environmental consequences of the land application of apples withdrawn from production on the chemical properties of a sandy alluvial soil. Séminaire INRAR - BayFORREST, « Traitement des déchets solides et liquides », Narbonne, 28-29 avril 1997, 8 p.
- de Cockborne A. M. et Sévenier G., 1998 - Détermination par l'électrophorèse capillaire, méthode CIA, des anions minéraux et des cations majeurs. Comparaison avec différentes méthodes. *Spectra Analyse* 205 : 11-16.
- de Cockborne A. M., 1998a - Epandage de pommes et risque pour l'environnement. *INRA Mensuel*, 97, 4-5.
- de Cockborne A. M., 1998b - A propos de l'épandage des pommes. *INRA Mensuel*, 99, 29-31.
- de Cockborne A. M., Vallès V., Bruckler L., Sévenier G., Cabibel B., Bertuzzi P., Buisson V., 1999 - Environmental consequences of apple waste deposition on soil. *J. Environ. Qual.* 28 : 1031-1037.
- de Cockborne A. M., Bruckler L., Sévenier G., Gasc M., 2001 - Nutrient Leaching from soil amended with apple waste. *Agronomie*. 21 : 215-226.
- Coyne M. S., Villalba A. and Blevins R. L., 1995 - Nitrous oxide loss from poultry manure amended soil after rain. *J. Environ. Qual.* 24 : 1091-1096.

Figure 10 - Evolution du flux cumulé de Ca^{++} sous irrigation. a/ 1^{re} période d'irrigation – b/ 2^e période d'irrigation – c/ 3^e période d'irrigation (Etude de laboratoire).

Figure 10 - Evolution of the cumulative leached Ca^{++} flux under irrigation conditions. a/ first period - b/ second period - c/ third period (Laboratory experiments).

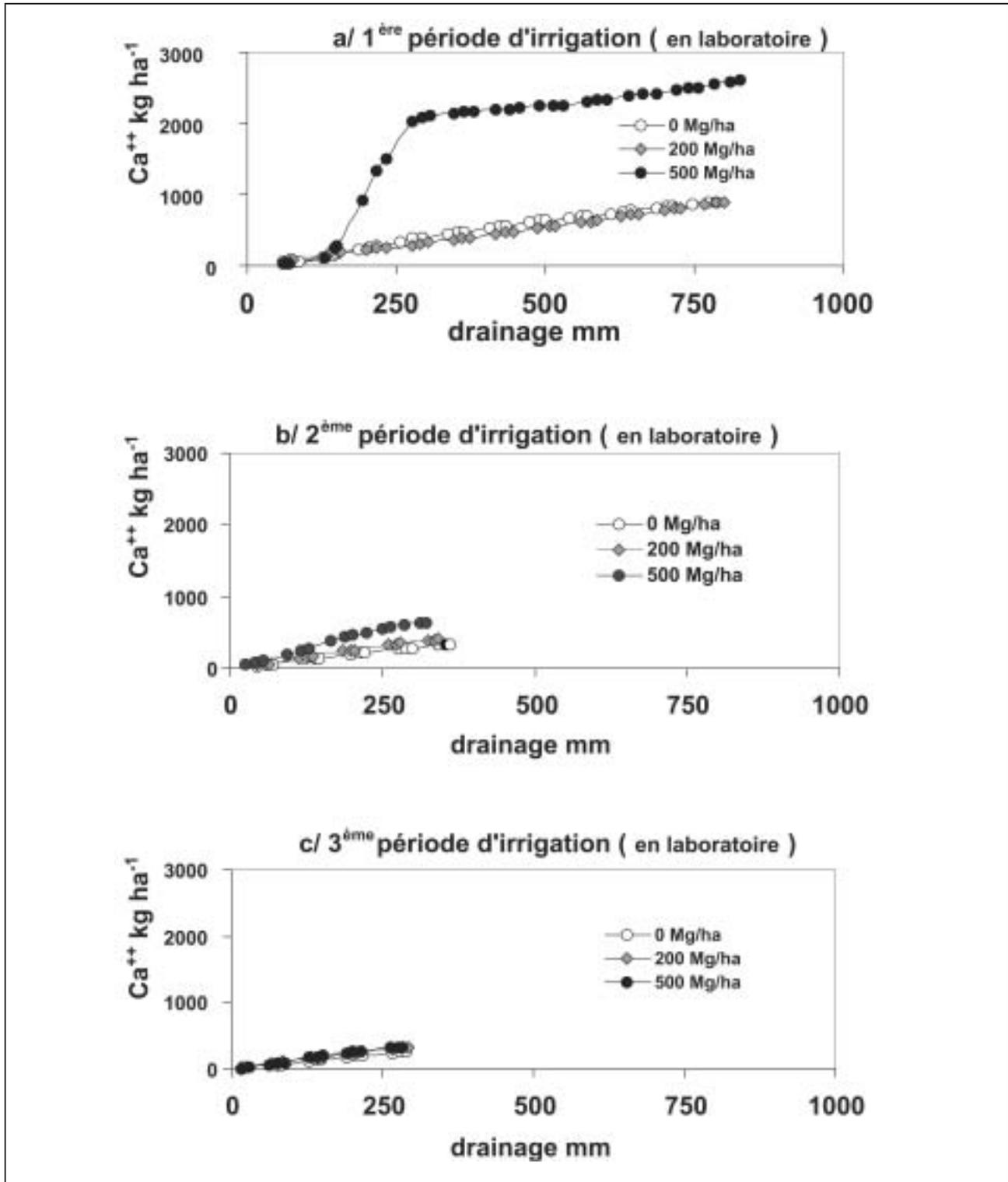


Photo 1 - Incorporation des pommes en surface sur le dispositif expérimental de terrain.

Photo 1 - *Apple incorporation to the soil surface layer in the experimental plots.*



- Flessa H. and Beese F., 1995 - Effects of sugarbeet residues on soil redox potential and nitrous oxide emission. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59: 1044-1051.
- McKenney D. J., Wang S. W., Drury C. F. and Findlay W. I., 1993 - Denitrification and mineralization in soil amended with legume, grass and corn residues. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57: 1013-1020.
- McKenney D. J., Wang S. W., Drury C. F. and Findlay W. I., 1995 - Denitrification, immobilization and mineralization in nitrate limited and nonlimited residue-amended soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59: 118-124.
- Paul J. W. and Beauchamp E. G., 1989 - Denitrification and fermentation in plant residue amended soil. *Biol. Fert. Soils.* 7: 303-309.
- Pinta M., Barroin G., Baudin G. et Bellanger J., 1971 - Spectrométrie d'absorption atomique. Volume 2: Application à l'analyse chimique. Pinta (Ed), Masson, Paris (FRA), 822 p.
- Ponnamperuma F. N., 1972 - The chemistry of submerged soils. *Advances in Agronomy*, vol. 24, 29-88.
- Schipper L. A., Harfoot C. G., McFarlane P. N. and Cooper A. B., 1994 - Anaerobic decomposition and denitrification during plant decomposition in an organic soil. *J. Environ. Qual.* 23: 923-928.
- Sloan J. J. and Basta N. T., 1995 - Remediation of acid soils by using alkaline biosolids. *J. Environ. Qual.* 24: 1097-1103.
- Stumm W., Morgan J. J., 1996 - Aquatic chemistry. Chemical equilibrium and rates in natural water. 3^e Edition New-York; John Wiley & Sons. Oxidation and reduction; Equilibria and microbiological mediation. 425-513.
- Waters, 1993 - Waters capillary ion analyser. Operator's manual. Millipore, Waters Chromatography, manual number 153-02TP.

