

## TABLE DES MATIÈRES

<b>RÉSUMÉ</b> .....	<b>II</b>
<b>AVANT-PROPOS</b> .....	<b>III</b>
<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>IV</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES</b> .....	<b>V</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>VI</b>
<b>Liste des figures</b> .....	<b>VII</b>
<b>Liste des acronymes et abréviations</b> .....	<b>VIII</b>
<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b> .....	<b>9</b>
<b>CHAPITRE 1</b> .....	<b>24</b>
1.1. ABSTRACT.....	25
1.2. INTRODUCTION .....	27
1.3. METHODS .....	30
1.3.1. <i>STUDY SITE</i> .....	30
1.3.2. <i>EXPERIMENTAL DESIGN</i> .....	30
1.3.3. <i>GAZ FLUX MEASUREMENTS</i> .....	31
1.3.4. <i>SOIL SAMPLING AND ANALYSES</i> .....	35
1.3.5. <i>MACHINERY-RELATED GHG EMISSIONS</i> .....	36
1.3.6. <i>LANDFILLED PMS CHARACTERIZATION</i> .....	36
1.3.7. <i>STATISTICAL ANALYSIS</i> .....	37
1.4. RESULTS .....	38
1.4.1. <i>SOIL-SURFACE N<sub>2</sub>O EMISSIONS</i> .....	38
1.4.2. <i>SOIL-SURFACE CO<sub>2</sub> EMISSIONS</i> .....	43
1.4.3. <i>SOIL-SURFACE CH<sub>4</sub> EMISSIONS</i> .....	44
1.4.4. <i>SOIL PARAMETERS</i> .....	45
1.4.5. <i>MACHINERY-RELATED GHG EMISSIONS</i> .....	47
1.5. DISCUSSION .....	50
1.5.1. <i>SOIL-SURFACE N<sub>2</sub>O EMISSIONS</i> .....	50
1.5.2. <i>SOIL-SURFACE CO<sub>2</sub> EMISSIONS</i> .....	55
1.5.3. <i>MACHINERY-RELATED GHG EMISSIONS</i> .....	56
1.5.4. <i>LANDFILLED PMS CHARACTERIZATION</i> .....	57
1.6. CONCLUSION.....	58
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b> .....	<b>59</b>
<b>RÉFÉRENCES CITÉES</b> .....	<b>65</b>

## LISTE DES TABLEAUX

Table 1. Mean total N, total C ( $\text{Mg ha}^{-1}$ ) and $\text{NH}_4\text{-N}$ quantities ( $\text{kg ha}^{-1}$ ) applied to experimental plots on S1 (Year 1) and S2 (Year 1) following the application of 50 and 100 $\text{Mg ha}^{-1}$ dry landfilled paper mill sludge (LPMS). .....	37
Table 2. ANOVA table. ....	41
Table 3. Mean cumulative $\text{N}_2\text{O-N}$ emissions and emission factors following the application of 0, 50 and 100 $\text{Mg ha}^{-1}$ dry landfilled paper mill sludge (LPMS) in the presence or absence of <i>T. repens</i> at S1 (Years 1 and 2) and S2 (Year 1). ....	42
Table 4. Mean cumulative $\text{CO}_2\text{-C}$ emissions and emission factors following the application of 0, 50 and 100 $\text{Mg ha}^{-1}$ dry landfilled paper mill sludge (LPMS) in the presence or absence of <i>T. repens</i> at S1 (Years 1 and 2) and S2 (Year 1). ....	44
Table 5. MANOVA table.....	46
Table 6. Machinery-related GHG emissions in $\text{tCO}_2\text{e}$ per $\text{Mg}$ dry landfilled paper mill sludge (LPMS) applied. Emission factors include life cycle emissions of machinery (Kellenberger et al. 2007). ....	47

## LISTE DES FIGURES

Figure 1. Experimental design. ....	31
Figure 2. Soil-surface N <sub>2</sub> O (mg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ) and CO <sub>2</sub> (mg m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ) during the first snow-free season following the application of 0, 50 and 100 Mg ha <sup>-1</sup> dry landfilled paper mill sludge (LPMS). ....	40
Figure 3. Soil NH <sub>4</sub> -N and (NO <sub>2</sub> +NO <sub>3</sub> )-N concentrations (mg kg <sup>-1</sup> ) during the first snow-free season following the application of 0, 50 and 100 Mg ha <sup>-1</sup> dry landfilled paper mill sludge (LPMS) at S2. ....	46
Figure 4. Total machinery-related emissions and soil-surface GHG emissions (tCO <sub>2</sub> e) measured during the first and second snow-free seasons following the application of 0, 50 and 100 Mg ha <sup>-1</sup> dry landfilled paper mill sludge (LPMS) at S1 and S2. ....	49

## LISTE DES ACRONYMES ET ABRÉVIATIONS

APCC	Action Plan on Climate Change
AR5	Fifth Assessment Report
BPPE	Biosolides de papetières préalablement enfouis
CIS	Carbone inorganique du sol
CO <sub>2</sub> e	Équivalent CO <sub>2</sub>
COS	Carbone organique du sol
FIEF	Fertilizer-induced emission factor
GES	Gaz à effet de serre
GHG	Greenhouse gas
GWP	Global warming potential
LPMS	Landfilled paper mill sludge
LPMS-IEF	LPMS-induced emission factor
MDDEP	Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs
MRF	Matière résiduelle fertilisante
NFT-NSS	Non-flow-through non-steady-state
OPW	Organic putrescible waste
PMS	Pulp and paper mill sludge
PRP	Potentiel de réchauffement planétaire
VFA	Volatile fatty acid

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

### LA LUTTE AUX CHANGEMENTS CLIMATIQUES

Les changements climatiques figurent parmi les principaux enjeux auxquels doit faire face l'humanité (Rockstrom et al. 2009). Cette problématique interpelle la recherche scientifique depuis la fin du XIX<sup>e</sup> siècle. Par exemple, le suédois Svante Arrhenius s'intéressait déjà aux effets d'une augmentation de la concentration atmosphérique du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), plus important gaz à effet de serre (GES) d'origine anthropique, sur la température moyenne de l'atmosphère à la surface de la Terre (Arrhenius 1896). Depuis, la science des changements climatiques nous permet de mieux comprendre l'impact des émissions de GES sur le climat mondial et le rôle des activités anthropiques dans l'augmentation observée de leur concentration dans l'atmosphère (IPCC 2013).

Les principales sources anthropiques d'émission de CO<sub>2</sub> sont les carburants fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel) et le changement d'affectation des terres (IPCC 2014a). Pour la période 2002-2011, celles-ci correspondaient à environ 8,3 [7,6 à 9,0] Pg C an<sup>-1</sup> et 0,9 [0,1 à 1,7] Pg C an<sup>-1</sup>, respectivement, pour des émissions combinées de l'ordre de 555 [470 à 640] Pg C depuis 1750. Durant cette période, les concentrations atmosphériques de méthane (CH<sub>4</sub>) et de protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O), principaux GES derrière le CO<sub>2</sub>, ont augmenté d'un facteur de 2,5 et de 1,2, respectivement (IPCC 2014a).

Ces émissions d'origine anthropique entraînent une hausse de la concentration des GES dans l'atmosphère en raison de l'incapacité des systèmes naturels à accentuer leur capacité d'absorption à un rythme équivalent à celui de l'augmentation des émissions globales de GES. Ainsi, 240 Pg C se seraient accumulés dans l'atmosphère entre 1750 et 2011. L'augmentation historique de la concentration de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère était évaluée en 2011 à 38 % (390,5 ppm) au-dessus du niveau préindustriel (IPCC 2014a); le seuil de 400 ppm fut quant à lui atteint pour la première fois en mai 2013 (NOAA ESRL 2013).

La lutte aux émissions anthropiques de GES commande de prévoir des mécanismes d'atténuation et des mesures d'adaptation pour limiter l'ampleur des conséquences des changements climatiques sur les milieux biophysiques et les populations humaines (VijayaVenkataRaman et al. 2012). Au chapitre de l'atténuation, trois principales stratégies permettent de réduire la concentration du CO<sub>2</sub> atmosphérique : 1) réduire la consommation globale d'énergie; 2) développer des carburants à faible intensité carbonique; et 3) séquestrer le CO<sub>2</sub> atmosphérique ou les émissions « en bout de tuyau » (Schrag 2007). Cette dernière option regroupe un vaste ensemble de technologies regroupées sous le vocable « capture et stockage du carbone » ainsi que des processus biotiques et abiotiques. Ces derniers, qui incluent notamment l'absorption biologique et océanique et la séquestration géologique du dioxyde de carbone, permettent de réduire le rythme de l'accroissement de la concentration des GES dans l'atmosphère en transférant le carbone (C) vers un autre réservoir (Lal 2008).

## LA SÉQUESTRATION BIOLOGIQUE DU CARBONE

La séquestration biologique du carbone repose sur l'accroissement de la capacité des plantes et des microorganismes à absorber le CO<sub>2</sub> atmosphérique par la photosynthèse (Lal 2008). Parmi les options les plus prisées pour séquestrer biologiquement le carbone atmosphérique, notons l'augmentation des superficies forestières et l'augmentation des stocks de carbone sur un territoire donné (Smith et al. 2014). En effet, il est envisageable d'augmenter la capacité de la végétation et des sols à séquestrer le carbone atmosphérique par l'adoption de pratiques de gestion appropriées (Dyson 1977; Scholes et Noble 2001). Les végétaux, notamment les espèces ligneuses, ont la capacité de capter et de stocker le C présent dans l'atmosphère sous forme de CO<sub>2</sub> par la croissance de leurs tissus. Quant à elle, la séquestration du carbone dans les sols concerne à la fois l'augmentation du carbone organique (COS) et inorganique (CIS) du sol (Lal 2008).

Malgré son potentiel à atténuer les changements climatiques, la séquestration biologique du carbone présente plusieurs sources d'incertitudes et pièges potentiels (Janzen 2004). À ce chapitre, notons les questions relatives à la vérification, à l'additionnalité et à la permanence du stockage (Scholes et Noble 2001; Murray et al. 2007), la sensibilité des résultats en fonction de l'horizon temporel du projet (Levasseur et al. 2012), les rétroactions positives (Bonan 2008) et les impacts sur la biodiversité (Lindenmayer et al. 2012).

## LES SOLS DÉGRADÉS

Les lieux dégradés sont définis par le MDDEP (2005) comme des « surfaces de sol caractérisées par une carence importante à supporter la végétation, à la suite de différents travaux, comme un terrain après l'exploitation d'une carrière, d'une sablière, d'une mine, etc. ». Les sites dégradés incluent par définition les terrils, des sols pédologiquement jeunes qui se développent sur des mélanges de matériau rocheux pulvérisé ou fragmenté (Ussiri et Lal 2005). Les terrils se distinguent par un faible contenu en matière organique, une faible fertilité et des propriétés physico-chimiques et biologiques qui limitent leur qualité et leur capacité à maintenir la végétation. Ils peuvent être classifiés comme « technosols » puisqu'ils sont fabriqués à partir d'importantes quantités de matière résultant du développement technologique (FAO 2006, Séré et al. 2008).

La restauration de ces sites s'avère généralement souhaitable pour l'amélioration de la qualité de vie des riverains et de l'environnement dans son ensemble (Hargreaves et al. 2012). Elle présente en outre une opportunité de jumeler la séquestration du C et la valorisation de matières résiduelles fertilisantes, dans le but d'améliorer la qualité du sol et de lutter contre les changements climatiques (Palumbo et al. 2004). En effet, les sols dégradés se présentent comme des candidats intéressants pour la séquestration du carbone atmosphérique (Larney et Angers 2012) et ce, en raison de leur faible contenu initial en carbone (Vetterlein et Huttl 1999).



Le potentiel d'augmentation des stocks de C dans les terrils peut être significatif. Le taux de séquestration du COS dans les terrils est jugé élevé au cours des 20 à 30 années suivant la restauration et ce, dans les 15 premiers centimètres du sol (Ussiri et Lal 2005). À titre d'exemple, des taux de séquestration du COS de l'ordre de 0,3 à 1,85 Mg C ha<sup>-1</sup> année<sup>-1</sup> et de 0,2 à 1,64 Mg C ha<sup>-1</sup> année<sup>-1</sup> ont été observés suite à la conversion de sites miniers dégradés en pâturages et en territoires forestiers, respectivement (Ussiri et Lal 2005). L'utilisation d'amendements organiques peut, en outre, accroître le potentiel d'augmentation des stocks de C dans les terrils miniers (Larney et Angers 2012).

#### LES BIOSOLIDES DE PAPETIÈRES

Les amendements organiques peuvent contribuer à augmenter les stocks de C séquestré dans les sols dégradés (Ussiri et Lal 2005; Lal 2008). D'après Larney et Angers (2012), il existe deux situations pour lesquelles l'application d'amendements organiques peut résulter en une véritable séquestration du carbone atmosphérique : 1) l'application sur des sols présentant une réelle capacité à stocker le carbone; et 2) l'augmentation de la productivité primaire nette (PPN) grâce à l'utilisation d'amendements organiques. En effet, ces matières peuvent créer un potentiel accru pour la photosynthèse en améliorant la fertilité des sites récepteurs (Brockway 1983). Ce potentiel est plus important pour les amendements constitués de substances rémanentes dont la décomposition lente favorise l'humification et la stabilisation à long terme des composés organiques (Lashermes et al. 2009; Larney et Angers 2012). Les résidus de traitement des eaux de papetières figurent au nombre de ces substances (Camberato et al. 2006).

Les résidus de traitement des eaux de papeteries démontrent un potentiel intéressant lorsqu'utilisés comme amendement pour la restauration de sites dégradés (Haering et al. 2000). Plusieurs études sur des sols agricoles et forestiers semblent démontrer une influence positive de ces résidus sur la production de biomasse, les propriétés physiques du sol, la rétention des nutriments et la capacité d'échange cationique (CEC), entre autres (Bellamy et al. 1995). De plus, l'application et l'incorporation des résidus de traitement des papeteries peuvent s'accompagner d'une amélioration de la rétention d'humidité, de l'agrégation et d'une diminution de l'érosion hydrique et éolienne (Chow et al. 2003).

Les caractéristiques chimiques et physiques des résidus de traitement des eaux de papeteries varient d'une installation de production à une autre (Haering et al. 2000). On les classe généralement en trois types (Désilets 2003) : 1) les résidus du traitement primaire des eaux de procédé; 2) les résidus du traitement secondaire des eaux de procédé; et 3) les résidus de désencrage. Les résidus du traitement primaire sont principalement constitués de fibres de cellulose; ils ont un contenu élevé en carbone (ratio C:N généralement compris entre 200:1 et 250:1) et un faible contenu en éléments nutritifs (0,1 à 0,25 % N). Les résidus du traitement secondaire ont un faible contenu en carbone (ratio C:N généralement compris entre 6:1 et 7:1) et un contenu plus élevé en éléments nutritifs (3,0 à 4,0 % N). Finalement, les résidus de désencrage ont un faible contenu en éléments nutritifs et se distinguent par leur contenu en argiles kaoliniques (Watson et Hoitink 1985; Camberato et al. 2006). Le terme générique « biosolides » désigne un mélange de résidus primaires, secondaires ou de désencrage (Désilets 2003).

Comparativement aux biosolides municipaux, les biosolides de papetières présentent des concentrations moins élevées en macronutriments (N, P, K, Ca, Mg, S), en micronutriments (Cu, Zn) et en métaux (As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Sn, Se) (Edwards & Someshwar 2000). De plus, des sels solubles de Na, SO<sub>3</sub> et SO<sub>4</sub> peuvent être présents à des niveaux élevés dans les résidus en raison des additifs utilisés dans les procédés, bien que la déshydratation des boues réduit considérablement la présence de ces sels (Haering et al. 2000).

L'épandage des biosolides de papetières à des fins de valorisation comporte plusieurs enjeux, notamment : les coûts (Palumbo et al. 2004), les odeurs (Riffon & Cyr 2000), l'immobilisation des nutriments (N, P, S) lorsque le ratio C: N est trop élevé (Catricala et al. 1996; Fierro et al. 2000; Price & Voroney 2007) et la contamination potentielle des eaux souterraines et de surface (Désilets 2003; MDDEP 2005; Camberato et al. 2006). Toutefois, un suivi adéquat de l'utilisation des biosolides de papetières comme amendement peut permettre d'éviter les problèmes de pollution du sol (Brockway 1983; Vasconcelos & Cabral 1993). En outre, les résidus de traitement des eaux de papetières ne seraient pas toxiques pour les organismes du sol dans la plupart des cas (Fraser et al. 2009; Gallardo et al. 2012).

Au Québec, environ 1,38 million de tonnes de biosolides de papetières ont été produites au cours de l'année 2011 (MDDEFP 2013). De cette quantité, 592 096 tonnes (42,9 %) ont fait l'objet d'une valorisation énergétique, 331 153 tonnes (24,0 %) ont été recyclées dans les secteurs agricoles et forestiers sous forme d'épandage, 6 142 tonnes

(0,4 %) ont été compostées et 59 886 tonnes (4,3 %) ont été valorisées par d'autres modes. Au total, 391 096 tonnes de biosolides de papetières (28,3 %) ont été vouées à l'élimination par enfouissement en 2011 (MDDEFP 2013).

Une meilleure performance en ce qui a trait à la valorisation<sup>1</sup> des résidus de traitement des papetières pourrait contribuer à l'objectif de la Politique québécoise de gestion des matières résiduelles qui vise à recycler 60 % de la matière organique putrescible résiduelle d'ici 2015 et d'en interdire l'élimination d'ici 2020 (Gouvernement du Québec 2011). Il s'agit également d'une mesure prévue au Plan d'action 2013-2020 sur les changements climatiques (PACC 2013-2020) pour l'atteinte de l'objectif québécois de réduire les émissions provinciales de GES de 20 % sous les niveaux de 1990 d'ici 2020 (Gouvernement du Québec 2012).

À l'heure actuelle, il existe trop peu de données permettant d'estimer les bénéfices climatiques et surtout, la faisabilité opérationnelle d'une telle mesure. En effet, certaines contraintes comme les conditions hivernales et l'isolement géographique des fabriques pourraient nécessiter le recours par l'industrie des pâtes et papiers au stockage temporaire des biosolides de papetières, plutôt qu'à un enfouissement permanent. Dans cette optique, le bilan des émissions attribuables au recyclage de biosolides de papetières préalablement

---

<sup>1</sup> La Loi sur la Qualité de l'Environnement (LQE) définit la valorisation comme « toute opération visant par le réemploi, le recyclage, le traitement biologique, dont le compostage et la biométhanisation, l'épandage sur le sol, la régénération ou par tout autre action qui ne constitue pas de l'élimination, à obtenir à partir de matières résiduelles des éléments ou des produits utiles ou de l'énergie ».

enfouis (BPPE) devrait être scientifiquement documenté et comparé à d'autres scénarios de disposition en vue d'évaluer les bénéfices éventuels liés à leur utilisation.

#### BILAN DE CARBONE DU RECYCLAGE DES BIOSOLIDES DE PAPETIÈRES

Le bilan de carbone se définit comme la différence entre les émissions biologiques et anthropiques (c.-à-d. sources) et les absorptions de GES (c.-à-d. puits) attribuables à un système donné, tout en tenant compte du scénario de référence et des émissions liées au cycle de vie (Gower 2003, Gaboury et al. 2009). Le bilan de carbone d'un projet de valorisation des biosolides de papetières, préalablement enfouis ou non, demeure méconnu tant à ce qui a trait aux puits (c.-à-d. biomasse aérienne, biomasse souterraine, sols, etc.) qu'aux sources (c.-à-d. transport, machinerie, épandage, incorporation, décomposition, etc.).

Des efforts de recherche sont nécessaires afin de mieux connaître le bilan de carbone attribuable à l'utilisation de biosolides de papetières comme amendement organique sur l'ensemble du cycle de vie d'un projet de valorisation (Granger et al. 2007), tout particulièrement pour la remise en état de lieux dégradés (Larney et Angers 2012). À titre d'exemple, l'influence de l'utilisation des résidus de papetières sur la productivité et la croissance a été documenté pour plusieurs espèces résineuses et feuillues dont le pin rouge (*Pinus resinosa*; Brockway 1983; Stanosz et al. 2004), le pin blanc (*Pinus strobus*; Brockway 1983), le pin de Monterey (*Pinus radiata* D.Don; Jackson et al. 2000), le saule (*Salix dasyclados* SV1; Quaye et al. 2011), le peuplier hybride (*Populus* spp.; Carpenter & Fernandez 2000), le frêne blanc (*Fraxinus americana* L.), la plantane occidentale (*Platanus*

*occidentalis* L.), le noyer noir (*Juglans nigra* L; Kost et al. 1997) et pour des peuplements d'érable à sucre (*Acer saccharum* Marsh.) et de peupliers faux-tremble (*Populus tremuloides* Michx.; Feldkirchner et al. 2003). Toutefois, aucune de ces études n'a documenté la séquestration du carbone dans un contexte d'épandage de biosolides de papetières frais ou préalablement enfouis.

Les sources d'émissions attribuables aux projets de valorisation des biosolides de papetières demeurent elles aussi peu documentées. Baggs et al. (2002) rapportent des émissions de N<sub>2</sub>O de l'ordre de  $6,8 \pm 2,1$  kg N<sub>2</sub>O-N ha<sup>-1</sup> suite à l'application de 44,4 Mg anhydre ha<sup>-1</sup> de biosolides de papetières et une période de mesure de 67 jours (contrôle,  $0,2 \pm 0,08$  kg N<sub>2</sub>O-N ha<sup>-1</sup>). Chantigny et al. (2013) ont mesuré et comparé les émissions de N<sub>2</sub>O attribuables à l'épandage de biosolides de papetières frais (5 à 7 Mg anhydre ha<sup>-1</sup>), de résidus de désencrage (26 à 38 Mg anhydre ha<sup>-1</sup>), de biosolides animaux, de lisier de porc et de fertilisants minéraux azotés dans un contexte de culture du maïs (*Zea mays* L.). Les émissions moyennes de N<sub>2</sub>O par unité de surface associées à l'épandage de biosolides de papetières ou de lisier de porc après deux ans d'application étaient significativement inférieures aux émissions dues à l'épandage d'engrais minéral azoté sur la même période (témoin,  $2,0 \pm 0,3$  kg N<sub>2</sub>O-N ha<sup>-1</sup>; biosolides de désencrage,  $1,5 \pm 0,1$  kg N<sub>2</sub>O-N ha<sup>-1</sup>; biosolides mixtes,  $3,3 \pm 0,4$  kg N<sub>2</sub>O-N ha<sup>-1</sup>; lisier de porc,  $6,1 \pm 1,1$  kg N<sub>2</sub>O-N ha<sup>-1</sup>; engrais minéral azoté,  $8,3 \pm 1,6$  kg N<sub>2</sub>O-N ha<sup>-1</sup>). Finalement, Brown et Leonard (2004) avancent l'hypothèse que le transport de biosolides municipaux entre les installations de production et le site de mise en valeur pourrait jusqu'à annuler les bénéfices de l'épandage de ces résidus en termes de bilan carbone

dans un contexte de valorisation en milieu forestier ou agricole. Il appert donc que de nouvelles recherches seront nécessaires afin de documenter le bilan des émissions attribuables à un projet de valorisation de biosolides de papeteries préalablement enfouis puisqu'aucune étude ne s'y est intéressée à ce jour.

### LA MESURE DES ÉMISSIONS DE GAZ À EFFET DE SERRE DU SOL

Les échanges gazeux à l'interface sol-atmosphère sont un indicateur des phénomènes biogéochimiques qui y prennent place. Ces flux ( $f$ ), ou le taux net d'échange gazeux par unité de surface (ex.  $\text{mg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) peuvent être représentés comme la somme du débit massique ( $f_m$ ) et de la diffusion moléculaire ( $f_d$ ) selon l'équation (Kanemasu et al. 1974; Nazaroff 1992; Livingston et Hutchinson 1995) :

$$f = f_m + f_d$$

Plusieurs méthodes ont été développées pour quantifier ces échanges gazeux. De ces méthodes, les chambres statiques fermées (*NFT-NSS chambers*) constituent la méthode la plus répertoriée dans la littérature (Smith et Conen 2004; Rochette et Hutchinson 2005; Rochette & Eriksen-Hamel 2008; Rochette 2011), notamment pour le suivi des émissions de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{N}_2\text{O}$  en contexte agricole (Rochette et Bertrand 2008). Les chambres de type NFT-NSS permettent de restreindre le volume d'air ( $V$ ) disponible pour les échanges gazeux à la surface du sol sur une superficie ( $A$ ) connue, de façon à mesurer les changements de concentration des gaz étudiés dans le temps (Livingston et Hutchinson 1995). Ce ratio  $V:A$  doit être suffisamment grand pour minimiser les perturbations induites à la surface confinée tout en étant assez petit pour permettre la mesure des concentrations de gaz sur une période

de temps aussi courte que possible (Livingston et Hutchinson 1995).

Cette méthode offre plusieurs avantages dont la robustesse du matériel utilisé, son faible coût et sa facilité d'utilisation; elle s'avère particulièrement pratique pour les études nécessitant des mesures répétées dans l'espace et dans le temps (Livingston et Hutchinson 1995; Smith et al. 1995). Cependant, certaines critiques concernent le caractère invasif de la méthode qui engendre une distorsion des gradients de concentration qui régissent la diffusion du gaz à l'interface sol-atmosphère. Soulignons également des besoins importants en termes de manipulations et de main d'œuvre et la nécessité de prévoir un nombre suffisant de répliques pour pallier au problème d'hétérogénéité spatiale et temporelle (Smith et al. 1995).

Rochette et Eriksen-Hamel (2007) ont répertorié les études faisant utilisation de la méthode des chambres NFT-NSS publiées entre 1978 et 2007 et les ont analysées selon 16 caractéristiques regroupées en quatre facteurs, soit 1) le design de la chambre; 2) l'étanchéité du dispositif de mesure; 3) la manutention des fioles et des échantillons; et 4) le calcul des flux. Au total, seulement 38 % des études ont été jugées bonnes ou très bonnes par les auteurs pour plus de la moitié des caractéristiques considérées. Pour cette raison, plusieurs études parues depuis une vingtaine d'années se sont intéressées à perfectionner et à uniformiser la méthode (Matthias et al. 1978; Hutchinson et Mosier 1981; Livingston et Hutchinson 1995; Pedersen et al. 2001). Rochette et Bertrand (2008) et Rochette (2011) ont synthétisé ces avancées pour proposer un protocole sur lequel les utilisateurs peuvent se baser afin d'assurer la crédibilité de leurs résultats. Grâce à ces avancées, la méthode des chambres



NFT-NSS devrait demeurer très utilisée à moyen et long termes pour étudier les échanges gazeux à l'interface sol-atmosphère.

### LA MINE NIOBEC : UNE ÉTUDE DE CAS

La mine souterraine de niobium Niobec est située dans la municipalité de Saint-Honoré, au Québec, Canada (48°32'N, 71°08'O). La propriété couvre une superficie d'environ 1735 hectares. Les résidus miniers générés par l'exploitation du minerai sont gérés au moyen de parcs à résidus miniers situés sur le site de la mine. Le parc à résidus présentement en opération couvre une superficie d'environ 2,5 km x 100 m. Des efforts de végétalisation au moyen de mort terrain et d'ensemencement (c.-à-d. graines de pacage) ont été pratiquées sur les pentes externes du parc depuis le début de sa vie utile (environ 2 ans). Ces pentes, d'une inclinaison d'environ 15 %, s'allongent d'environ 4 à 5 m par an jusqu'à l'atteinte d'une hauteur totale avoisinant les 30 m.

À l'automne 2011, Niobec et la Chaire en éco-conseil de l'UQAC (ci-après « la Chaire ») démarraient un projet de collaboration sur la mise en œuvre d'un projet de reboisement des pentes extérieures du parc au moyen d'espèces arborées. Par cette initiative, Niobec souhaitait notamment atténuer l'érosion éolienne du parc, réduire l'impact visuel du site, établir une stratégie de fermeture définitive du parc et évaluer les retombées du projet sur la séquestration biologique du carbone. En plus de ces objectifs, la Chaire entendait profiter de cette opportunité pour tester certaines hypothèses de recherche portant sur le bilan carbone du recyclage des BPPE dans le cadre d'un projet de reboisement d'un site dégradé.

L'objectif général de l'initiative de recherche ayant débuté en juin 2013 est d'évaluer le potentiel de l'utilisation des BPPE comme amendement organique dans le cadre du reboisement d'un parc à résidus miniers non acides et ce, dans le contexte d'un projet de réduction des émissions et d'accroissement des absorptions de GES par les puits. De cet objectif général découlent plusieurs objectifs secondaires, dont : 1) Évaluer le potentiel des BPPE comme amendement favorable à la séquestration biologique du carbone dans les sols et dans la biomasse souterraine et aérienne; 2) Évaluer les espèces arborescentes offrant le meilleur potentiel pour le reboisement avec ou sans biosolides de papetières comme amendement organique; 3) Quantifier les émissions atmosphériques de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), de méthane ( $\text{CH}_4$ ) et de protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ) attribuables à l'épandage de BPPE et développer les facteurs d'émission correspondants; 4) Documenter le bilan de carbone complet de l'utilisation de BPPE comme amendement, y compris les émissions attribuables à l'équipement motorisé mobile; et 5) Comparer les émissions atmosphériques de GES attribuables à l'épandage de BPPE à celles dues à l'enfouissement de cette matière.

L'atteinte des objectifs 3 et 4 requiert dans un premier temps la mesure *in situ* des émissions atmosphériques de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), de méthane ( $\text{CH}_4$ ) et de protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ) attribuables aux BPPE épandus sur le parc à résidus de Niobec. Le présent mémoire s'intéresse donc spécifiquement à la quantification des émissions atmosphériques de GES ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ) attribuables à l'épandage de biosolides de papetières préalablement enfouis dans le cadre d'un projet de reboisement d'un parc à résidus miniers non acides.

## HYPOTHÈSES ET OBJECTIFS

Les hypothèses retenues sont que l'épandage de BPPE augmente les émissions de GES ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) du sol comparativement à un scénario sans amendement et que les émissions directes attribuables à l'équipement motorisé mobile sont plus importantes que les émissions attribuables aux BPPE eux-mêmes.

Les objectifs du projet de recherche décrit ci-après sont : 1) Quantifier les émissions directes de GES ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) attribuables à l'épandage de biosolides de papeteries préalablement enfouis (BPPE) sur un parc à résidus miniers non acides pendant deux saisons de croissance; et 2) Quantifier les émissions de GES attribuables à l'utilisation d'équipement motorisé mobile ( $\text{t CO}_2\text{e Mg}^{-1}$  anhydre).

## CHAPITRE 1

### **N<sub>2</sub>O EMISSIONS FROM LAND APPLICATION OF LANDFILLED PAPER MILL SLUDGE (LPMS) ON A NON-ACIDIC MINE TAILING SITE OVER TWO SNOW-FREE SEASONS**

Simon Durocher<sup>1</sup>, Normand Bertrand<sup>2</sup>, Jean-François Boucher<sup>1</sup>, Patrick Faubert<sup>1</sup>, Rock Ouimet<sup>3</sup>, Philippe Rochette<sup>2</sup>, Pascal Tremblay<sup>1</sup>, Claude Villeneuve<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Université du Québec à Chicoutimi, Département des Sciences fondamentales

<sup>2</sup>Agriculture et Agro-Alimentaire Canada, Centre de recherche et de développement sur les sols et les grandes cultures

<sup>3</sup>Ministère de la Forêt, de la Faune et des Parcs, Direction de la recherche forestière,

## 1.1. ABSTRACT

The government of Québec (Canada) has announced the banishment by 2020 of organic putrescible waste (OPW) landfilling, including pulp and paper mill sludge (PMS). The objective is to reduce greenhouse gas (GHG) emissions from OPW management through increased land application on agricultural or degraded lands such as mine tailing sites. However, unfavourable operational contexts such as winter conditions can make temporary landfilling of PMS an unavoidable alternative for industrials. In this context, it is not clear if the potential use of temporary landfilled paper mill sludge (LPMS) for land application on degraded lands should provide climate benefits. This study aimed at measuring the direct GHG emissions related to the use of LPMS as a soil amendment on a non-acidic mine tailing site prior to reforestation efforts. Soil-surface nitrous oxide (N<sub>2</sub>O), carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and methane (CH<sub>4</sub>) emissions following land application of 50 and 100 dry Mg ha<sup>-1</sup> were measured using non-flow-through non-steady-state gas chambers on two experimental sites during two consecutive growing seasons (2012, 2013). Machinery-related emissions were also quantified. Results show that LPMS application increased soil-surface N<sub>2</sub>O fluxes, with cumulative emissions ranging from 7.56 to 34.7 kg N<sub>2</sub>O ha<sup>-1</sup> on amended plots one growing season after application. LPMS-induced emission factors (LPMS-IEF) ranged from 0.0104 to 0.0222 kg N<sub>2</sub>O-N kg<sup>-1</sup> N applied, which is similar to reported values for animal manures applied to coarse-textured soils in Québec. CO<sub>2</sub> emissions from LPMS decomposition had the greatest impact on total CO<sub>2</sub>e values for the first and second snow-free season following application. Total machinery-related emissions (0.0983 tCO<sub>2</sub>e Mg<sup>-1</sup> dry LPMS) can be higher

than LPMS-related emissions (0.0538-0.145 tCO<sub>2</sub>e Mg<sup>-1</sup>) during the first growing season when biogenic CO<sub>2</sub> is not accounted for. Machinery-related emissions of 0.93 t C ha<sup>-1</sup> could potentially cancel out the climate benefits associated with soil organic carbon (SOC) sequestration for the first two years of a biological C sequestration project.

## 1.2. INTRODUCTION

The unprecedented influence of human activities on global radiative forcing has been made clear through science-based evidence (IPCC 2013). Given a business-as-usual scenario in future years or decades, countless impacts on human and natural ecosystems are to be witnessed from continued anthropogenic greenhouse gas (GHG) emissions (IPCC 2014b). Climate change is one of the main global issues facing humanity (Rockstrom et al. 2009) and thus calls for urgent and science-supported actions (IPCC 2013). Absolute reductions of GHG emissions, mitigation measures and adaptation to present and future impacts need immediate and joint implementation (VijayaVankataRaman et al. 2012).

In recent years, the number of national and sub-national mitigation legislations and strategies has significantly increased worldwide (Dubash et al. 2013). For instance, Québec's Action Plan on Climate Change (APCC) includes multi-sectorial initiatives aiming at reaching the province's objective of reducing overall emissions by 20 % under the 1990 level by 2020 (Gouvernement du Québec 2012). Among other engagements, Québec's latest APCC prescribes the complete banishment by 2020 of organic putrescible waste (OPW) landfilling, including pulp and paper mill sludge (PMS); this measure aims at reducing GHG emissions from OPW management through increased land application. However, it is not clear to which extent the diversion of OPW from landfills to agricultural or degraded lands could provide real climate benefits.

While no data is currently available on GHG emissions from pulp and paper mill disposal sites, it is accepted that N<sub>2</sub>O emissions can lower the technical mitigation potential of PMS and other biosolids (Smith et al. 2014). Baggs et al. (2002) reported emissions of  $6.8 \pm 2.1$  kg N<sub>2</sub>O-N ha<sup>-1</sup> over 67 days following land application of 44.4 Mg ha<sup>-1</sup> dry PMS (control,  $0.2 \pm 0.08$  kg N<sub>2</sub>O-N ha<sup>-1</sup>). Chantigny et al. (2013) observed N<sub>2</sub>O-N emission rates of  $1.5 \pm 0.1$  and  $3.3 \pm 0.4$  kg ha<sup>-1</sup> from soils amended with deinked (26 to 38 Mg ha<sup>-1</sup> dry) and mixed paper pulp sludge (5 to 7 Mg ha<sup>-1</sup> dry), respectively (unamended control,  $2.0 \pm 0.3$  kg N<sub>2</sub>O-N ha<sup>-1</sup>). Using OPW such as PMS as soil amendment also involves GHG emissions from fossil fuel combustion: Brown & Leonard (2004) brought the hypothesis that OPW-related transportation could cancel out climate benefits, if any, associated with land application. This is of great concern in Québec since large amounts of organic material could be used on distant degraded lands in future years, given government efforts to promote mining projects in northern territories. Thus, more research is needed to thoroughly evaluate the complete budget of GHG emissions associated with land application of OPW such as PMS on degraded lands (Larney & Angers 2012).

Besides the scientific uncertainty surrounding GHG emissions, the banishment of OPW disposal poses significant challenges to pulp and paper mill managers who must find new alternatives to dispose of their process residues. Due to unfavourable meteorological, geographical and economic conditions, permanent or temporary disposal of PMS quickly becomes unavoidable. For instance, 391 096 tonnes of PMS (28.3 %) were landfilled in Québec in 2011. Since the use of temporary landfilled paper mill sludge (LPMS) as a soil



amendment has not yet been documented in the scientific literature, uncertainty remains about the GHG emission budget of using this material for reclamation purposes.

This study aims at measuring the GHG emissions related to the use of LPMS as a soil amendment on a non-acidic mine tailing site prior to reforestation efforts. Soil-surface nitrous oxide (N<sub>2</sub>O), carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and methane (CH<sub>4</sub>) direct emissions following land application were measured using non-flow-through non-steady-state gas chambers during two consecutive growing seasons (2012, 2013). Secondary objectives are to relate soil-surface GHG emissions to variations in soil mineral N content, temperature and volumetric water content, and to quantify machinery-related emission factors on a tCO<sub>2</sub>e Mg<sup>-1</sup> dry LPMS basis.

### 1.3. METHODS

#### 1.3.1. STUDY SITE

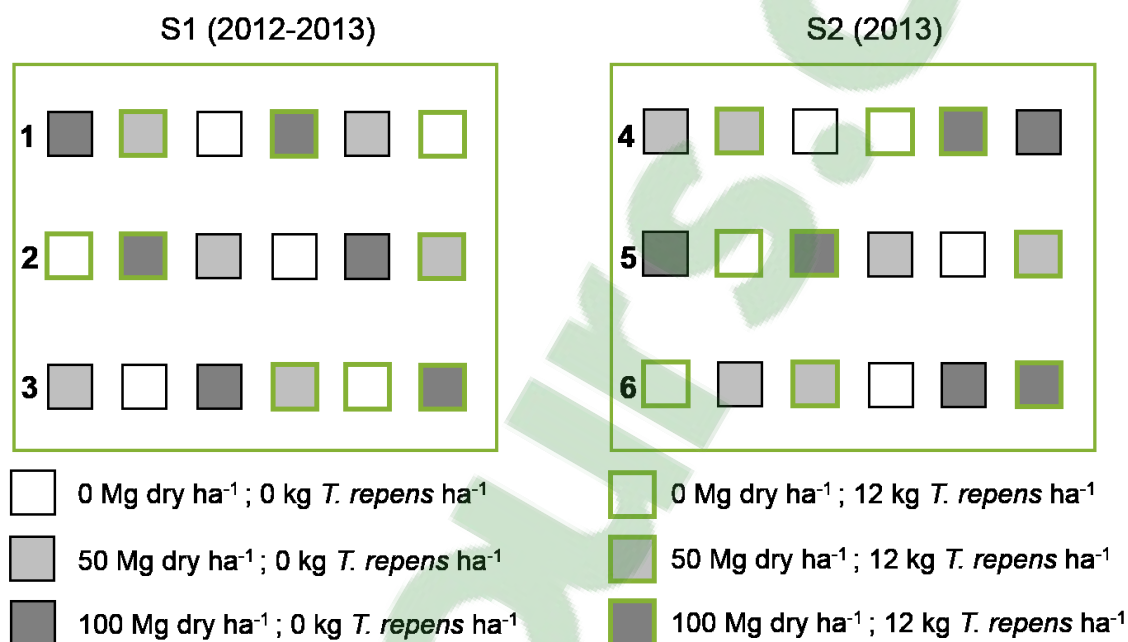
The study was conducted on a non-acidic tailing impoundment facility located on a private underground mine property (Niobec, Saint-Honoré, Qc, Canada; 48°32'N, 71°08'O). Soil is classified as a Technosol (FAO classification) made from calcareous tailings (180 µm) covered with endemic forest burden.

#### 1.3.2. EXPERIMENTAL DESIGN

A portion of the tailing impoundment facility has been selected to establish two adjacent experimental designs, S1 and S2, structured as complete block designs (Figure 1). Both designs covered a 625-m<sup>2</sup> area and included 18 plots (2 m by 2 m) distributed in 3 blocks (repetition). Each block was randomly split in three main plots assigned with LPMS application rate of 0, 50 and 100 Mg dry ha<sup>-1</sup>. Main plots were then randomly divided into two subplots to which were randomly assigned two seeding treatments, i.e. with (12 kg ha<sup>-1</sup>) and without (0 kg ha<sup>-1</sup>) white clover (*Trifolium repens*), since this plant was used as a perennial soil cover in the reforestation project under study. Buffer strips of 2.5 m and 5 m were inserted between each subplot and each block, respectively.

The LPMS was extracted from a nearby (25.9 km) commercial printing paper plant (Resolute Forest Product, Jonquière, Qc, Canada; 48°25'N, 71°14'O). The first experimental site (S1) was set up from 9 to 10 July 2012 and used LPMS that were excavated and

transported to the site on 5 July 2012. The second experimental site (S2) was established on 4 and 5 July 2013 and used LPMS that were excavated and transported to the site on 4 July 2013. *T. repens* was seeded by hand on 17 July 2012 and 9 July 2013 for S1 and S2, respectively.



**Figure 1.** Experimental design. Two adjacent experimental designs (i.e. S1 and S2) included 18 plots distributed in 3 blocks (i.e. 1, 2 and 3 for S1; 4, 5 and 6 for S2). Each block was randomly split in three main plots (i.e. LPMS application rate). Main plots were randomly divided into two subplots (i.e. presence or absence of *T. repens*). S1 was monitored during two growing seasons (i.e. 2012 and 2013). S2 was only monitored during the first snow-free season following LPMS application (2013).

### 1.3.3. GAZ FLUX MEASUREMENTS

Experimental design S1 was monitored during two growing seasons following LPMS application; S2 was only monitored during the first snow-free season following LPMS application. Soil-surface N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> fluxes were measured simultaneously using non-flow-through non-steady state (NFT-NSS) chambers (see Rochette & Bertrand (2008) for

details). Multi-component acrylic plastic (0.64 cm) enclosures (Livingston & Hutchinson 1995) were composed of a permanent frame (0.75\*0.15\*0.14 m height) inserted at the center of each subplot to a 0.1 m depth (Rochette & Eriksen-Hamel 2008) and a removable chamber (0.75\*0.15\*0.15 m height) was sealed to the frame at the time of measurement. Gas fluxes were measured between 0930 and 1130 EDT (Rochette et al. 2000). Sampling was done thrice a week for the first month following LPMS application, twice a week for the second month and weekly through the remaining of the first snow-free season. Soil-surface gas fluxes were also monitored at different intervals during the second snow-free season following S1 establishment.

Meteorological data (temperature (°C), relative humidity (%), atmospheric pressure (kPa)) were recorded at the beginning and end of each chamber deployment using a portable meteorological station (PAH1, Pyle Audio, USA). Soil temperature (°C) and volumetric soil water content (VSWC) at 10-cm depth were also measured using a handheld thermometer (Model 11050, DeltaTrak, USA) and TDR probes (Fieldscout, Spectrum Technologies, USA), respectively. Soil bulk density (BD) on S2 was measured only once at the end of the growing season; no BD was measured on S1. Water-filled pore space (WFPS) was calculated for S2 using the equation used by Gagnon et al. (2011):

$$\text{WFPS} = \frac{\text{VSWC}}{1 - \left(\frac{\text{BD}}{\text{PD}}\right)}$$

where VSWC is the volumetric soil water content, BD is the bulk density and PD is assumed mineral density of 2.65 g cm<sup>-3</sup>. Precipitations (mm) since the last sampling date were

recorded using a manual rain gauge. Height of frames above the soil surface was measured on each sampling date for the first month, then after precipitation events for the remaining of the snow-free season. Vegetation inside frames was removed by hand on each sampling date, but vegetation was left undisturbed on the remaining part of each plot (Chantigny et al. 2013).

Chamber headspace air was sampled at 0, 6, 12 and 18 min following chamber deployment. The chamber base was accessed from the same direction in the plot each time that GHG emissions were measured. To avoid soil compaction around the chamber caused by the repeated circulation, a wood board was placed onto the soil surface during GHG measurements (Livingston & Hutchinson 1995; Holland et al. 1999). Sampling was made using Luer Lock tipped 20 ml syringes (Norm Ject®, Henke Sass Wolf, Germany) by inserting 26 gauge needles (26G 3/8, BD Precision Glide™, USA) through a rubber septum (Luer-Lock, Vygon, France). Gas samples (20 ml) were immediately transferred to pre-evacuated 12 ml glass vials (Exetainer, Labco Ltd, UK) equipped with an additional silicon septum (Rochette & Bertrand 2003) and containing 2-3 mg  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  as a desiccant (Rochette & Bertrand 2008). Gas samples were analyzed using a gas chromatograph (Varian Inc., Walnut Creek, CA) equipped with an electron capture detector for  $\text{N}_2\text{O}$  and a flame ionization detector for  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  within 15 days of sampling date (Rochette & Bertrand 2008).

Gas flux ( $F(g)$ ,  $\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$  or  $\text{s}^{-1}$ ) were calculated using the non-linear model hypothesis (Hutchinson & Mosier 1981), based on the equation proposed by Rochette and Hutchinson (2005):

$$F(g) = \frac{\partial G}{\partial t} \times \frac{V}{A} \times \frac{M(m)}{V(m)} \times \left(1 - \frac{e_a}{P}\right)$$

where  $\partial G/\partial t$  ( $\text{mol mol}^{-1} \text{h}^{-1}$  or  $\text{s}^{-1}$ ) is the rate of change of the chamber concentration of gas  $g$  in a dry sample at deployment time  $t = 0$ ;  $V$  ( $\text{m}^3$ ) is the chamber headspace volume;  $A$  ( $\text{m}^2$ ) is the chamber surface area;  $M(m)$  ( $\text{g mol}^{-1}$ ) is the molecular mass of gas  $g$  and  $V(m)$  ( $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ ) is the molecular volume at chamber temperature and barometric pressure  $P$  (kPa) and  $e_a$  (kPa) is the partial pressure of water vapor in the gas chamber. Second-degree polynomial equations were used for estimating  $\partial G/\partial t$  when the variations in headspace gas concentrations during deployment were non-linear. In case of ambiguity, linear regressions were used to minimize uncertainty (Rochette & Bertrand 2008). Cumulative gas losses were obtained by linearly interpolating emission rates between sampling dates. Fertilizer-induced emission factors (FIEF) were calculated by subtracting cumulative gaseous emissions from 0  $\text{Mg ha}^{-1}$  subplots from the cumulative gaseous emissions of 50 and 100  $\text{Mg ha}^{-1}$  subplots. When necessary, GHG emissions were converted on a  $\text{CO}_2\text{e}$  basis using the global warming potentials (GWP) proposed in AR5 for a 100-year horizon ( $\text{GWP}_{\text{CO}_2} = 1$ ,  $\text{GWP}_{\text{N}_2\text{O}} = 265$ ,  $\text{GWP}_{\text{CH}_4} = 28$ ; Myrhe et al. 2013).

#### 1.3.4. SOIL SAMPLING AND ANALYSES

Soil samples were collected only on the second year of experiment (S2 plots only). Sampling for fertility analysis took place before LPMS application (4 July), after LPMS application (11 July), at mid-season (18 September) and at the end of the snow-free season (21 October 2013). On each sampling date, four cores were collected from the top 30 cm using a stainless steel auger probe. Composite samples were made for each plot and stored in a plastic bag at 4°C. Within 4 h, composite samples were air-dried at room temperatures for 7 d and then sent to analysis (Laboratoire de chimie organique et inorganique, Ministère des Ressources naturelles, Québec, Canada). Samples were analyzed for total organic matter, total C, organic C, total N, pH, macroelements (K, Ca, Mg, S, Na), microelements (Mn, Al, Fe), CEC and base saturation.

Soil mineral N ( $\text{NH}_4\text{-N}$  and  $(\text{NO}_3+\text{NO}_2)\text{-N}$ ) was also analyzed on S2 plots at regular intervals. Samples were taken before LPMS application (4 July), after LPMS application (11 July), weekly for a month (18, 25, 30 July and 6 August) and then monthly for the rest of the snow-free season (12 August, 18 September and 21 October 2013). Four soil cores were sampled from the top 30 cm using a stainless steel auger probe. Composite samples were made for each plot and stored in a plastic bag at 4°C. Within 4 h, composite samples were placed in a refrigerator to be analyzed within the next 24 hours. N analyses were performed on 25 g of wet soil to which was added 125 ml of 1 mol l<sup>-1</sup> KCl solution for extraction. The soil-solution mixture was agitated on a reciprocal shaker for 30 min, followed by centrifugation at 3000 x g for 10 min. The supernatant was then filtered using VWR 474

paper and the first five drops of filtrate were discarded. The filtered samples were stored at -18°C until analysis for NH<sub>4</sub>-N and (NO<sub>2</sub>+NO<sub>3</sub>)-N (Laboratoire de chimie organique et inorganique, Ministère des Ressources naturelles, Québec, Canada).

#### 1.3.5. MACHINERY-RELATED GHG EMISSIONS

GHG emission factors for emissions related to mobile machinery were calculated by recording fossil fuel consumed by the mechanical equipment used to excavate, transport, spread and incorporate LPMS. For this experiment, 314 Mg of LPMS were excavated from the PMS disposal site on 5 July 2012 using a power-operated excavator and transported by 25 and 30 tonne-capacity trucks over a 25.9 km distance. Spreading of LMPS took place on 9 and 10 July 2012 at a targeted rate of 35 Mg dry ha<sup>-1</sup> over 3 ha. Applied LPMS were incorporated to a 20 cm depth on 10 July using an agricultural rotary tiller.

Fuel consumptions were noted throughout the operations from 5 July to 10 July 2012. Machinery-related emission factors were calculated on a t CO<sub>2</sub>e Mg<sup>-1</sup> dry LPMS using ecoinvent database v2.0 life cycle inventory data (Kellenberger et al. 2007).

#### 1.3.6. LANDFILLED PMS CHARACTERIZATION

The LPMS were sampled for characterization on 6 July 2012 (S1) and 5 July 2013 (S2). Samples from S1 and S2 were analyzed by two different accredited routine laboratories. Dry matter content was measured by oven drying at 150 °C (S1) and 105 °C (S2) until



constant mass. Organic matter content was measured by incineration at 375 °C (S1) and 550°C (S2) until constant mass. Total C and N were determined by dry combustion (LECO Corporation, St-Joseph, MI, USA). Mineral N was extracted with a 1 mol L<sup>-1</sup> KCl solution (see Chantigny et al. 2013). Characterization data are presented in Table 1.

**Table 1. Mean total N, total C (Mg ha<sup>-1</sup>) and NH<sub>4</sub>-N quantities (kg ha<sup>-1</sup>) applied to experimental plots on S1 (Year 1) and S2 (Year 1) following the application of 50 and 100 Mg ha<sup>-1</sup> dry landfilled paper mill sludge (LPMS). Data are means ± SD (n=6).**

LPMS rate (Mg ha <sup>-1</sup> )	S1 (2012)				S2 (2013)			
	Total N	Total C	C:N	NH <sub>4</sub> -N	Total N	Total C	C:N	NH <sub>4</sub> -N
<b>50</b>	0.709 ± 0.176	16.5 ± 4.10	23.3	251 ± 0.062	0.510 ± 0.389	14.9 ± 11.4	29.3	50.3 ± 0.0383
<b>100</b>	1.42 ± 0.328	33.0 ± 7.64	23.3	501 ± 0.116	1.02 ± 0.408	29.9 ± 11.9	29.3	101 ± 0.0402

### 1.3.7. STATISTICAL ANALYSIS

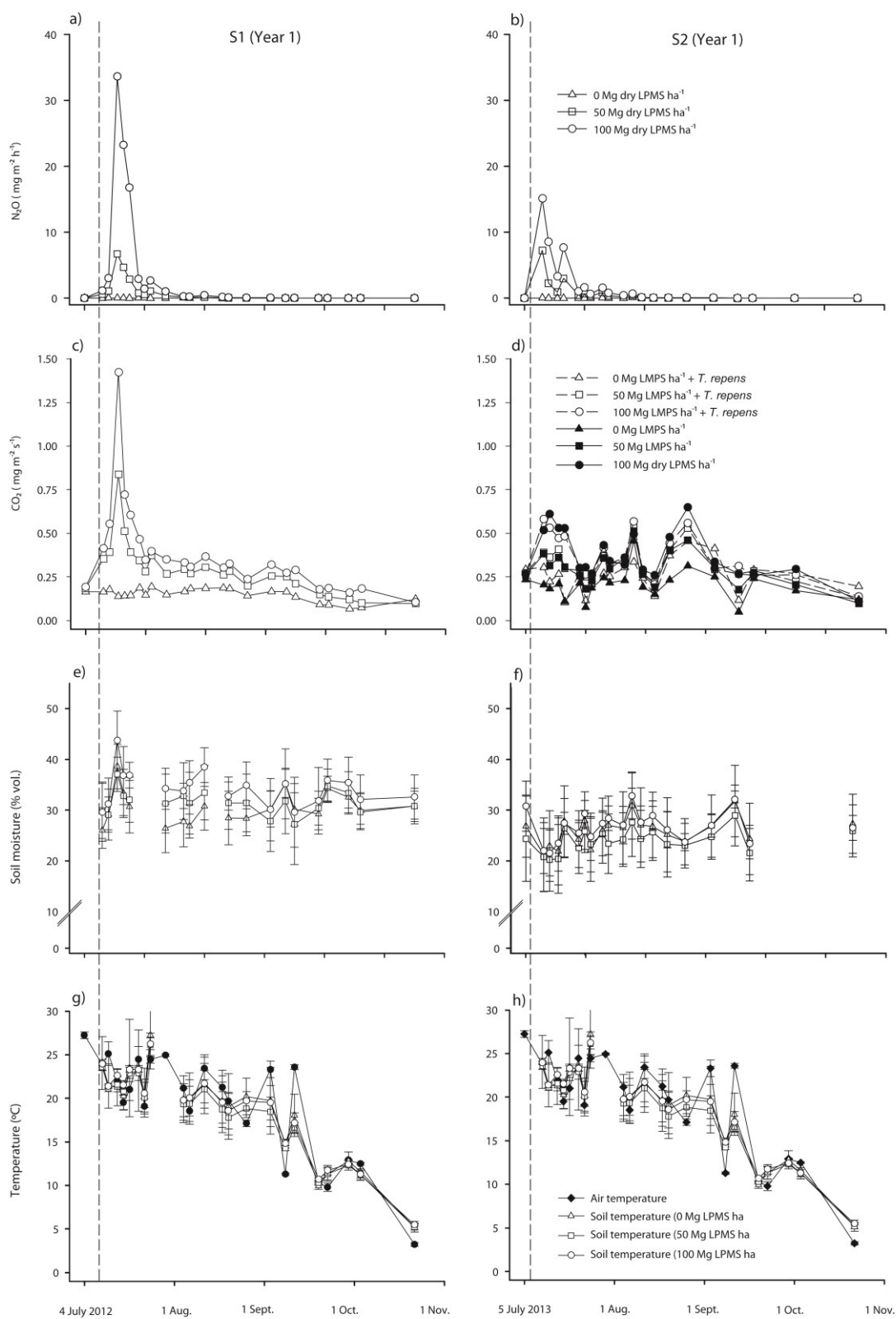
Statistical analyses were performed on a complete block design using JMP 10 (SAS Institute Inc., Cary, North Carolina, 2012). Cumulative emissions on the last sampling date were analyzed for each measured GHG (i.e. CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub>), for each site (S1 and S2) and for each snow-free season (2012 and 2013), for a total of 9 datasets (no data for 2014 on S2). Cumulative emissions were analyzed using mixed linear model ANOVA with block as a random factor and LPMS rate and presence or absence of vegetation (*T. repens*) as fixed factors. Data were log<sub>10</sub>-transformed when necessary to satisfy assumptions of normal distribution and homogeneity of variances. Post-hoc tests were performed using orthogonal polynomial contrasts. The effect of LPMS rate, presence or absence of vegetation, and their interaction on soil fertility parameters and soil mineral N contents were tested using the

repeated measure statement as individual sampling dates were considered as time-dependent variables. The effect of soil volumetric water content and temperature on soil-surface emissions was analyzed using Pearson's parametric correlation coefficient ( $r^2$ ). Spearman's non-parametric correlation coefficient ( $\rho_s$ ) was used when data was not normally distributed. To control for type-I error, only significant results are presented and discussed (Zar 1999).

## 1.4. RESULTS

### 1.4.1. SOIL-SURFACE N<sub>2</sub>O EMISSIONS

Soil-surface fluxes were relatively low ( $< 0.14 \text{ mg N}_2\text{O m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) on 0 Mg LPMS ha<sup>-1</sup> plots throughout the experiment (Figures 2a, 2b). On LPMS-amended plots, peak emissions were observed after 7 and 6 d following applications and fluxes increased for a relatively short period (4 wk) to values up to 33.64 and 15.14 mg N<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> on S1 and S2, respectively. Cumulative N<sub>2</sub>O emissions from LPMS-amended plots varied from 7.56 to 34.7 kg N<sub>2</sub>O ha<sup>-1</sup> during the first snow-free season following application and were 23 to 297 times greater than values from control plots, which ranged between 0.117 and 0.331 kg N<sub>2</sub>O ha<sup>-1</sup> (Table 3). Cumulative emissions were 2.2 to 4.6 times higher for plots receiving 100 Mg ha<sup>-1</sup> than for plots receiving 50 Mg ha<sup>-1</sup> at both sites (Table 3). At the S1 site, LPMS had no significant effect on soil-surface N<sub>2</sub>O emissions during the second year following application. At both sites and seasons, the presence of *T. repens* had no significant effect on cumulative emissions (Table 2). LPMS-induced emission factors (LPMS-IEF) ranged from 0.0104 to 0.0222 kg N<sub>2</sub>O-N kg<sup>-1</sup> N applied (1.04 to 2.22 %) and increased with increasing application rates ( $F(1,2) = 50.7658, p = 0.0191$ ).



**Figure 2.** Soil-surface N<sub>2</sub>O (mg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>) and CO<sub>2</sub> (mg m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) during the first snow-free season following the application of 0, 50 and 100 Mg ha<sup>-1</sup> dry landfilled paper mill sludge (LPMS). a) and b) show soil-surface N<sub>2</sub>O emissions following application on S1 and S2, respectively. c) shows soil-surface CO<sub>2</sub> emissions following the application on S1. d) shows CO<sub>2</sub> emissions following the application of 0, 50 and 100 Mg ha<sup>-1</sup> dry LPMS in the presence or absence of *T. repens*. e) and f) show soil volumetric water content (% v/v) at S1 and S2, respectively. g) and h) show soil and air temperature S1 and S2, respectively. Dotted lines indicate the time of LPMS application.

**Table 2. ANOVA table. Results are for cumulative area-based emissions and are presented by gas type (N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>) and by design (S1 and S2) for the first and second snow-free seasons following the application of 0, 50 and 100 Mg ha<sup>-1</sup> dry landfilled paper mill sludge (LPMS) in the presence or absence of *T. Repens* (clover). Differences were considered statistically significant at  $p < 0.05$ .**

Source	ndf	df	<i>p</i>	df	<i>p</i>	df	<i>p</i>
<b>S1 (Year 1)</b>							
			N <sub>2</sub> O		CO <sub>2</sub> <sup>a</sup>		CH <sub>4</sub>
<b>LPMS</b>	2	4	<b>&lt;.0001</b>	4	<b>&lt;.0001</b>	4	0.1660
<i>Lin</i>	1	4	<b>&lt;.0001</b>	4	<b>&lt;.0001</b>	-	-
<i>Quad</i>	1	4	<b>0.0008</b>	4	<b>0.0023</b>	-	-
<b>Clover</b>	1	6	0.3063	6	0.2156	6	0.4955
<b>LPMS*clover</b>	2	6	0.3388	6	0.2606	6	0.9868
<b>S1 (Year 2)</b>							
			N <sub>2</sub> O		CO <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub>
<b>LPMS</b>	2	4	0.6562	4	<b>0.0004</b>	4	0.1919
<i>Lin</i>	1	-	-	4	<b>0.0002</b>	-	-
<i>Quad</i>	1	-	-	4	<b>0.0138</b>	-	-
<b>Clover</b>	1	6	0.6491	6	0.2942	6	0.9421
<b>LPMS*clover</b>	2	6	0.9047	6	0.3928	6	<b>0.0332</b>
<i>Lin</i>	1	-	-	-	-	6	<b>0.0199</b>
<i>Quad</i>	1	-	-	-	-	6	0.1482
<b>S2 (Year 1)</b>							
			N <sub>2</sub> O		CO <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub>
<b>LPMS</b>	2	4	<b>&lt;.0001</b>	4	0.0913	4	0.2657
<i>Lin</i>	1	4	<b>&lt;.0001</b>	-	-	-	-
<i>Quad</i>	1	4	<b>0.0008</b>	-	-	-	-
<b>Clover</b>	1	6	0.7131	6	<b>0.0314</b>	6	0.5235
<b>LPMS*clover</b>	2	6	0.7079	6	<b>0.0313</b>	6	0.4783
<i>Lin</i>	1	-	-	6	<b>0.0114</b>	-	-
<i>Quad</i>	1	-	-	6	0.7931	-	-

**Table 3. Mean cumulative N<sub>2</sub>O-N emissions and emission factors following the application of 0, 50 and 100 Mg ha<sup>-1</sup> dry landfilled paper mill sludge (LPMS) in the presence or absence of *T. repens* at S1 (Years 1 and 2) and S2 (Year 1). Data are means  $\pm$  1 SD (n = 3).**

		S1 (Year 1)		S1 (Year 2)		S2 (Year 2)	
<i>T. repens</i>	LPMS rate (Mg ha <sup>-1</sup> )	CABE <sup>†</sup> (kg N <sub>2</sub> O-N ha <sup>-1</sup> )	LPMS-IEF <sup>‡</sup> (kg N <sub>2</sub> O-N kg <sup>-1</sup> N)	CABE (kg N <sub>2</sub> O-N ha <sup>-1</sup> )	LPMS-IEF (kg N <sub>2</sub> O-N kg <sup>-1</sup> N)	CABE (kg N <sub>2</sub> O-N ha <sup>-1</sup> )	LPMS-IEF (kg N <sub>2</sub> O-N kg <sup>-1</sup> N)
<b>Absence</b>	0	0.216 $\pm$ 0.0986	-	0.0937 $\pm$ 0.0573		0.217 $\pm$ 0.101	-
	50	7.56 $\pm$ 2.45	0.0104 $\pm$ 0.00354	0.159 $\pm$ 0.0709	6.34 $\times$ 10 <sup>-5</sup> $\pm$ 7.07 $\times$ 10 <sup>-5</sup>	9.35 $\pm$ 0.285	0.0179 $\pm$ 7.23 $\times$ 10 <sup>-4</sup>
	100	34.7 $\pm$ 11.6	0.0243 $\pm$ 0.00821	0.127 $\pm$ 0.148	8.60 $\times$ 10 <sup>-6</sup> $\pm$ 1.40 $\times$ 10 <sup>-4</sup>	20.8 $\pm$ 4.20	0.0202 $\pm$ 0.00403
<b>Presence</b>	0	0.117 $\pm$ 0.0292	-	0.0576 $\pm$ 0.0260		0.331 $\pm$ 0.257	-
	50	7.87 $\pm$ 0.105	0.0109 $\pm$ 1.09 $\times$ 10 <sup>-4</sup>	0.305 $\pm$ 0.427	3.49 $\times$ 10 <sup>-4</sup> $\pm$ 5.66 $\times$ 10 <sup>-4</sup>	8.73 $\pm$ 1.37	0.0165 $\pm$ 0.00314
	100	31.6 $\pm$ 7.44	0.0222 $\pm$ 0.00522	0.114 $\pm$ 0.130	3.99 $\times$ 10 <sup>-5</sup> $\pm$ 8.09 $\times$ 10 <sup>-5</sup>	22.0 $\pm$ 1.84	0.0213 $\pm$ 0.00188

<sup>†</sup> CABE, cumulative emissions; <sup>‡</sup>LPMS-IEF, LPMS-induced emission factor.

#### 1.4.2. SOIL-SURFACE CO<sub>2</sub> EMISSIONS

The effect of LPMS application rate on CO<sub>2</sub> emissions differed between experimental sites (Table 4). At the S1 site, soil-surface fluxes (mg CO<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) were relatively high on control plots (< 0.19 mg m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) and reached values up to 1.42 mg CO<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> on LPMS-amended plots. Fluxes reached a peak after 7 d following application and returned to near-background levels at the end of the first snow-free season (110 d; Figure 2c). Cumulative CO<sub>2</sub> emissions ranged from 5784 to 8834 kg CO<sub>2</sub>-C ha<sup>-1</sup> on amended plots and from 3481 to 3737 kg CO<sub>2</sub>-C ha<sup>-1</sup> on control plots at the end of the season. Cumulative emissions were 1.1 times higher for plots receiving 100 Mg ha<sup>-1</sup> compared to plots receiving 50 Mg ha<sup>-1</sup> (Table 4). The same positive effect of LPMS application rate on cumulative CO<sub>2</sub> emissions was observed for the second season following LPMS spreading and incorporation at S1 (Table 2). LPMS-induced emission factors ranged from 0.110 to 0.197 and from 0.0715 to 0.272 kg CO<sub>2</sub>-C kg<sup>-1</sup> of applied C (11.0 to 19.7 % and 7.15 to 27.2 %) for the first and second years following application, respectively.

At the S2 site, soil-surface fluxes were relatively high on control plots (< 0.49 mg CO<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) and reached values up to 0.69 mg CO<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> on amended plots. A significant interaction between LPMS and the presence or absence of *T. repens* was observed for the first seasons following LPMS application (Table 2) due to a potential negative influence of *T. repens* on CO<sub>2</sub> emissions on 0 Mg ha<sup>-1</sup> plots. Two major (i.e. 11 and 54 d) and two minor (i.e. 26 and 36 d) emission peaks were observed on both control and amended plots. Cumulative CO<sub>2</sub> emissions ranged from 5615.5 to 7634.5 kg CO<sub>2</sub>-C ha<sup>-1</sup> on control plots and

from 7725.8 to 9700.2 kg CO<sub>2</sub>-C ha<sup>-1</sup> on amended plots. LPMS-induced emission factors ranged from 0.0501 to 0.141 kg CO<sub>2</sub>-C kg<sup>-1</sup> C (5.01 to 14.1 %).

**Table 4. Mean cumulative CO<sub>2</sub>-C emissions and emission factors following the application of 0, 50 and 100 Mg ha<sup>-1</sup> dry landfilled paper mill sludge (LPMS) in the presence or absence of *T. repens* at S1 (Years 1 and 2) and S2 (Year 1). Data are means ± 1 SD (n = 3).**

<i>T. repens</i>	S1 (Year 1)			S1 (Year 2)		S2 (Year 1)	
	LPMS rate (Mg ha <sup>-1</sup> )	CABE <sup>†</sup> (kg CO <sub>2</sub> -C ha <sup>-1</sup> )	LPMS-IEF <sup>‡</sup> (kg CO <sub>2</sub> -C kg <sup>-1</sup> C)	CABE (kg CO <sub>2</sub> -C ha <sup>-1</sup> )	LPMS-IEF (kg CO <sub>2</sub> -C kg <sup>-1</sup> C)	CABE (kg CO <sub>2</sub> -C ha <sup>-1</sup> )	LPMS-IEF (kg CO <sub>2</sub> -C kg <sup>-1</sup> C)
<b>Absence</b>	0	3481.0 ± 355.48	-	5271.4 ± 1550.4	-	7634.5 ± 900.03	-
	50	6740.8 ± 858.17	0.197 ± 0.0453	9768.1 ± 757.53	0.272 ± 0.0892	8382.9 ± 592.83	0.0501 ± 0.0969
	100	8834.4 ± 1536.0	0.162 ± 0.0365	11173.1 ± 2035.2	0.179 ± 0.0266	9312.9 ± 1195.4	0.0562 ± 0.0700
<b>Presence</b>	0	3737.1 ± 226.27	-	6149.0 ± 2212.9	-	5615.5 ± 1154.6	-
	50	5784.1 ± 612.03	0.124 ± 0.0243	8074.8 ± 1419.6	0.117 ± 0.160	7725.8 ± 1300.6	0.141 ± 0.136
	100	7361.8 ± 280.00	0.110 ± 0.0117	8510.0 ± 1039.7	0.0715 ± 0.0422	9700.2 ± 926.83	0.137 ± 0.0629

<sup>†</sup> CABE, cumulative area-based emissions; <sup>‡</sup>LPMS-IEF, LPMS-induced emission factor.

#### 1.4.3. SOIL-SURFACE CH<sub>4</sub> EMISSIONS

The CH<sub>4</sub> fluxes were mainly negative at both sites following LPMS application, ranging from -0.0162 to -0.475 kg CH<sub>4</sub> ha<sup>-1</sup> (data not shown). A significant interaction was observed between LPMS and the presence or absence of *T. repens* on the second year after LPMS application on S1 (Table 2).



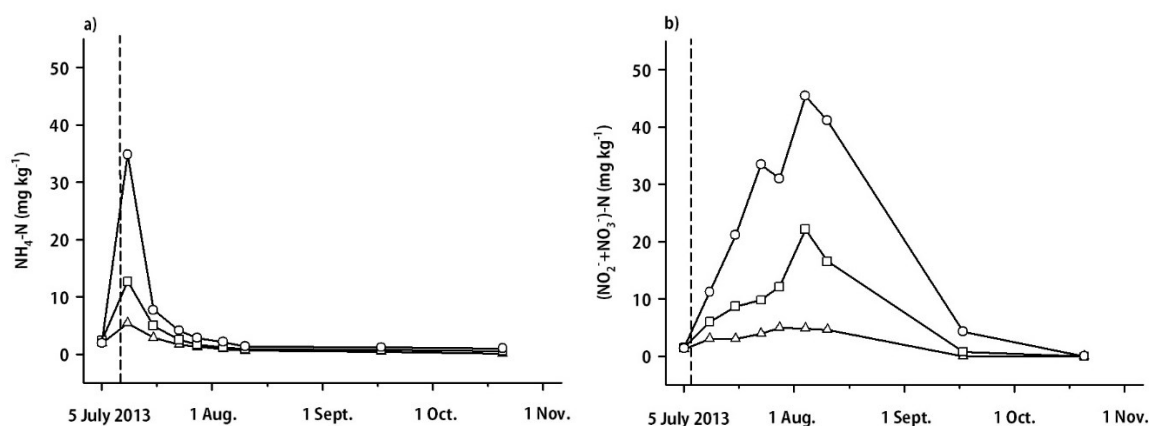
#### 1.4.4. SOIL PARAMETERS

Soil volumetric water content had a limited but significant effect on soil-surface N<sub>2</sub>O ( $\rho_s = 0.2367$ ,  $p < .0001$ ) and CO<sub>2</sub> ( $r^2 = 0.0738$ ,  $p < .0001$ ) emissions on S1 during the first season following application (Figures 2e, 2f). No such correlation on N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> fluxes was observed on S2. Soil temperature was positively correlated with N<sub>2</sub>O ( $\rho_s = 0.6128$ ,  $p < .0001$ ) and CO<sub>2</sub> ( $r^2 = 0.361$ ,  $p < .0001$ ) soil-surface emissions on S1. Soil temperature was also positively correlated with N<sub>2</sub>O ( $\rho_s = 0.4173$ ,  $p < .0001$ ) and CO<sub>2</sub> ( $r^2 = 0.134$ ,  $p < .0001$ ) soil-surface emissions on S2.

At the S2 site, we observed a significant effect of LPMS application rate on soil sodium (Na) and mineral N concentrations (Table 5). The NH<sub>4</sub>-N concentrations peaked one week following land application and returned to near-background levels after 39 d. The (NO<sub>2</sub>+NO<sub>3</sub>)-N concentrations increased gradually after LPMS application until a peak was reached on day 33; near-background levels were reached at the end of the season (110 d; Figure 2). The application of LPMS did not influence concentrations of soil organic matter and organic C (data not shown).

**Table 5. MANOVA table. Results are for ammonium-N ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ), nitrite- and nitrate-N ( $(\text{NO}_2+\text{NO}_3)\text{-N}$ ) and sodium (Na) concentrations following the application of 0, 50 and 100  $\text{Mg}^{-1}$  dry landfilled paper mill sludge (LPMS) in the presence or absence of *T. repens* at S2 (Year 1).**

Source	ndf	df	<i>p</i>	df	<i>p</i>	df	<i>P</i>
<b>S2 (Year 1)</b>							
			$\text{NH}_4\text{-N}$		$(\text{NO}_2+\text{NO}_3)\text{-N}$		Na
<b>Bloc</b>	2	10	0.9972	10	<b>0.0225*</b>	10	0.5024
<b>LPMS</b>	2	10	<b>0.0031*</b>	10	<b>&lt;.0001*</b>	10	<b>&lt;.0001*</b>
<i>Lin</i>	1	10	<b>0.0011*</b>	10	<b>&lt;.0001*</b>	10	<b>&lt;.0001*</b>
<i>Quad</i>	1	10	0.3123	10	<b>0.0185*</b>	10	0.2157
<b>Clover</b>	1	10	0.6895	10	0.8984	10	0.7723
<b>LPMS*clover</b>	2	10	0.8928	10	0.9277	10	0.5193



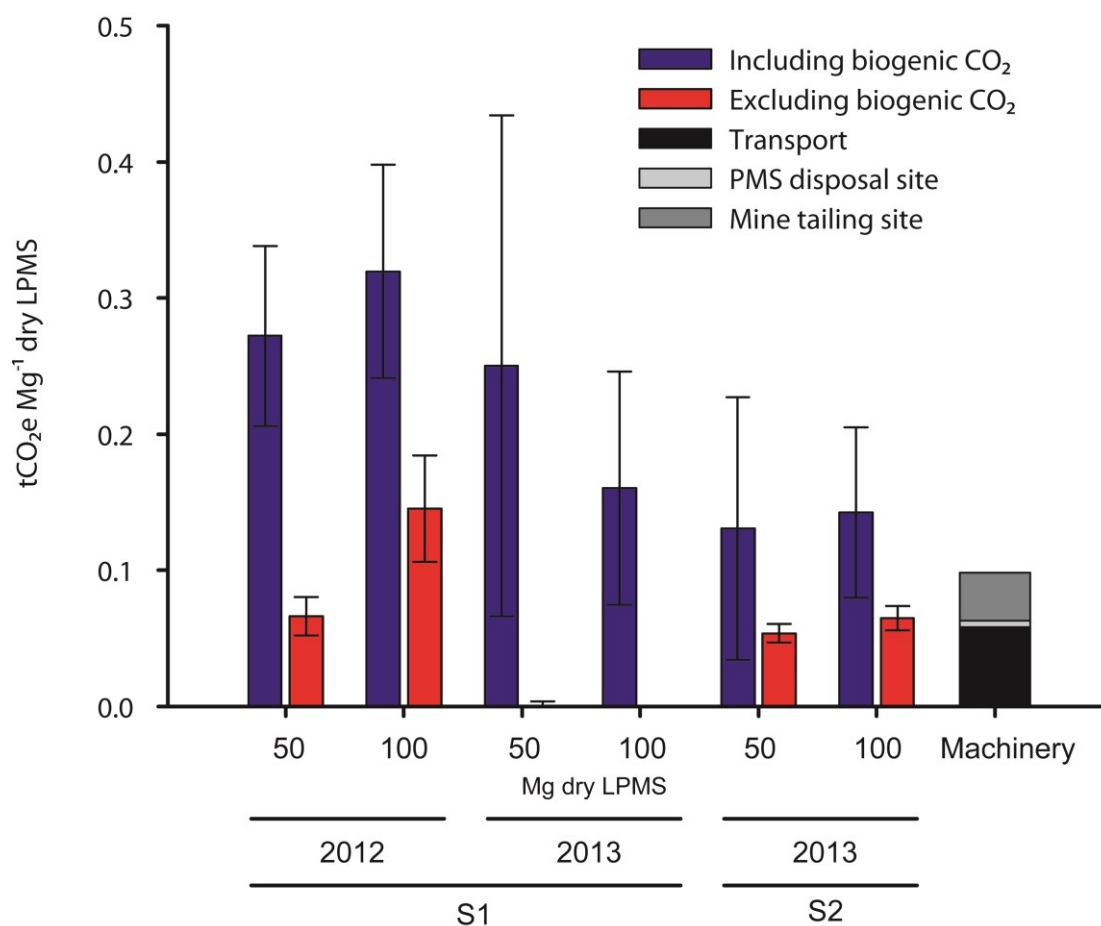
**Figure 3.** Soil  $\text{NH}_4\text{-N}$  and  $(\text{NO}_2+\text{NO}_3)\text{-N}$  concentrations ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) during the first snow-free season following the application of 0, 50 and 100  $\text{Mg ha}^{-1}$  dry landfilled paper mill sludge (LPMS) at S2. Dotted lines indicate the time of LPMS applications.

## 1.4.5. MACHINERY-RELATED GHG EMISSIONS

Transport represented the most energy- and emission-intensive activity, followed by the spreading and incorporation of LPMS on the mine tailing site (Table 6). Activities on the paper mill dump site were the less energy- and emission-intensive.

<b>Table 6. Machinery-related GHG emissions in tCO<sub>2</sub>e per Mg dry landfilled paper mill sludge (LPMS) applied. Emission factors include life cycle emissions of machinery (Kellenberger et al. 2007). Bracketed values only account for combustion emissions.</b>									
Equipment	Brand/Model	#	Function	Fuel rate (L diesel h <sup>-1</sup> )	Duration of use (h)	Total energy (MJ)	kgCO <sub>2</sub> e	tCO <sub>2</sub> e Mg <sup>-1</sup> dry LPMS	%
<i>Paper mill sludge dump site</i>									
Power-operated excavator	Liebherr 914 2009	1	LPMS excavation	30	3.5	3774.96	347.3 (284.43)	0.00451 (0.00375)	4.59 (4.70)
Bulldozer	Caterpillar D4H-LGP 1995	1	LPMS excavation	20	1	719.04	66.15 (59.174)		
<i>Transport</i>									
Dump truck	Kenworth 2005 (30 tons)	2	LPMS transport	45	9	29121.12	2679.14 (2075.23)	0.0585 (0.0453)	59.5 (56.8)
Dump truck	International 9001 2003 (25 tons)	2	LPMS transport	45	9	29121.12	2679.14 (2075.23)		
<i>Mine tailing site</i>									
Power-operated excavator	Caterpillar 330L	1	LPMS spreading	40.6	5	7289.99	670.68 (599.93)	0.0353 (0.0307)	35.9 (38.5)
Power-operated excavator	Caterpillar 307C	1	LPMS spreading	21.6	15	11650.1	1071.81 (873.40)		
Farm tractor	John Deere 5603	1	LPMS spreading	21.3	18	13784.0	1268.13 (1134.44)		
Farm tractor	John Deere 2350	1	LPMS incorporation	13.6	5	2444.74	224.92 (201.19)		
<b>TOTAL</b>							9007.27 (7303.02)	0.0983 (0.0798)	100

Among the three measured greenhouse gases, CO<sub>2</sub> emissions have the greatest impact on total CO<sub>2</sub>e values for the first and second snow-free season following LPMS land application of LPMS (Figure 3). Moreover, CO<sub>2</sub> appears to be the only significant contributor to total CO<sub>2</sub>e emissions for the second snow free season following application (Figure 3). Total machinery-related GHG emissions can be higher than LPMS-related emissions for the first snow-free season following application on S2 when biogenic CO<sub>2</sub> was not accounted for (i.e. non-fossil CO<sub>2</sub> emissions are excluded from CO<sub>2</sub>e values). When biogenic CO<sub>2</sub> is included in total CO<sub>2</sub>e values, LPMS-related GHG emissions measured during the first and second snow-free seasons following application were higher than total machinery-related GHG emissions (Figure 3).



**Figure 4.** Total machinery-related emissions and soil-surface GHG emissions (tCO<sub>2</sub>e) measured during the first and second snow-free seasons following the application of 0, 50 and 100 Mg ha<sup>-1</sup> dry landfilled paper mill sludge (LPMS) at S1 and S2. LPMS-related emissions are shown according to whether biogenic CO<sub>2</sub> (i.e. non-fossil CO<sub>2</sub> emissions) are included or excluded from total CO<sub>2</sub>e values. Machinery-related emissions are shown based on activity location. Since the radiative forcing (RF) of biogenic CO<sub>2</sub> is still subject to much debate in the scientific community (Cherubini et al. 2011), both CO<sub>2</sub>e emission totals including (i.e. GWP = 1) and excluding (GWP = 0) biogenic CO<sub>2</sub> are presented. Data are shown for each snow-free season following LPMS application for both S1 and S2. Data for LPMS-related emissions are means ± 1 SD (n=6).

## 1.5. DISCUSSION

### 1.5.1. SOIL-SURFACE N<sub>2</sub>O EMISSION

Cumulative soil-surface N<sub>2</sub>O emissions on control plots after one growing season (0.117 to 0.331 kg N<sub>2</sub>O-N ha<sup>-1</sup>) were lower than documented average emissions for unamended agricultural soils (0.405 to 1 kg N<sub>2</sub>O-N; Granli and Bockman 1994; Bouwman 1996; Mosier et al. 1996; Helgason et al. 2005) and within the documented range for managed boreal forest soils (0.1 to 0.6 kgN<sub>2</sub>O-N ha<sup>-1</sup>; IPCC 2006). Cumulative emissions during the second snow-free seasons were even lower (0.0937 to 0.0576 kgN<sub>2</sub>O-N ha<sup>-1</sup>), suggesting low anthropogenic N<sub>2</sub>O emissions from the non-acidic mine tailing site.

Delays of 6 to 7 d between LPMS application and N<sub>2</sub>O emission peaks were observed. Similar delays have been observed by Chadwick et al. (2000) and Chantigny et al. (2001) for animal farm manures, but other studies have reported much shorter periods (18 to 24 h (Rochette et al. 2000; 2004). Peak emissions of N<sub>2</sub>O were short-lived and declined progressively to reach near background levels after 40 to 46 d. The length of the period of increased emissions was about 6 d shorter on one site compared to the other site (40 versus 46 d), likely in response to lower N input on S2 (Table 1). These values are in agreement with periods ranging from 40 to 55 d for mixed primary and secondary paper mill sludge applied on agricultural clayey soils cropped to corn (Chantigny et al. 2013) and less than 60 d in manure-amended soils (see Rochette et al. 2008). These results suggest that if the magnitude of N<sub>2</sub>O-N losses following LPMS application may vary, most of the amendment-induced emissions are likely to occur within the first 60 d after application.

Nitrous oxide is mostly produced in soils as a by-product of nitrification and as an intermediate of denitrification (Davidson et al. 1986); relationships between factors controlling the rates of these reactions and measured GHG emissions were therefore investigated. Soil water content and temperature are known to influence N<sub>2</sub>O emissions through their effect on microbial activity and O<sub>2</sub> availability (Knowles 1982). In this study, soil moisture content was found to be correlated with N<sub>2</sub>O emissions on S1, while the opposite was observed on S2. Interestingly, peak N<sub>2</sub>O emissions on S1 were associated with higher soil moisture, while peaks on S2 were associated with lower WFPS values (i.e. < 50 %, data not shown). All WFPS values on S2 were lower than the 60-65 % thresholds beyond which soil water content promotes N<sub>2</sub>O emissions through intense denitrification (Linn and Doran 1984; Adviento-Borbe et al., 2006; Maljanen et al. 2007). Moreover, a single sampling for bulk density at the end of the 2013 growing season is likely to overestimate WFPS values for S2.

The positive correlation observed between soil temperature and N<sub>2</sub>O fluxes on both sites is probably due to the fact that both highest soil-surface emissions and temperatures were observed at the beginning of the sampling seasons, with both decreasing fluxes and temperatures later on.

Results thus indicate that soil moisture content (either expressed as % (v/v) or WFPS) and temperature were poor explanatory variables of soil-surface N<sub>2</sub>O fluxes in this study.

Other studies documented significant effect of these parameters on N<sub>2</sub>O fluxes following the input of PMS (Baggs et al. 2002) or manure (Chantigny et al. 2013; Pelster et al. 2012; Gagnon et al. 2011; Chantigny et al. 2010; Rochette et al. 2008), while Jarecki et al. (2008) did not observe relationship between WFPS and N<sub>2</sub>O emission levels in neither sandy or clayey soils. Therefore, factors other than environmental parameters most probably influenced N<sub>2</sub>O emissions in this study.

Easily oxidizable C and mineral N availability have been documented to influence N<sub>2</sub>O emissions through nitrification and denitrification, both in laboratory (Azam et al. 2002) and field experiments (Petersen et al. 2008; Rochette et al. 2008). Anoxic conditions prevailing in PMS disposal sites create suitable conditions for the production of NH<sub>4</sub>-N and easily biodegradable C compounds such as volatile fatty acids (VFA), alcohols and phenols (Spoelstra 1979). This phenomenon has been documented for several organic amendments such as pig and cattle slurries (Kirchmann and Lundvall 1993) and poultry manure (Kirchmann and Witter 1989), and for organic marine sediments (Valdemarsen and Kristensen 2010). Easily oxidizable C compounds are rapidly utilized by soil microorganisms in the presence of atmospheric O<sub>2</sub> (Paul & Beauchamp 1989, Chantigny et al. 2004). This is consistent with CO<sub>2</sub> emission peaks in the days following LPMS application on both sites since respiration rates are a good indicator of soil available C levels (Rochette et al. 2000).



The observed  $N_2O$  peaks at S2 were followed by a rapid increase and subsequent decrease in  $NH_4-N$  availability during the first three weeks after application, with a peak reached after one week. This is in agreement with field essays reporting complete nitrification of  $NH_4-N$  within 10 to 30 d after pig slurry application (Chantigny et al. 2001; Rochette et al. 2004; Chantigny et al. 2010). The  $NH_4-N$  peaks coincided with  $CO_2$  emission peaks on S2, suggesting the presence of heterotrophic nitrification. The substrate, i.e. calcareous tailings, covered with forest burden is a potentially thriving habitat for fungi, known as potential heterotrophic nitrifiers (Odu and Adeoye 1970; Kester et al. 1997) under aerobic conditions, at low pH and in the presence of available organic matter (Papen et al. 1989; Anderson et al. 1993). Also, Sharma et al. (2010) documented microorganisms (i.e. bacteria and fungi) active in cellulose breakdown in organic wastes of a paper mill landfill site in the region of South Assam (India), suggesting that such microorganisms were already present in the applied LPMS.

At S2,  $CO_2$  emission peaks observed later in the growing season, once  $N_2O$  fluxes had returned to background levels, further suggest that heterotrophic nitrification took place on one of our sites. In laboratory assays led by Stevens et al. (1997), denitrification was the dominant process at the beginning of the incubation, while nitrification was more important for the remaining of the experiment, contributing to 70 % of the overall  $N_2O$  fluxes, regardless of soil moisture content. Nitrification was also documented to continue longer than observed  $N_2O$  fluxes (Mulvaney et al. 1997; Williams et al. 1998), which is coherent

with the observed late ( $\text{NO}_2+\text{NO}_3$ )-N build up found in our experiment (Figure 3). These factors thus suggest that heterotrophic nitrification played a role in  $\text{N}_2\text{O}$  production at both sites following LPMS application.

Soil  $\text{NH}_4\text{-N}$  availability promotes microbial activity, which may stimulate  $\text{O}_2$  consumption and maintain anaerobic conditions at the microsite levels, promoting denitrification (Bergstrom et al. 1994; Azam et al. 2002), even under apparently aerobic conditions (Beauchamp et al. 1989). Also,  $\text{N}_2\text{O}$  emissions have been documented to be correlated with soluble organic C availability in coarse-textured soils (Petersen et al. 2008; Chantigny et al. 2010), likely through increased heterotrophic respiration and denitrifier activity (Azam et al. 2002). These observations suggest that denitrification also played a role in  $\text{N}_2\text{O}$  production in this study, and was limited by labile C availability, as reported by Azam et al. (2002), Rochette et al. (2004) and Rochette et al. (2008). The rapid increase and subsequent decrease in  $\text{CO}_2$  emissions following LPMS application observed at S1 suggest that easily oxidizable C was rapidly metabolized by soil microbes, leaving recalcitrant C material such as lignin and cellulose (Camberato et al. 2006) and limited available C for denitrification.

Average LPMS-IEF values for applied N (1.04 to 2.22 %) were higher than the average of 0.9 % reported by Chantigny et al. (2013) for mixed paper sludge. Baggs et al. (2002) reported values of 5 % but assumed all  $\text{N}_2\text{O}$ -N was derived from applied PMS, which

likely contributes to overestimations by unknown proportions. LPMS-IEF values were generally higher than IPCC default value of 1 % (IPCC 2006), which is coherent with other studies in Québec documenting N<sub>2</sub>O-N emissions from organic amendments on coarse-textured soil: 1.3 % for solid manure on loam (Gregorich et al. 2005); 1.23 to 1.65 % for pig slurry on loam (Rochette et al. 2000); 1.8 % for chicken manure on sandy loam (Pelster et al. 2012); 1.2 to 2.4 % for liquid swine manures on loam (Chantigny et al. 2010) and 2.73 % for pig slurry on loam (Rochette et al. 2004). Average fertilizer-induced emission factors (FIEF) values documented for mineral fertilizers (1.18-1.19 %; Gregorich et al. 2005; Helgason et al. 2005) suggest higher average FIEF for organic amendments than for mineral fertilizers, such as the LPMS-IEF measured in this study.

#### 1.5.2. SOIL-SURFACE CO<sub>2</sub> EMISSIONS

Soil-surface CO<sub>2</sub> fluxes have been documented as a good indicator of organic amendment decomposition and C mineralization rates (Rochette et al. 2006). Soil-surface CO<sub>2</sub> fluxes are coherent with the two phases of organic amendment decomposition generally observed, i.e. rapid decomposition followed by slow and long-term decomposition (Fierro et al. 2000; Camberato et al. 2006). High rates of C mineralization immediately after organic amendment application have been documented on several occasions for liquid manures, which are rich in volatile organic compounds (Rochette et al. 2004). In this study, cumulative CO<sub>2</sub>-C emissions represented 5 to 20 % of C applied with LPMS after the first snow-free season, and 7 to 27 % after the second snow-free season. Those values are much lower than

those reported by Gregorich et al. (1998; 55 % for solid dairy cattle manure), Kirchmann & Lundvall (1993; 42-65% for swine and cattle slurry), Rochette et al. (2004; 63 % for spring application of pig slurry) and Bernal & Kirchmann (1992; 105 % for anaerobically treated manure). This is probably due to the higher content of recalcitrant C such as cellulose and lignin in LPMS compared to animal manures (Camberato et al 2006). Our results are also consistent with results from previous studies reporting that 40 % of deinking paper sludge remained in the soil two years after application (Chantigny et al. 1999). However, this contrasts with the absence of an effect of LPMS application rate on soil C content. The absence of variations in soil total C, organic C and organic matter content following land application is questionable considering the documented effect of PMS application on soil organic matter content (Gallardo et al. 2012). This could be explained either by the high inorganic C content of the mine tailings interfering with soil analyses, or by organic C being mostly available in the form of water exchangeable organic C (WEOC) which has not been monitored in this study.

### 1.5.3. MACHINERY-RELATED GHG EMISSIONS

To our knowledge, there is no study quantifying machinery-related GHG emissions from land application of neither landfilled nor fresh PMS. However, scarce data can be found for other types of organic amendments. Wu et al. (2013) calculated 0.992, 0.640 and 1.90 kg CO<sub>2</sub>e Mg<sup>-1</sup> for collection, transportation (5 km) and spreading of feedlot manure, respectively, which accounts for about 1.2 % of total life cycle emissions associated with

land application of manure. The large differences between these results and the values presented in the present study suggest important methodological incompatibility between the two methods. Using the BEAM model (CCME 2009), Villeneuve and Dessureault (2011) modelled 0.023 and 0.0089 tCO<sub>2</sub>e Mg<sup>-1</sup> for transportation and machinery use for agricultural land application of dry municipal sludge, respectively. These numbers are closer to the 0.0582 and 0.036 tCO<sub>2</sub> reported in our study.

Total machinery-related emissions, i.e. 3.4 t CO<sub>2</sub>e or 0.93 t C ha<sup>-1</sup> for a targeted rate of 35 Mg dry ha<sup>-1</sup>, can have important repercussions on the carbon budget of reclamation project using LPMS. Ussiri and Lal (2005) documented SOC sequestration potentials ranging from 0.3 to 1.85 Mg C ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup> and from 0.2 to 1.64 Mg C ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup> for minesoils under pasture/grassland and forest land use management, respectively. Emissions of 0.93 t C ha<sup>-1</sup> caused by LPMS excavation, transportation and land application could thus potentially cancel out a significant portion of C sequestered in soils through the use of LPMS as soil amendment.

#### 1.5.4. LANDFILLED PMS CHARACTERIZATION

Large differences between the two LPMS applications suggest that LPMS properties were not uniform across the paper mill sludge disposal site. These variations could be explained by three main factors, namely 1) the inherent spatial variability as affected by topography, weather and operations; 2) temporal variations in rates of primary-to-secondary

sludge generated through pulp production processes; and 3) the uneven disposal of by-products such as clays and ashes, wood chips and calcic residues (Désilets 2000). These three factors make it difficult to predict the properties of excavated LPMS. Therefore, this variability must be taken into account when determining suitability of LPMS for soil reclamation purposes.

#### 1.6. CONCLUSION

Our results show that the application of 50 and 100 Mg ha<sup>-1</sup> dry LPMS on a non-acidic mine tailing site increased soil-surface N<sub>2</sub>O fluxes, with cumulative emissions ranging from 7.56 to 34.7 kg N<sub>2</sub>O ha<sup>-1</sup> after one snow-free season. LPMS-induced emission factors ranged from 0.0104 to 0.0222 kg N<sub>2</sub>O-N kg<sup>-1</sup> N applied, which is similar to reported values for well-documented organic amendments such as pig and cattle slurries applied to coarse-textured soils in Québec. The CO<sub>2</sub> emissions from LPMS decomposition had the greatest contribution on total CO<sub>2</sub>e values for the first and second snow-free season following application. Total machinery-related emissions (0.0983 tCO<sub>2</sub>e Mg<sup>-1</sup> dry LPMS) can be higher than LPMS-related emissions (0.0538-0.145 tCO<sub>2</sub>e Mg<sup>-1</sup> dry LPMS) when biogenic CO<sub>2</sub> is not accounted for. Future studies should aim at quantifying and comparing GHG emission budgets of alternative PMS disposal options in order to inform climate-sound public policies.

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Les nouvelles connaissances qu’aura permis d’acquérir le projet de recherche décrit au présent mémoire sont de trois principaux ordres : 1) d’ordre scientifique et académique de par la publication de données inédites dans la littérature scientifique; 2) d’ordre opérationnel grâce à l’acquisition de nouveaux savoir-faire; et 3) d’ordre politique et règlementaire en raison de l’éclairage que permettent de porter les résultats sur certaines politiques de nature publique.

Les bénéfices et obstacles liés au recyclage de biosolides de papetières sont bien documentés dans la littérature scientifique (Camberato et al. 2006). Quelques études seulement se sont intéressées aux émissions de gaz à effet de serre (GES) attribuables à leur épandage en contexte agricole (Chantigny et al. 2013; Baggs et al. 2002). Toutefois, aucune étude publiée n’avait à ce jour documenté les émissions de GES attribuables à chacune des étapes d’un projet de valorisation de biosolides de papetières préalablement enfouis (BPPE) pour la remise en état d’un site dégradé.

L’épandage de 50 et 100 Mg anhydre ha<sup>-1</sup> de BPPE a augmenté les émissions de protoxyde d’azote (N<sub>2</sub>O) et de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) à la surface du sol comparativement à un scénario sans amendement et ce, au cours de la première saison de croissance suivant l’épandage. L’effet d’une interaction croisée de la présence de biosolides et de trèfle blanc

(*T. repens*) sur les émissions de CO<sub>2</sub> a également été documentée sur l'un des deux sites à l'étude. Les émissions de CO<sub>2</sub> attribuables à l'épandage de 50 et 100 Mg anhydre BPPE ha<sup>-1</sup> demeurent significativement plus élevées qu'en l'absence d'amendement durant la seconde saison suivant l'épandage. Finalement, une interaction croisée de l'application de biosolides et de *T. repens* sur les flux de méthane (CH<sub>4</sub>) a été observée sur l'un des deux sites lors de la deuxième année de mesure. La nature (c.-à-d. flux négatifs) et la faible ampleur de ces flux relativisent cependant l'importance de ce résultat aux fins de l'étude.

L'hypothèse selon laquelle les émissions de GES attribuables à la combustion de carburants fossiles par la machinerie mobilisée par le projet seraient supérieures aux émissions issues de la décomposition des boues n'est pas soutenue dans le cas de biosolides de papeteries préalablement enfouis épandus sur un site dégradé. Lorsqu'exprimée en équivalent-CO<sub>2</sub>, la moyenne des émissions cumulées de GES dues à la décomposition des biosolides est supérieure aux émissions attribuables à la machinerie lorsque le CO<sub>2</sub> d'origine biogénique est inclus au bilan (c.-à-d. potentiel de réchauffement planétaire (PRP) attribué de 1). Dans le cas où le CO<sub>2</sub> d'origine biogénique est exclu du bilan (c.-à-d. PRP = 0), les émissions fossiles associées à la machinerie mobile se sont avérées plus importantes, à l'exception des parcelles expérimentales ayant reçu 100 Mg anhydre ha<sup>-1</sup> sur l'un de deux sites.



Ces résultats mettent en lumière l'importance pour la communauté scientifique de poursuivre les recherches visant à mieux définir le forçage radiatif attribuable aux émissions de CO<sub>2</sub> issues de la décomposition et de la combustion de la biomasse (Cherubini et al. 2011). Surtout, ils permettent d'apprécier l'importance d'inclure les émissions liées au transport au bilan complet des émissions de GES d'un projet de valorisation de MRF, de même que l'influence importante du transport sur les bénéfices climatiques potentiels de ces projets. En effet, les distances considérées dans le projet à l'étude (c.-à-d. 25 km entre l'usine de pâtes et papiers et le site du projet) sont relativement faibles par rapport à d'autres contextes, notamment celui des terrains dégradés situés en zones isolées (ex. milieux nordiques). En conséquence, il semble raisonnable de supposer que pour une majorité de projets semblables, les émissions de GES attribuables à la combustion de carburants fossiles par la machinerie mobile puissent s'avérer supérieures aux émissions issues de la décomposition des BPPE pendant deux années.

Aucune étude répertoriée ne s'était par le passé intéressée aux propriétés agronomiques et au potentiel de valorisation des biosolides de papeteries préalablement enfouis. De l'avis-même du ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs (MDDEP), il s'agissait de la première fois qu'une demande concernant l'extraction de biosolides enfouis était formulée au bureau régional pour le Saguenay-Lac-St-Jean (Luc Boily, juin 2012, communication personnelle). Les résultats issus du présent mémoire suggèrent que certaines caractéristiques des BPPE se comparent à celles d'autres

amendements organiques comme les lisiers, notamment en ce qui a trait à la proportion d'azote appliqué perdu sous forme de  $N_2O-N$ . Par contre, les caractéristiques des biosolides de papetières enfouis peuvent s'avérer très variables d'un endroit et d'une profondeur à une autre sur un même site d'enfouissement. Les implications opérationnelles de cette observation sont la difficulté de bien prévoir les propriétés du matériel à être excavé et épandu, de même que les délais supplémentaires à prévoir pour la production des plans de fertilisation et des certificats d'autorisation exigés pour ce type de matière résiduelle fertilisante.

La mise en œuvre du projet et les préparatifs l'ayant précédé ont permis de constater que la valeur agronomique des biosolides de papetières enfouis n'est pas uniforme d'une fabrique de pâtes et papiers à une autre. Un agriculteur rencontré lors de la mise en place du dispositif expérimental a confirmé ce constat à la vue et au toucher du matériel utilisé aux fins de l'étude. À l'inverse, certaines installations pratiquant le désencrage peuvent générer, entre autres, des résidus de plastique, alors que d'autres mélangent leurs eaux grises aux eaux de procédé, occasionnant par le fait-même la présence de pathogènes. Ces facteurs peuvent affecter considérablement le potentiel de valorisation des boues enfouies. Les industriels intéressés à faire valoir la pertinence du « stockage temporaire » comme filière de valorisation auraient donc la responsabilité éventuelle de mettre en œuvre les changements nécessaires afin d'assurer une qualité de matériel intéressante et uniforme pour l'épandage, ce qui impliquerait des modifications à leur mode de gestion de ces résidus.

Finalement, les émissions de GES attribuables à l'épandage de biosolides de papetières enfouis met en lumière le besoin de poursuivre les recherches visant à identifier la filière de valorisation la moins émettrice pour cette matière résiduelle fertilisante (MRF). Le Gouvernement du Québec a récemment identifié l'épandage agricole comme mode de valorisation à favoriser dans le but de réduire les émissions québécoises de GES liées à cette source. Toutefois, aucune donnée publiée ne confirme l'hypothèse selon laquelle cette filière serait préférable à la valorisation énergétique ou à l'enfouissement en termes d'intensité carbonique sur l'ensemble du cycle de vie. Des efforts de recherche en ce sens ont été menés au cours des dernières années (Faubert et al. 2014). Dans ce contexte, la présente étude ajoute de nouveaux éléments d'information aux rares données actuellement disponibles sur le sujet (Chantigny et al. 2013; Baggs et al. 2002) et soutient l'hypothèse selon laquelle l'épandage de biosolides de papetières peut représenter une source de GES.

L'objectif québécois d'abolir l'enfouissement de toute matière organique putrescible d'ici 2020 (Gouvernement du Québec 2011) présente des défis importants pour les industriels, notamment les usines de pâtes et papiers. Entre autres contraintes, l'accès difficile aux champs agricoles par temps pluvieux et en période hivernale limite la capacité des papetières de valoriser en continu leurs résidus de traitements des eaux de procédés. La présente étude a permis d'évaluer la faisabilité d'extraire d'importantes quantités de matière des sites d'enfouissement de papetières ainsi que la qualité du produit qui en résulte. Ce résultat, d'ordre opérationnel, pourrait s'avérer pertinent à la fois pour les industriels, qui

doivent planifier la disposition de leurs résidus, et pour les autorités compétentes qui pourraient faire du « stockage temporaire » une filière de valorisation alternative et distincte de l'enfouissement traditionnel.

## RÉFÉRENCES CITÉES

- Adviento-Borbe, M.A.A., J.W. Doran, R.A. Drijber and A. Dobermann. 2006. Soil electrical conductivity and water content affect nitrous oxide and carbon dioxide emissions in intensively managed soils. *J. Environ. Qual.* 35: 1999-2010.
- Anderson, I.C., M. Poth, J. Homstead and D. Burdige. 1993. A comparison of NO and N<sub>2</sub>O production by the autotrophic nitrifier *Nitrosomonas europaea* and the heterotrophic nitrifier *Alcaligenes faecalis*. *Appl. Environ. Microbiol.* 59: 3525-3533.
- Arrhenius, S. 1896. On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground. *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag. (Fifth series)* 41: 237-275.
- Azam, F., C. Muller, A. Weiske, G. Benckiser and J.C.G. Ottow. 2002. Nitrification and denitrification as sources of atmospheric nitrous oxide - role of oxidizable carbon and applied nitrogen. *Biol. Fertil. Soils* 35: 54-61.
- Baggs, E.M., R.M. Rees, K. Castle, A. Scott, K.A. Smith and A.J.A. Vinten. 2002. Nitrous oxide release from soils receiving N-rich crop residues and paper mill sludge in eastern Scotland. *Agric. Ecosyst. Environ.* 90: 109-123.
- Beauchamp, E.G., J.T. Trevors and J.W. Paul. 1989. Carbon sources for bacterial denitrification. In: B. A. Stewart, editor, *Advances in Soil Science*. Springer, New York. p.113-142.
- Bellamy, K.L., C. Chong and R.A. Cline. 1995. Paper sludge utilization in agriculture and container nursery culture. *J. Environ. Qual.* 24: 1074-1082.
- Bernal, M.P. and H. Kirchmann. 1992. Carbon and nitrogen mineralization and ammonia volatilization from fresh, aerobically and anaerobically treated pig manure during incubation with soil. *Biol. Fertil. Soils* 13: 135-141.
- Bonan, G.B. 2008. Forests and climate change: Forcings, feedbacks, and the climate benefits of forests. *Science* 320: 1444-1449.
- Bouwman, A.F. 1996. Direct emission of nitrous oxide from agricultural soils. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 46: 53-70.
- Brockway, D.G. 1983. Forest floor, soil, and vegetation responses to sludge fertilization in red and white pine plantations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47: 776-784.

- Brown, S. and P. Leonard. 2004. Building carbon credits with biosolids recycling. *BioCycle* 45: 25-29.
- Camberato, J.J., B. Gagnon, D.A. Angers, M.H. Chantigny and W.L. Pan. 2006. Pulp and paper mill by-products as soil amendments and plant nutrient sources. *Can. J. Soil Sci.* 86: 641-653.
- Carpenter, A.F. and I.J. Fernandez. 2000. Pulp sludge as a component in manufactured topsoil. *J. Environ. Qual.* 29: 387-397.
- Castignetti, D. and T.C. Hollocher. 1984. Heterotrophic nitrification among denitrifiers. *Appl. Environ. Microbiol.* 47: 620-623.
- Catricala, C.E., W.B. Bowden, C.T. Smith and W.H. McDowell. 1996. Chemical characteristics of leachate from pulp and paper mill residuals used to reclaim a sandy soil. *Water Air Soil Pollut.* 89: 167-187.
- Chadwick, D.R., B.F. Pain and S.K.E. Brookman. 2000. Nitrous oxide and methane emissions following application of animal manures to grassland. *J. Environ. Qual.* 29: 277-287.
- Chantigny, M.H., D.A. Angers and C.J. Beauchamp. 1999. Aggregation and organic matter decomposition in soils amended with de-inking paper sludge. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63: 1214-1221.
- Chantigny, M.H., D.E. Pelster, M.H. Perron, P. Rochette, D.A. Angers, L.E. Parent, et al. 2013. Nitrous oxide emissions from clayey soils amended with paper sludges and biosolids of separated pig slurry. *J. Environ. Qual.* 42: 30-39.
- Chantigny, M.H., P. Rochette and D.A. Angers. 2001. Short-term C and N dynamics in a soil amended with pig slurry and barley straw: a field experiment. *Can. J. Soil Sci.* 81: 131-137.
- Chantigny, M.H., P. Rochette, D.A. Angers, D. Massé and D. Côté. 2004. Ammonia volatilization and selected soil characteristics following application of anaerobically digested pig slurry. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68 : 306-312.
- Chantigny, M.H., P. Rochette, D.A. Angers, S. Bittman, K. Buckley, D. Masse, et al. 2010. Soil nitrous oxide emissions following band-incorporation of fertilizer nitrogen and swine manure. *J. Environ. Qual.* 39: 1545-1553.
- Cherubini, F., G.P. Peters, T. Berntsen, A.H. Stromman and E. Hertwich. 2011. CO<sub>2</sub> emissions from biomass combustion for bioenergy: atmospheric decay and contribution to global warming. *GCB Bioenergy* 3: 413-426.

- Chow, T.L., H.W. Rees, S.H. Fahmy and J.O. Monteith. 2003. Effects of pulp fibre on soil physical properties and soil erosion under simulated rainfall. *Can. J. Soil Sci.* 83: 109-119.
- Davidson, E.A., W.T. Swank and T.O. Perry. 1986. Distinguishing between nitrification and denitrification as sources of gaseous nitrogen-production in soil. *Appl. Environ. Microbiol.* 52: 1280-1286.
- Désilets, L. 2003. Qu'advient-il des boues de traitement des papetières? *Vecteur Environnement* 36: 47-53.
- Désilets, L. 2000. La valorisation des résidus des papetières : état de la situation et perspectives. Colloque sur les biosolides. Les biosolides : une richesse pour nos sols, Montebello. 16-17 mars 2000. Gouvernement du Québec, Ste-Foy.
- Dubash, N.K., M. Hagemann, N. Hohne and P. Upadhyaya. 2013. Developments in national climate change mitigation legislation and strategy. *Clim. Policy* 13: 649-664.
- Dyson, F.J. 1977. Can we control the carbon dioxide in the atmosphere? *Energy* 2: 287-291.
- Edwards, J.H. and A.V. Someshwar. 2000. Chemical, physical, and biological characteristics of agricultural and forest by-products for land application. In: J. F. Power, J. M. Bartels and W. A. Dick, editors, *Land application of agricultural, industrial and municipal by-products*. SSSA, Madison, WI. p. 1-62.
- ESRL-NOAA. 2013. CO<sub>2</sub> at NOAA's Mauna Loa Observatory reaches new milestone: Tops 400 ppm. <http://www.esrl.noaa.gov/news/2013/CO2400.html> (accessed 24 Jan. 2014).
- FAO. 2006. World reference base for soil resources 2006. In: I. W. G. WRB, editor, *World Soil Resources Reports*. Rome.
- Faubert, P., N. Bertrand, S. Bouchard, M.H. Chantigny, R. Côté, P.-L. Dessureault, S. Durocher, C. Lemay-Bélisle, M. Paré, P. Rochette, P. Tremblay, N. Ziadia, and C. Villeneuve. 2014. Management of paper mill sludge: what is the best scenario to mitigate greenhouse gas emissions? Presented at: 7<sup>th</sup> Canadian Biosolids and Residual Conference, Vancouver, BC, Canada. 4-7 June, 2014.
- Feldkirchner, D.C., C. Wang, S.T. Gower, E.L. Kruger and J. Ferris. 2003. Effects of nutrient and paper mill biosolids amendments on the growth and nutrient status of hardwood forests. *For. Ecol. Manage.* 177: 95-116.
- Fierro, A., D.A. Angers and C.J. Beauchamp. 2000. Decomposition of paper de-inking sludge in a sandpit minesoil during its revegetation. *Soil Biol. Biochem.* 32: 143-150.

- Fraser, D.S., K. O'Halloran and M.R. van den Heuvel. 2009. Toxicity of pulp and paper solid organic waste constituents to soil organisms. *Chemosphere* 74: 660-668.
- Gaboury, S., J.F. Boucher, C. Villeneuve, D. Lord and R. Gagnon. 2009. Estimating the net carbon balance of boreal open woodland afforestation: A case-study in Quebec's closed-crown boreal forest. *For. Ecol. Manage.* 257: 483-494.
- Gagnon, B., N. Ziadi, P. Rochette, M.H. Chantigny and D.A. Angers. 2011. Fertilizer source influenced nitrous oxide emissions from a clay soil under corn. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 75: 595-604.
- Gallardo, F., M. Cea, G.R. Tortella and M.C. Diez. 2012. Effect of pulp mill sludge on soil characteristics, microbial community and vegetal production of *Lolium perenne*. *J. Environ. Manage.* 95: S193-S198.
- Gouvernement du Québec. 2012. Plan d'action 2013-2020 sur les changements climatiques. Le Québec en action vert 2020. Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Québec.
- Gouvernement du Québec. 2011. Politique québécoise de gestion des matières résiduelles. Éditeur officiel du Québec, Décret 100-2011, 16 février 2011, Québec.
- Gower, S.T. 2003. Patterns and mechanisms of the forest carbon cycle. *Annu. Rev. Env. Resour.* 28: 169-204.
- Granger, F., R. Marenger, P.Y. Michon, S. Boukatem, R. Lamaute and S. Sigouin. 2007. Kraft mill primary sludge mulch for hybrid poplar plantations in western Quebec, Canada: Results for 8 years of plantation. In: R. J. LeBlanc, P. J. Laughton and R. Tyagi, editors, *Moving forward wastewater biosolids sustainability: technical, managerial, and public synergy*. New-Brunswick. p. 919-925.
- Granli, T. and O.C. Bockman. 1994. Nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) from agriculture. *Norw. J. Agric. Sci.*, Supplement No. 12, 1-128.
- Gregorich, E.G., P. Rochette, S. McGuire, B.C. Liang and R. Lessard. 1998. Soluble organic carbon and carbon dioxide fluxes in maize fields receiving spring-applied manure. *J. Environ. Qual.* 27: 209-214.
- Gregorich, E.G., P. Rochette, A.J. VandenBygaart and D.A. Angers. 2005. Greenhouse gas contributions of agricultural soils and potential mitigation practices in Eastern Canada. *Soil Tillage Res.* 83: 53-72.
- Haering, K.C., W.L. Daniels and S.E. Feagley. 2000. Reclaiming mined lands with biosolids, manures, and papermill sludges. In: R. Barnhisel, R. G. Darmody and W. L.



Daniels, editors, Reclamation of drastically disturbed lands. American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America. p. 615-644.

Hargreaves, J., A. Lock, P. Beckett, G. Spiers, B. Tisch, L. Lanteigne, et al. 2012. Suitability of an organic residual cover on tailings for bioenergy crop production: A preliminary assessment. *Can. J. Soil Sci.* 92: 203-211.

Helgason, B.L., H.H. Janzen, M.H. Chantigny, C.F. Drury, B.H. Ellert, E.G. Gregorich, et al. 2005. Toward improved coefficients for predicting direct N<sub>2</sub>O emissions from soil in canadian agroecosystems. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 72: 87-99.

Holland, E.A., G.P. Robertson, J. Greenburg, P. Groffman, R. Boone and J. Gosz. 1999. Soil CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> exchange. In: G. P. Robertson, C. S. Bledsoe, D. C. Coleman and P. Sollins, editors, Standard soil methods for long-term ecological research. Oxford University Press, New-York. p. 185-201.

Hutchinson, G.L. and A.R. Mosier. 1981. Improved soil cover method for field measurement of nitrous oxide fluxes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45: 311-316.

IPCC. 2014. Summary for policymakers. In: O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seyboth, A. Adler, I. Baum, S. Brunner, P. Eickemeier, B. Kiremann, J. Savolainen, S. Schlömer, C. von Stechow, T. Zwickel and J.C. Minx, editors, Climate Change 2014, Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

IPCC. 2014. Summary for policymakers. In: C. B. Field, V. R. Barros, D. J. Dokken, K. J. Mach, M. D. Mastrandrea, T. E. Bilir, M. Chatterjee, K. L. Ebi, Y. O. Estrada, R. C. Genova, B. Girma, E. S. Kissel, A. N. Levy, S. MacCracken, P. R. Mastrandrea and L. L. White, editors, Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Part A: Global and Sectoral Aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. p. 32.

IPCC. 2006. 2006 IPCC Guidelines for national greenhouse gas inventories, prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme. In: E. H.S., B. L., M. K., N. T. and T. K., editors, Institute for Global Environmental Studies (IGES), Japan.

IPCC. 2013. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. In: T. F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P. M. Midgley, editors, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. p. 1535 pp.

- Janzen, H.H. 2004. Carbon cycling in earth systems - a soil science perspective. *Agric. Ecosyst. Environ.* 104: 399-417.
- Jarecki, M.K., T.B. Parkin, A.S.K. Chan, J.L. Hatfield and R. Jones. 2008. Greenhouse gas emissions from two soils receiving nitrogen fertilizer and swine manure slurry. *J. Environ. Qual.* 37: 1432-1438.
- Kanemasu, E.T., W.L. Powers and J.W. Sij. 1974. Field chamber measurements of CO<sub>2</sub> flux from soil surface. *Soil Sci.* 118: 233-237.
- Kellenberger D., Althaus H.-J., Jungbluth N., Künniger T. 2007. Life cycle inventories of building products. Final report ecoinvent data v2.0. Volume: 7. Swiss Centre for LCI, Empa - TSL. Dübendorf, CH.
- Kester, R.A., M.E. Meijer, J.A. Libochant, W. de Boer and H.J. Laanbroek. 1997. Contribution of nitrification and denitrification to the NO and N<sub>2</sub>O emissions of an acid forest soil, a river sediment and a fertilized grassland soil. *Soil Biol. Biochem.* 29: 1655-1664.
- Kirchmann, H. and A. Lundvall. 1993. Relationship between N-immobilization and volatile fatty acids in soil after application of pig and cattle slurry. *Biol. Fertil. Soils* 15: 161-164.
- Kirchmann, H. and E. Witter. 1989. Ammonia volatilization during aerobic and anaerobic manure decomposition. *Plant Soil* 115: 35-41.
- Knowles, R. 1982. Denitrification. *Microbiol. Rev.* 46: 43-70.
- Kost, D.A., D.A. Boutelle, M.M. Larson, W.D. Smith and J.P. Vimmerstedt. 1997. Papermill sludge amendments, tree protection, and tree establishment on an abandoned coal minesoil. *J. Environ. Qual.* 26: 1409-1416.
- Lal, R. 2008. Carbon sequestration. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B.* 363: 815-830.
- Larney, F.J. and D.A. Angers. 2012. The role of organic amendments in soil reclamation: A review. *Can. J. Soil Sci.* 92: 19-38.
- Lashermes, G., B. Nicolardot, V. Parnaudeau, L. Thuries, R. Chaussod, M.L. Guillotin, et al. 2009. Indicator of potential residual carbon in soils after exogenous organic matter application. *Eur. J. Soil Sci.* 60: 297-310.
- Levasseur, A., M. Brandão, P. Lesage, M. Margni, D. Pennington, R. Clift, et al. 2012. Valuing temporary carbon storage. *Nat. Clim. Chang.* 2: 6-8.

Lindenmayer, D.B., K.B. Hulvey, R.J. Hobbs, M. Colyvan, A. Felton, H. Possingham, et al. 2012. Avoiding bio-perversity from carbon sequestration solutions. *Conserv. Lett.* 5: 28-36.

Linn, D.M. and J.W. Doran. 1984. Effect of water-filled pore-space on carbon-dioxyde and nitrous-oxide production in tilled and nontilled soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 1267-1272.

Livingston, G.P. and G.L. Hutchinson. 1995. Enclosure-based measurement of trace gas exchange : applications and sources of error. In: P. A. Matson and R. C. Harris, editors, *Biogenic trace gases : measuring emissions from soil and water*. Blackwell Science Ltd., Oxford, UK. p. 14-51.

Maljanen, M., M. Martikkala, H.T. Koponen, P. Virkajarvi and P.J. Martikainen. 2007. Fluxes of nitrous oxide and nitric oxide from experimental excreta patches in boreal agricultural soil. *Soil Biol. Biochem.* 39: 914-920.

Matthias, A.D., D.N. Yarger and R.S. Weinbeck. 1978. A numerical evaluation of chamber methods for determining gas fluxes. *Geophys. Res. Lett.* 5: 765-768.

MDDEFP. 2013. Bilan annuel de conformité environnementale 2011 - Secteur des pâtes et papiers. Direction des politiques de l'eau, Service des eaux industrielles, Gouvernement du Québec, Québec.

MDDEP. 2005. Guide sur l'utilisation de matières résiduelles fertilisantes (MRF) pour la restauration de la couverture végétale de lieux dégradés - Critères et exigences. Première édition. Direction des politiques en milieu terrestre, Ministère du Développement durable, Gouvernement du Québec, Québec.

Mosier, A.R., J.M. Duxbury, J.R. Freney, O. Heinemeyer and K. Minami. 1996. Nitrous oxide emissions from agricultural fields: Assessment, measurement and mitigation. *Plant Soil* 181: 95-108.

Mulvaney, R.L., S.A. Khan and C.S. Mulvaney. 1997. Nitrogen fertilizers promote denitrification. *Biol. Fertil. Soils* 24: 211-220.

Murray, B.C., B. Sohngen and M.T. Ross. 2007. Economic consequences of consideration of permanence, leakage and additionality for soil carbon sequestration projects. *Clim. Change* 80: 127-143.

Myhre, G., D. Shindell, F.-M. Bréon, W. Collins, J. Fuglestedt, J. Huang, et al. 2013. Anthropogenic and natural radiative forcing. In: T. F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P. M. Midgley, editors, *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. p. 659-740.

- Nazaroff, W.W. 1992. Radon transport from soil to air. *Reviews of Geophysics* 30: 137-160.
- Odu, C.T.I. and K.B. Adeoye. 1970. Heterotrophic nitrification in soils— a preliminary investigation. *Soil Biol. Biochem.* 2: 41-45.
- Palumbo, A.V., J.F. McCarthy, J.E. Amonette, L.S. Fisher, S.D. Wulfschleger and W.L. Daniels. 2004. Prospects for enhancing carbon sequestration and reclamation of degraded lands with fossil-fuel combustion by-products. *Adv. Environ. Res.* 8: 425-438.
- Papen, H., R. Vonberg, I. Hinkel, B. Thoene and H. Rennenberg. 1989. Heterotrophic nitrification by *Alcaligenes faecalis* -  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , and  $\text{NO}$  production in exponentially growing cultures. *Appl. Environ. Microbiol.* 55: 2068-2072.
- Paul, J.W. and E.G. Beauchamp. 1989. Effect of carbon constituents in manure on denitrification in soil. *Can. J. Soil Sci.* 69: 49-61.
- Pedersen, A.R., S.O. Peterson, P. Finn and F.P. Vintherand. 2001. Stochastic diffusion model for estimating trace gas emissions with static chambers. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65: 49-58.
- Pelster, D.E., M.H. Chantigny, P. Rochette, D.A. Angers, C. Rieux and A. Vanasse. 2012. Nitrous oxide emissions respond differently to mineral and organic nitrogen sources in contrasting soil types. *J. Environ. Qual.* 41: 427-435.
- Petersen, S.O., P. Schjonning, I.K. Thomsen and B.T. Christensen. 2008. Nitrous oxide evolution from structurally intact soil as influenced by tillage and soil water content. *Soil Biol. Biochem.* 40: 967-977.
- Price, G.W. and R.P. Voroney. 2007. Papermill biosolids effect on soil physical and chemical properties. *J. Environ. Qual.* 36: 1704-1714.
- Quaye, A.K., T.A. Volk, S. Hafner, D.J. Leopold and C. Schirmer. 2011. Impacts of paper sludge and manure on soil and biomass production of willow. *Biomass Bioenerg.* 35: 2796-2806.
- Riffon, R. and P. Cyr. 2000. La gestion des biosolides : les odeurs. Colloque sur les biosolides. Les biosolides : une richesse pour nos sols, Montebello. 16-17 mars 2000. Gouvernement du Québec, Ste-Foy.
- Rochette, P. 2011. Towards a standard non-steady-state chamber methodology for measuring soil  $\text{N}_2\text{O}$  emissions. *Anim. Feed Sci. Technol.* 166-167: 141-146.

- Rochette, P., D.A. Angers, M.H. Chantigny, N. Bertrand and D. Cote. 2004. Carbon dioxide and nitrous oxide emissions following fall and spring applications of pig slurry to an agricultural soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68: 1410-1420.
- Rochette, P., D.A. Angers, M.H. Chantigny, B. Gagnon and N. Bertrand. 2006. In situ mineralization of dairy cattle manures as determined using soil-surface carbon dioxide fluxes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70: 744-752.
- Rochette, P., D.A. Angers, M.H. Chantigny, B. Gagnon and N. Bertrand. 2008. N<sub>2</sub>O fluxes in soils of contrasting textures fertilized with liquid and solid dairy cattle manures. *Can. J. Soil Sci.* 88: 175-187.
- Rochette, P., D.A. Angers and D. Cote. 2000. Soil carbon and nitrogen dynamics following application of pig slurry for the 19<sup>th</sup> consecutive year: I. Carbon dioxide fluxes and microbial biomass carbon. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64: 1389-1395.
- Rochette, P. and B. Bertrand. 2003. Soil air sample storage and handling using polypropylene syringes and glass vials. *Can. J. Soil Sci.* 83: 631-637.
- Rochette, P. and N. Bertrand. 2008. Soil-surface gas emissions. In: M. R. Carter and E. G. Gregorich, editors, *Soil sampling and methods of analysis*. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL. p. 851-861.
- Rochette, P. and N.S. Eriksen-Hamel. 2008. Chamber measurements of soil nitrous oxide flux: Are absolute values reliable? *Soil Sci. Soc. Am. J.* 72: 331.
- Rochette, P. and G.L. Hutchinson. 2005. Measurement of soil respiration in situ : chamber techniques. In: J. Hatfield and J. M. Baker, editors, *Micrometeorology in agricultural systems*. ASA monograph #47. American Society of Agronomy, Madison, WI. p. 247-286.
- Rockstrom, J., W. Steffen, K. Noone, A. Persson, F.S. Chapin, E.F. Lambin, et al. 2009. A safe operating space for humanity. *Nature* 461: 472-475.
- Scholes, R.J. and I.R. Noble. 2001. Climate change - Storing carbon on land. *Science* 294: 1012-1013.
- Schrag, D.P. 2007. Preparing to capture carbon. *Science* 315: 812-813.
- Sere, G., C. Schwartz, S. Ouvrard, C. Sauvage, J.C. Renat and J.L. Morel. 2008. Soil construction: A step for ecological reclamation of derelict lands. *J. Soil Sediment* 8: 130-136.
- Sharma, D., G.D. Sharma and S.K. Ghosh. 2010. Microbial diversity from solid wastes disposal of paper industry, Panchgram, South Assam. *J. Pure Appl. Microbiol.* 4: 741-748.

- Smith, K.A., H. Clayton, I.P. McTaggart, P.E. Thomson, J.R.M. Arah and A. Scott. 1995. The measurement of nitrous oxide emissions from soil by using chambers. *Philos. Trans. R. Soc. London, A* 351: 327-338.
- Smith, K.A. and F. Conen. 2004. Measurement of trace gases I : Gas analysis, chamber methods, and related procedures. In: K. A. Smith and M. C. Cresser, editors, *Soil and environmental analysis : modern Instrumental techniques*. 3rd edition. Marcel Dekker Inc., New-York, NY. p. 433-476.
- Spoelstra, S.F. 1979. Volatile fatty acids in anaerobically stored piggery wastes. *Neth. J. Agr. Sci.* 27: 60-66.
- Stanosz, G.R., J. Trobaugh, M.A. Guthmiller and J.C. Stanosz. 2004. Sphaeropsis shoot blight and altered nutrition in red pine plantations treated with paper mill waste sludge. *Forest. Pathol.* 34: 245-253.
- Stevens, R.J., R.J. Laughlin, L.C. Burns, J.R.M. Arah and R.C. Hood. 1997. Measuring the contributions of nitrification and denitrification to the flux of nitrous oxide from soil. *Soil Biol. Biochem.* 29: 139-151.
- Ussiri, D.A.N. and R. Lal. 2005. Carbon sequestration in reclaimed minesoils. *Crit. Rev. Plant Sci.* 24: 151-165.
- Valdemarsen, T. and E. Kristensen. 2010. Degradation of dissolved organic monomers and short-chain fatty acids in sandy marine sediment by fermentation and sulfate reduction. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 74: 1593-1605.
- Vasconcelos, E. and F. Cabral. 1993. Use and environmental implications of pulp-mill sludge as an organic fertilizer. *Environ. Pollut.* 80: 159-162.
- Vetterlein, D. and R.F. Huttel. 1999. Can applied organic matter fulfil similar functions as soil organic matter? Risk-benefit analysis for organic matter application as a potential strategy for rehabilitation of disturbed ecosystems. *Plant Soil* 213: 1-10.
- VijayaVenkataRaman, S., S. Iniyar and R. Goic. 2012. A review of climate change, mitigation and adaptation. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 16: 878-897.
- Villeneuve, C. and P.-L. Dessureault. 2011. Biosolides municipaux - quelle est la meilleure option pour le climat? *Vecteur Environnement* 44: 8-12.
- Watson, M.E. and H.A.J. Hoitink. 1985. Utilizing papermill sludge - longterm effects in stripmine reclamation. *BioCycle* 26: 50-52.

Williams, P.H., S.C. Jarvis and E. Dixon. 1998. Emission of nitric oxide and nitrous oxide from soil under field and laboratory conditions. *Soil Biol. Biochem.* 30: 1885-1893.

Wu, H.J., M.A. Hanna and D.D. Jones. 2013. Life cycle assessment of greenhouse gas emissions of feedlot manure management practices: Land application versus gasification. *Biomass Bioenerg.* 54: 260-266.

Zar, J.H. 1999. *Biostatistical Analysis*, fourth ed. Prentice-Hall, Inc., Upper Saddle River, NJ, USA.

