



PROTEGE



Étude des proxys potentiels pour la prédiction de l'évolution des fonds de bassins

Rapport final

AEL

Septembre 2021



Photos de couverture AEL : Bassin F de la ferme Sodacal (Nouvelle-Calédonie).

CONTRAT DE CONSULTANCE

AEL-LEA

Contrat n° 467-AD-21-P

ETUDE DES PROXYS POTENTIELS POUR LA PREDICTION DE L'EVOLUTION DES FONDS DE BASSINS

Septembre 2021

Ighiouer S., Fernandez JM., Moreton B.

	Ref AEL	Ref Client	
Identification	D166	467-AD-21-P-V1.0	
Titre complet	Étude des proxys potentiels pour la prédiction de l'évolution des fonds de bassins.		
Auteurs	Ighiouer S., Fernandez JM., Moreton B.		
Résumé	<p>Le programme de travail présenté ici fait suite à une première phase d'étude initiée à la demande de la Province Sud et de l'Adecal pour contribuer à l'amélioration des rendements de production de crevettes dont les fonds de bassins sont en phase d'acidification. Cette deuxième phase d'étude a eu pour but d'explorer une méthodologie afin de déterminer les paramètres qui conduisent à maîtriser l'acidification des fonds de bassins et notamment calculer l'acidité nette (NA) des sédiments. Ainsi, ce deuxième volet du projet détaille 3 étapes : (i) une caractérisation des échantillons sélectionnés, (ii) des tests sur les produits commerciaux d'amendements afin de mettre en évidence leur efficacité, et (iii) des tests de simulation d'amendement des sols en contact avec des eaux de mer.</p> <p>La caractérisation des sols a permis de mettre en évidence de réelles différences de composition géochimique entre les sols d'un même bassin. Cette différence se retrouve notamment dans celle de l'acidité nette (NA) qui est de 392 moles H⁺/t pour le sol 320b et inférieure à 10 H⁺/t pour le 322.</p> <p>Les amendements utilisés sur le Territoire ont tous un comportement similaire ; le Calcimer semble avoir une cinétique réactionnelle plus lente que les autres produits. Les tests ont montré l'effet significatif des fines granulométries sur la cinétique de neutralisation qui augmente.</p> <p>L'ajout d'amendement sur un échantillon d'un sol acide (320b) permet d'augmenter le pH de 3,0 à 6,30. Ce pH de 6,30 une fois atteint n'augmente plus, bien que des quantités supplémentaires d'amendements soient ajoutées. La chaux éteinte est le seul amendement permettant d'augmenter le pH au-dessus de 7,5 (à 9) bien que son effet ne soit que temporaire. Dans le cas d'un échantillon sans acidité nette prononcée (322), l'ajout d'amendement n'a pas d'effet sur le pH initial de l'échantillon (6,90).</p> <p>L'ajout d'une quantité importante d'amendement à l'échantillon semble permettre de construire une réserve alcaline au sédiment.</p>		
APPROBATION			
FONCTION	NOMS	VISA	DATE
Rédacteur	Ighiouer S.	SI	13/09/2021
Vérificateur 1	Fernandez JM.	JMFA	07/10/2021
Vérificateur 2	Pousse C.	CP	08/10/2021
Approbateur	Fernandez JM.	JMFA	11/10/2021
EVOLUTION			
VERSION	DESCRIPTION DES MISES A JOUR		DATE
v1.0	Rapport final		12/10/2021
COPIE - DIFFUSION			
NOM	ORGANISME		
JF Laplante / C Grouhel Severine Duval	Adecal GFA		

Ce rapport est cité comme suit : Ighiouer S., Fernandez JM, Moreton M., 2021. Étude des proxys potentiels pour la prédiction de l'évolution des fonds de bassins. Développement méthodologique pour le remédiation des sols acides par alcalinisation. Septembre 2021. Contrat AEL/Adecal Technopole n° D166 / 467-AD-21-P_V1.0, 34p.

TABLE DES MATIERES

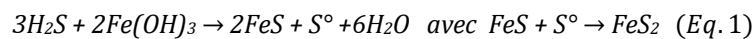
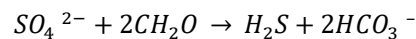
- I. INTRODUCTION6**
 - A. CONTEXTE 6
 - B. OBJECTIFS 7
- II. METHODOLOGIE9**
 - A. CARACTERISATION DES SOLS 9
 - B. DETERMINATION DE L'ACIDITE NETTE 9
 - C. DEVELOPPEMENT METHODOLOGIQUE ET EXPERIMENTAL 10
- III. RESULTATS14**
 - A. CARACTERISATION GENERALE DES ECHANTILLONS 14
 - B. DETERMINATION DE L'ACIDITE NETTE (NA) 15
 - C. RESULTATS DES TESTS METHODOLOGIQUES 16
 - D. SIMULATIONS D'AMENDEMENT 18
 - E. LES TESTS DE NEUTRALISATION DES SEDIMENTS DU BASSIN F DE LA SODACAL 21
- IV. SYNTHESE27**
 - A. PRINCIPALES CONCLUSIONS 27
 - B. CALCULS DE NEUTRALISATION ET CONVERSION EN « TAUX DE CHAULAGE » 28
- V. PERSPECTIVES29**

I. INTRODUCTION

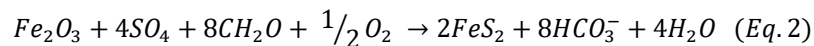
A. CONTEXTE

L'industrie de la crevette (*Litopenaeus stylirostris*) en Nouvelle-Calédonie rencontre des difficultés depuis plusieurs années ce qui se traduit par une chute drastique de rendement de la production. L'un des facteurs identifiés comme ayant un potentiel significatif sur le développement des crevettes est l'état de vieillissement des fonds de bassins, hypothèse qui apparaît comme explicative dès les années 90 (Lemonnier, 2020). Pourtant, ce vieillissement des fonds de bassin n'est pas qualifié aujourd'hui comme étant un facteur limitant la productivité bien qu'aucun travail ne démontre le contraire.

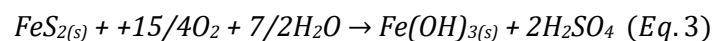
En grande partie, ce vieillissement des fonds de bassin peut s'expliquer par l'acidification des sols ferrallitiques sulfatés riches en matière organique réduite (Figure 1). Ainsi et en bref, dans un premier temps la combinaison des matières organiques, des sulfates de l'eau de mer et des oxy-hydroxydes de fer des sols d'origine latéritique conduit à la formation de pyrite amorphe (Eq 1 et Eq 2).



ou bien



Ces réactions sont l'amorce d'un second processus (Eq 3) qui permet la formation d'acide sulfurique (H_2SO_4) par oxydation de la pyrite au contact de l'oxygène de l'air (Kalpage, 1974 ; Golez, 1995 ; Rayment, & Lyons, 2011 ; Lemonnier, 2011).



Ainsi, dans le cas des bassins étudiés, l'étape de pyritisation se produit lorsque le bassin est en eau, en présence de la matière organique en excès réduite, du fer latéritique et des sulfates de l'eau de mer ; l'acidification du sol s'exprime après la phase d'oxydation de l'assec, lorsque l'eau de mer entre à nouveau en contact avec le sol.

Face aux problèmes rencontrés depuis des années, un amendement alcalin est souvent appliqué sur la surface des sols des bassins afin de remonter le pH à des niveaux acceptables pour les crevettes. Cependant, il semble qu'aucune étude méthodologique n'ait été menée sur les différents matériaux disponibles en Nouvelle-Calédonie pour déterminer cette potentielle efficacité neutralisante et l'évaluer.

Les travaux ici présentés sont basés sur les résultats obtenus lors d'une première phase d'études préalables (Phase-1A) réalisée par AEL qui avait pour but de lier les baisses de production avec les caractéristiques physico-chimiques des sols. Cette première phase a permis de conclure sur le réel pouvoir tampon des carbonates pour neutraliser l'acidité générée par le sol et leur potentiel pour maintenir le pH à des valeurs avoisinant 8, en conditions expérimentales simplifiées. Ces tests de faisabilité étaient basés sur un échantillon de sol (326) parmi 14 prélevés dans le bassin F appartenant à l'entreprise Sodacal, ferme qui avait été sélectionnée pendant l'étude statistique.

Comme suite de cette première phase, l'objectif a été de proposer dans la Phase-1B, un renforcement de la connaissance des méthodologies de ralentissement du vieillissement des sols par amendement, afin de permettre ainsi d'apporter des solutions qui limiteraient ces effets indésirables, critiques pour le développement des crevettes. *In fine*, les solutions devront être applicables et extrapolables selon les caractéristiques physico-chimiques des bassins à l'ensemble de la filière crevetteicole.

Ainsi, pour cette nouvelle phase d'étude méthodologique (Phase-1B), le choix des échantillons pour les expérimentations s'est basé sur les résultats du pourcentage de teneur en matière organique obtenus lors de la Phase-1A. Les deux échantillons montrant les valeurs extrêmes en matière organique ont été sélectionnés (4,8% et 12,3%) afin d'avoir des résultats pour les deux types de sol éminemment différents.

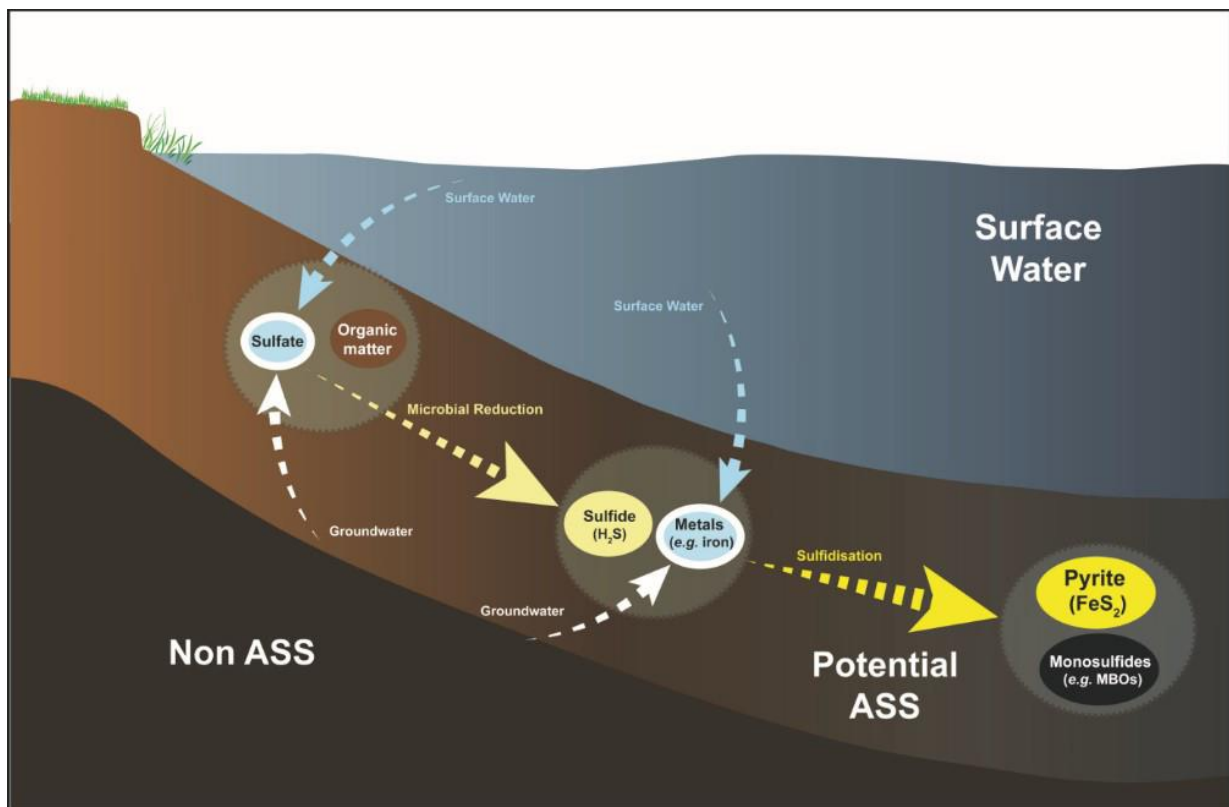


Figure 1 : Formation et accumulation des sols acides sulfatés. EPHC & NRMCC (2011) and Ward et al. (2013) in NASS Guidance (2018).

B. OBJECTIFS

Préalablement à la mise en place d'expérimentation à l'échelle intermédiaire des mésocosmes, puis réelle des bassins expérimentaux de ferme (CTA), deux types de tests de laboratoire ont été mis en place :

- Une première série dont l'objectif a été de permettre la comparaison de l'efficacité respective des amendements utilisés sur le Territoire ;
- Une seconde série pour tester ces amendements sur les échantillons de sol prélevés dans le bassin F de la Sodacal, avec ou sans ajout d'amendement.

Cette étude a pour objectifs de contribuer à la mise en place de protocoles de restauration/neutralisation des sols en fournissant à la filière aquacole de Nouvelle-Calédonie, des informations préliminaires mais objectives

sur le potentiel des amendements utilisés. Les résultats obtenus pourront permettre d'ajuster les quantités pour un amendement différentiel en fonction de la nature et de l'acidité analysée des sols.

Le travail réalisé devra lancer les bases pour l'exploration de solutions alternatives, en termes de produits d'alcalinisation et/ou de protocole d'amendement à l'échelle de mésocosmes.

En bref, cette étude a pour objectifs de :

- Caractériser 2 différents sols (322 et 320b) du bassin F de la Sodacal afin de déterminer leurs compositions géochimiques respectives ;
- Déterminer l'acidité nette (NA) des 2 différents sols du bassin F, selon le protocole préconisé par **National Acid Sulfate Soils Guidance, 2018** (Department of Agriculture and Water Resources, AUS) ;
- Étudier les différents types d'amendements utilisés en Nouvelle-Calédonie afin de déterminer leur efficacité neutralisante en fonction de la granulométrie ;
- Réaliser des tests de neutralisation (en mode batch) sur les 2 différents sols en eau de mer, avec et sans amendement.

II. METHODOLOGIE

A. CARACTERISATION DES SOLS

Les échantillons 320b et 322 ont été sélectionnés pour leur pourcentage en matière organique (%MO) dont les valeurs sont les extrêmes, mesurées dans le bassin F. En effet, la teneur en MO de ces deux échantillons présente un écart notable : 12,3% pour l'échantillon 320b et 4,8% pour le 322.

Pour cette Phase-1B et ainsi compléter la caractérisation géochimique, différentes analyses ont été réalisées sur ces deux échantillons. Ainsi, outre la granulométrie des sols, il a été déterminé les concentrations en : azote total, sulfures, carbone total, éléments métalliques (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, S, Ca, Mg, K).

B. DETERMINATION DE L'ACIDITE NETTE

La détermination de l'acidité nette (NA) est un paramètre primordial à réaliser. Il consiste à évaluer, le potentiel de génération de l'acidité globale à des fins de neutralisation complète de celle-ci. En principe, il permet également d'examiner la possibilité d'acidification à se reconstituer à chaque cycle d'élevage au fil des ans (Figure 2). Un des avantages de cette détermination est de hiérarchiser les « risques acides » et de déterminer les quantités d'amendement à utiliser au plus juste.

$$\begin{array}{l}
 \text{Acidité nette} \\
 \text{(Net acidity)}
 \end{array}
 =
 \begin{array}{l}
 \text{Acidité potentielle} \\
 \text{(Potential Sulfidic Acidity)}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{l}
 \text{Acidité réelle} \\
 \text{(Actual Acidity)}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{l}
 \text{Acidité retenue} \\
 \text{(Retained acidity)}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{l}
 \text{Capacité neutralisante} \\
 \text{(Acid neutralizing capacity, ANC)}
 \end{array}$$

Figure 2 : Expression de l'acidité nette (Sullivan et al. 2018) résultant de la somme des acidités potentielles, réelles et retenues, diminuées de la capacité neutralisante naturelle présente dans le sol.

La méthodologie pour obtenir chacune des acidités est la suivante :

- Acidité potentielle** : Elle est définie comme l'acidité générée potentiellement par l'oxydation de la pyrite au contact de l'air (pendant l'assec). D'un point de vue méthodologique, elle correspond à la conversion à chaud du soufre inorganique réduit (RIS -Pyrites, FeS₂, FeS, S) en H₂S par une solution acide de CrCl₂. H₂S par titrage iodométrique.
- Acidité réelle** : C'est une mesure de l'« acidité actuelle » du sédiment, elle comprend non seulement l'acidité due aux matières sulfurées mais aussi provenant d'autres sources (acides humiques, fulviques, par exemple). L'« acidité actuelle » est quantifiée via l'utilisation d'une méthode de titration simple.
- Acidité retenue** : Elle représente les éléments sulfurés plus récalcitrants, telle que la Jarosite, qui s'oxydent lentement dans le temps mais peuvent contribuer à l'acidité nette. L'« acidité retenue » est estimée à l'aide de la méthode du « soufre soluble » dans l'acide et correspond à la différence entre le soufre extrait par HCl et le soufre mesuré dans une suspension titrée d'« acidité actuelle » (TAA).
- Capacité neutralisante** : Elle correspond à une mesure de la capacité du sol à neutraliser l'acidité naturellement grâce à la présence de débris carbonatés, par exemple. Lorsque le pH de l'échantillon est inférieur à 6,5, la « capacité neutralisante » est, par convention, automatiquement égale à zéro.

C. DEVELOPPEMENT METHODOLOGIQUE ET EXPERIMENTAL

1. Démarche qualité des expérimentations

Les mesures de pH constituant la base de cette étude, plusieurs tests ont été réalisés pour qualifier le matériel avant de procéder aux expérimentations. Ainsi, principalement deux types de tests ont été mis en place afin de s'assurer de la qualité des électrodes utilisées :

- Test de justesse ;
- Test de répétabilité de la donnée.

Test de justesse des électrodes : Ce test permet de vérifier la réponse de l'électrode à une valeur théorique connue. Le but est de mettre en évidence la justesse de la donnée sur la durée, après un étalonnage du pH-mètre. Pour se faire, les électrodes sont immergées dans une solution standard de tampon pH 5 et la mesure est prise toutes les 15mn pendant 15h. La valeur moyenne de pH caractérise l'électrode et permet d'appliquer un facteur de correction sur les mesures réalisées, le cas échéant.

Test de répétabilité de la mesure : Ce test a pour objectif de vérifier la stabilité des électrodes lors d'une mesure ponctuelle. Il permet donc de s'assurer de la répétabilité de la mesure afin de garantir la validité des données au cours des mesures ponctuelles qui sont effectuées sur des laps de temps importants (plusieurs jours). Les électrodes sont trempées successivement dans des solutions standards de tampons pH 4 et pH 7, correspondant à notre gamme préférentielle de mesures. Une mesure est prise dans chacun des échantillons certifiés, et réalisée en triplicat. L'opération est répétée 4 fois, à t_0 , t_5 , t_{10} et t_{48} heures afin de vérifier la stabilité de l'électrode. À l'issue de ce test, une moyenne des 4 mesures, ainsi que les écart-types ont été calculés.

A ces deux tests de qualification du matériel, deux autres tests ont été réalisés, ainsi il a été procédé à :

- Un test de répétabilité d'un test de mesures en continu sur 48 heures ;
- Un test de comportement des électrodes au tampon selon différentes molarités (forces).

Test de répétabilité d'un test : Ce test a pour objectif de vérifier que l'ensemble d'une séquence expérimentale est reproductible dans sa totalité, quelle que soit l'électrode utilisée, mais en tenant compte des facteurs de correction de pH à appliquer, déterminés par le test de justesse. Le test a consisté à neutraliser une solution 0,50 M de tampon acétate à pH 5, soit 0,037 mole d'acide pour 200 mL, par l'ajout de 4 g de CaCO_3 , soit 0,040 mole.

Test de neutralisation du tampon pH selon sa molarité : L'objectif de ce test est de simuler la neutralisation de sols pour différents niveaux de « réserves acides » supposées, c'est-à-dire d'acidité nette (NA), afin de mettre en évidence les cinétiques réactionnelles spécifiques. Le test a consisté à observer le comportement du tampon en fonction de sa force (3 molarités différentes : 0,25M, 0,5M et 1M) lorsqu'il est neutralisé par un ajout de 4 g d'amendement carbonaté (Calcimer).

2. Expérimentations-1 : simulation d'amendement

Quatre amendements ont été approvisionnés par le GFA (Tableau 1). Les produits ont été fournis sous forme de poudre fine principalement, à l'exception du Calcimer qui est un granulat composé de plusieurs populations de particules.

L'objectif de cette étape d'expérimentations a été de caractériser l'efficacité individuelle des différents amendements disponibles afin d'intercomparer leur pouvoir de neutralisation respectif.

Tableau 1 : Description des différents amendements utilisés. Fractions testées pour évaluer la réactivité à la neutralisation.

Produit	Granulométrie	Brut	Fraction fine (<0,100 mm)	Fraction grossier (>4 mm)
ITHOTHAMINE granulé B (CALCIMER)	D50 = 5,1 mm	X	X	X
CALCAIRE AQUACOLE « CALCIMATE »	<0,250 mm	X	-	-
CALCAIRE AGRICOLE « AGLIME »	1 – 6 mm (poudre)	X	-	-
CHAUX ETEINTE	<0,150 mm	X	-	-
CaCO ₃ (100%)	<0,100 mm	X	-	-

Dans un premier temps, chacun des amendements a été tamisé à 100 µm, à des fins de standardisation des expérimentations, et 4 g de cette poudre ont été pesés puis versés dans 200 mL de solution tampon acétate à pH 5 (Figure 3). Les conditions opératoires pour tous les tests sont les suivantes :

- Constitution d'une solution tampon CH₃COOH/CH₃COONa à pH 5; M = 0,50 ;
- Mise en place d'une agitation permanente à une vitesse de rotation lente de 30 t/min ;
- Ajout d'amendement de neutralisation au ratio Liquide/Solide = 200 mL / 4g = 50.

Les tests ont été conduits sur une durée de 96 heures pendant lesquelles le pH a été enregistré toutes les 15 s (la première heure), toutes les 2 mn (la deuxième heure) et toutes les 10 mn (jusqu'aux 96h).

Seul l'amendement Calcimer étant composé de plusieurs populations de grains, c'est donc uniquement avec ce produit commercial que les tests de réactivité en fonction de la granulométrie ont été conduits. Trois classes de grains ont été séparées pour conduire les tests :

- <0,100 mm ;
- 2 mm < x < 4mm ;
- >4mm.

Pour chacune des classes granulométriques, le test a été réalisé suivant les conditions opératoires énoncées précédemment. Les granules (Ø>2mm) nécessitant plus de temps pour se dissoudre que la poudre (Ø<0,100 mm), les tests ont été prolongés sur une durée dépassant les 96 heures.

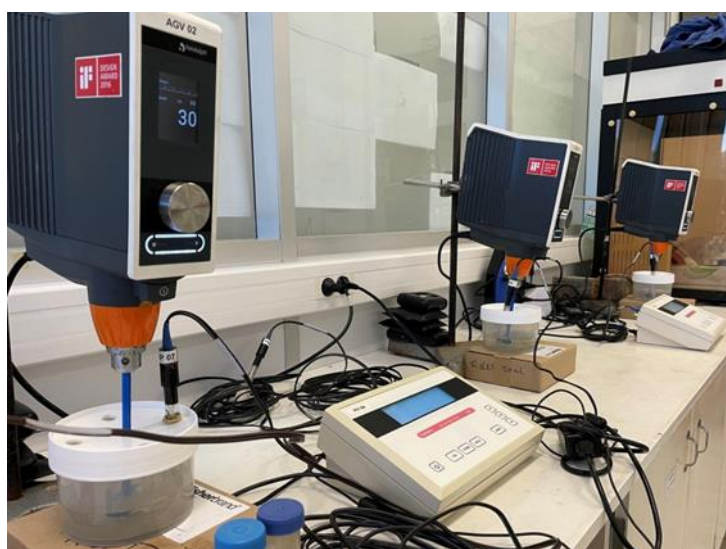


Figure 3 : Dispositif expérimental pour le suivi de la neutralisation des solutions d'acide acétique tamponnées à pH 5.

3. Expérimentations-2 : les tests de neutralisation des sédiments (en mode batch)

L'objectif de cette série d'expérimentations a été de suivre l'évolution du pH des échantillons de sol 320b et 322 au contact de l'eau de mer (Figure 4) : (i) sans ajout d'amendement afin de servir de base de « référence » de l'acidité (Tests-série1), puis (ii) en fonction de différents amendements ajoutés individuellement (Tests-série2).

Pour les deux séries de tests, le ratio Liquide/Solide a été ajusté à 2 et le pH a été suivi séquentiellement jusqu'à stabilisation de la mesure.

Note : ce ratio est dicté par le choix de simuler, dans les conditions les plus proches de la réalité, les phénomènes qui peuvent se produire dans les eaux interstitielles des sédiments ; d'une façon générale $r=1/1$ approximativement, dans les 5 premiers centimètres des dépôts marins.

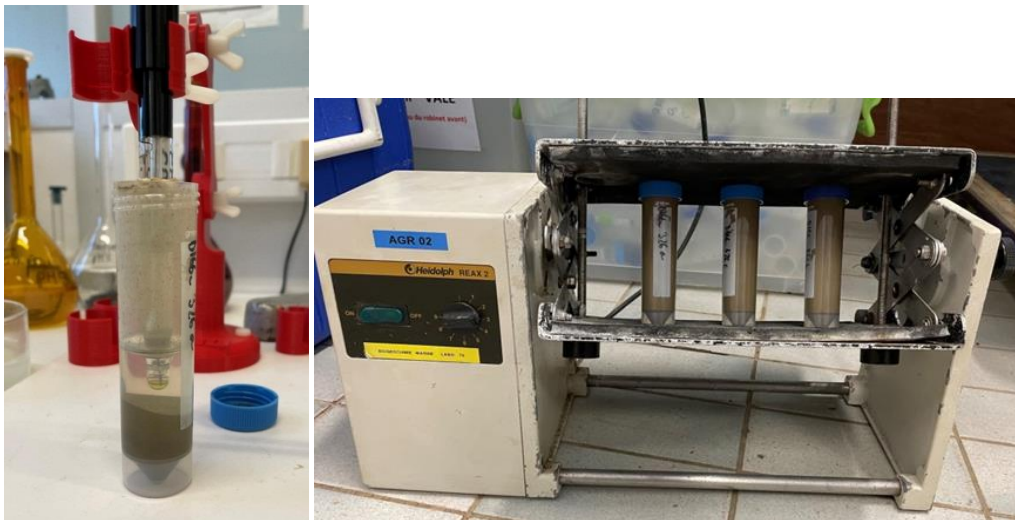


Figure 4 : Dispositif de mesure séquentielle du pH de neutralisation des sols 322 et 320b après ajout d'amendement calcique.

Dans les Tests-série1, les échantillons bruts ont été directement utilisés sans prétraitement. Pour les Tests-série2, les échantillons bruts ont préalablement été séchés et broyés avant d'être réhumidifiés à des fins d'homogénéisation de la phase solide (échantillon + amendement), préalablement au démarrage des essais. Pour tous les tests, à chacune des phases solides, le volume d'eau de mer a été ajusté à 20 mL ; les échantillons ont ensuite été mis en agitation rotative lente pendant 24 heures et le pH a été mesuré après une étape de centrifugation. Ces opérations ont été répétées quotidiennement, pendant 8 jours (192 heures), à minima.

Pour les Tests-série2, des masses de 290/610 mg d'amendement et de 30 mg ont été ajoutés, respectivement, à 10 g de sol 320b et 322.

Au terme des 8 jours, le lixiviat d'une sélection d'échantillons a été collecté et filtré afin de déterminer et comparer les concentrations en éléments majeurs et métaux (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn et Ca, Mg, K, Na, S).

Tests-série1

Cette série de tests a eu pour objet de suivre le comportement des **sols bruts** (non séchés et non amendés) au contact de l'eau de mer. Les conditions expérimentales testées ont été les suivantes :

- 320b brut + eau de mer (EDM) ;
- 322 brut + EDM.

Pour cette première série, les tests ont été conduits sur les sols conservés humides (Tableau 2), ainsi pour :

- le sol 320b, compte tenu de sa teneur en matière sèche (47,3%), la quantité d'eau de mer ($d=1$ environ) à ajouter a été de 8,86 mL, pour une prise d'échantillon brut de 21,14 g ;
- le sol 322, les quantités respectives ont été de 18,40 mL pour 11,60 g.

Pour chacun des échantillons de sols 320b et 322, les tests ont été réalisés en triplicat.

Tableau 2 : Quantités massiques d'échantillon de sol brut (humide) et volume d'eau de mer.

Echantillon	Quantité totale de sédiment (g)	Volume d'eau de mer (mL)	Masse d'amendement (mg)
320b	21,14	8,86	-
322	11,60	18,40	-

Tests-série2

Cette série de tests a eu pour objet de suivre le comportement des **sols bruts séchés** (amendés et non amendés) au contact de l'eau de mer. Les conditions expérimentales testées ont été les suivantes :

- 320b séché + eau de mer (EDM) ;
- 320b séché + EDM + 29 et 61 kg/t en chaux éteinte ;
- 320b séché + EDM + 29 et 61 kg/t en CaCO_3 (qualité de laboratoire) ;
- 320b séché + EDM + 29 et 61 kg/t en Calcimate ;
- 320b séché + EDM + 29 et 61 kg/t en Calcimer ;
- 322 brut + EDM ;
- 322 brut + EDM + 3 kg/t en chaux éteinte ;
- 322 brut + EDM + 3 kg/t en CaCO_3 ;
- 322 brut + EDM + 3 kg/t en Calcimate ;
- 322 brut + EDM + 3 kg/t en Calcimer.

Cette deuxième série a été réalisée en utilisant les échantillons de sols (320b et 322) préalablement séchés et broyés afin d'avoir une poudre homogène standard. Le ratio Liquide/Solide souhaité est toujours le même, c'est-à-dire 2. Donc la quantité d'échantillon de sol sec est de 10 g, plus l'amendement dont la masse peut être considérée comme négligeable, et le volume d'eau de mer ajouté est de 20 mL.

Les proportions d'amendement à tester ont été calculées grâce aux valeurs de l'acidité nette obtenues. Les calculs sont détaillés dans la partie résultat (III.B).

Les tests ont été réalisés en triplicat seulement pour l'amendement Calcimer par manque d'échantillon de sol.

Tableau 3 : Quantité totale d'échantillon de sol, volume d'eau de mer et masse de Calcimer ($\phi < 100 \mu\text{m}$) pour les tests de neutralisation des sols.

Echantillon	Quantité totale de sédiment (g)	Volume d'eau de mer (mL)	Masse d'amendement (mg)
320b(1)	10	20	-
320b(2)	10	20	610
320b(3)	10	20	290
322(1)	10	20	-
322(2)	10	20	30

III. RESULTATS

A. CARACTERISATION GENERALE DES ECHANTILLONS

1. Caractérisation physico-chimique des échantillons 320b et 322

La caractérisation des deux échantillons de sol 320b et 322 permet de confirmer les différences qui sont apparues après les quelques analyses préliminaires de la Phase-1A.

En termes de granulométrie, le sol 322 (nord du bassin F) est plus fin que le 320b (proximité exhaure), comme le montrent les compositions en pélites (fraction de particules de $\varnothing < 63 \mu\text{m}$; Tableau 4). En outre, les deux courbes de distribution soulignent l'existence de deux modes granulométriques pour chaque sol, le premier étant particulièrement développé pour l'échantillon 322 (Figure 5).

Par ailleurs, outre la différence de teneur en matière organique entre 320b et 322, leurs singularités respectives se retrouvent dans d'autres éléments analysés (Tableau 4) : l'azote total (NT) est plus élevé dans l'échantillon 320b (1660mg/kg) que dans le 322 (560 mg/kg) et bien qu'en proportions plus importantes, la distinction entre les sols s'exprime également en termes de pourcentage en carbone total (COT ; 320b = 3,05% ; 322 = 0,56%) ainsi qu'en sulfure total (ST ; 320b = 2,65% ; 322 = 0,20%). Parmi les résultats présentés (Tableau 4), seul l'élément phosphore total (PT) est en concentration supérieure dans l'échantillon 322 par rapport au 320b (respectivement 331 mg/kg et 132 mg/kg).

La comparaison avec l'échantillon 326 (étudié lors de la Phase-1A) montre qu'il existe des corrélations probablement fortes entre le %MO et la teneur en NT, mais de manière plus intéressante, entre les sulfures et les métaux, en particulier Cu, Fe et Cr.

Tableau 4 : Caractérisation géochimique des échantillons 320b et 322. Comparaison avec les principales caractéristiques géochimiques de l'échantillon 326 analysé lors de la Phase-1A du programme.

	MO (%)	COT (%)	PT (mg/kg)	NT (mg/kg)	ST (%)	Pélites (%)	Ca (%)	Co (mg/kg)	Fe (%)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Ni (mg/kg)
320b	12,3	3,05	132	1660	2,65	69,5	0,50	16,1	5,0	83,3	27,7	294	65,0	62,0
322	4,8	0,56	332	560	0,20	78,5	0,10	8,2	3,8	47,3	16,1	278	49,3	12,3
326	7,8		676	1120			0,25	12,2	5,0	69,0	27,3	144	82,1	36,8

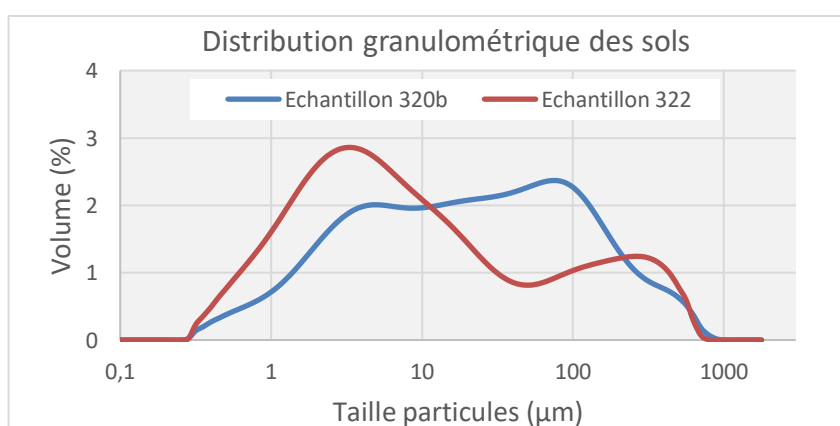


Figure 5 : Distribution granulométrique pour les sols 320b et 322 du bassin F de la Sodacal.

Le résultat de la caractérisation physico-chimique montre un fort taux d'enrichissement (x5) en matière organique dans l'échantillon 320b, comme conséquence des effets du drainage des apports organiques de toute origine (résidu d'alimentation et composés détritiques) déposés dans le fond du bassin vers le point d'exhaure des eaux.

Pour les métaux, les comportements chimiques respectifs (précipitation/dissolution/complexation) font baisser ce taux d'enrichissement jusqu'à un facteur 2 environ, sauf pour Ni dont la concentration est également 5 fois plus forte en 320b qu'en 322. Cette observation suggère que les concentrations en Ni et sulfures de Fe sont corrélées (Merrot et al., 2019) ; elles seraient donc à rapprocher des phénomènes de pyritisation précoce et donc à la matière organique réduite. Cette hypothèse est étayée par la corrélation bien connue entre le COT et la S-pyrite rapportée par Berner et Raiswell (1983; 1984) pour les sédiments marins modernes.

Le manganèse (Mn) constitue un cas à part puisque les concentrations sont identiques pour les deux sols sans, à ce stade, pouvoir avancer d'interprétation évidente du phénomène.

B. DETERMINATION DE L'ACIDITE NETTE (NA)

Chaque type d'acidité de l'équation énoncée précédemment (Figure 2) a été calculé pour les échantillons 320b et 322 afin d'obtenir l'acidité nette (NA ; Tableau 5).

A l'instar de la caractérisation géochimique, les calculs présentés montrent des différences considérables entre les deux échantillons sélectionnés. En effet, l'acidité nette corrigée de la capacité neutralisante (ANC), est pour l'échantillon 322 inférieure à 10 moles H⁺/t, c'est-à-dire excessivement faible, tandis que l'acidité nette de l'échantillon 320b est de 392 H⁺/t. Cet écart est encore plus important pour l'acidité potentielle (PSA), cette dernière étant de 812 moles H⁺/t dans l'échantillon 320b, contre seulement 36 moles H⁺/t pour l'échantillon 322.

Enfin, la capacité neutralisante (ANC) est, de la même façon, plus faible pour l'échantillon 322. Ce résultat qui peut paraître paradoxal au vu des acidités calculées est probablement le reflet d'apports en composés carbonatés (en lien avec des actions antérieures d'amendement ?), comme semble aussi le corroborer la concentration en Ca qui est bien plus élevée (x5) en 320b qu'en 322. Il pourrait là aussi s'agir des effets du drainage du sol qui se met en place lors de la vidange périodique du bassin F.

Les acidités réelles et retenues sont du même ordre de grandeur pour les deux types de sols, respectivement.

Tableau 5 : Résultats des calculs de l'acidité nette (NA) selon le protocole méthodologique de Sullivan et al. (2018).

	Acidité potentielle (PSA)	Acidité réelle (AA)	Acidité retenue (RA)	Capacité neutralisante (ANC)	Acidité nette (NA)
320b	812 moles H ⁺ /t	< 2 moles H ⁺ /t	Non présente	630 moles H ⁺ /t /1,5 (facteur de sécurité) = 420 moles H ⁺ /t	392 moles H⁺/t
322	36 moles H ⁺ /t	< 2 moles H ⁺ /t	Non présente	308 moles H ⁺ /t /1,5 (facteur de sécurité) = 205 moles H ⁺ /t	< 10 moles H⁺/t

C. RESULTATS DES TESTS METHODOLOGIQUES

1. Test de justesse des mesures

Objectif du test : valider la fiabilité des électrodes en réalisant une mesure continue du pH dans le temps.

Les sondes utilisées (n°01, 07 et 15) montrent des valeurs mesurées plus faibles que le pH 5 attendu de la solution standard utilisée et qui sert à la calibration préalable de l'appareillage. En effet, la sonde n°01 affiche un pH initial de 4,88 et montre, après une infime fluctuation, une valeur remarquablement constante dans le temps pendant les 15 heures de mesure (Figure 6). La dérive de cette sonde est considérée très acceptable, en effet, l'écart type pour la sonde n°01 n'est que de $\pm 0,005$.

Pour les deux autres électrodes (n°07 et 15), si les valeurs initiales de pH sont également inférieures à pH5 (4,97 et 4,81, respectivement), les dérives ($\pm 0,006$ et $\pm 0,004$) sont aussi très faibles, donc parfaitement acceptables également.

Ces tests permettent de calculer un facteur de correction (Tableau 6) qui a pour but d'ajuster les valeurs qui seront mesurées au cours de chacune des expérimentations de cette étude.

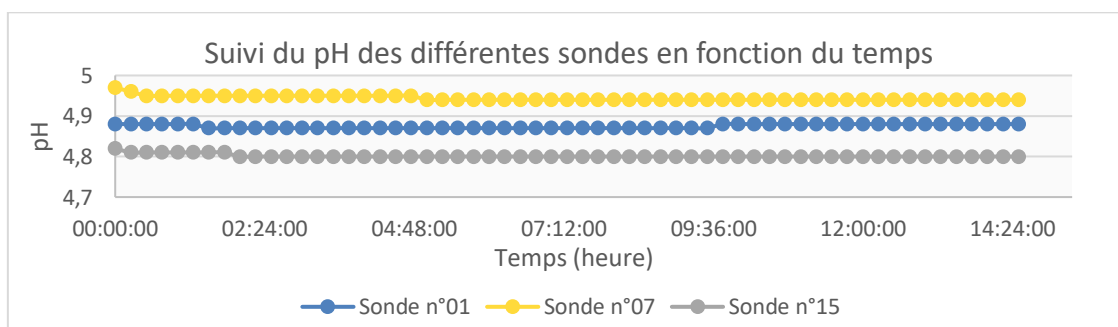


Figure 6 : Suivi de la justesse des mesures par électrode dans une solution de tampon acétate à pH 5

Tableau 6 : Calcul du facteur de correction applicable à la mesure en fonction de l'électrode utilisée.

	Sonde n° 01	Sonde n° 07	Sonde n° 15
Moyenne	4,874	4,943	4,801
Ecart type	$\pm 0,005$	$\pm 0,006$	$\pm 0,004$
Facteur de correction	1,025	1,011	1,041

2. Test de répétabilité de la mesure

Objectif du test : vérifier la stabilité des électrodes en réalisant des mesures ponctuelles discontinues.

Les 4 mesures moyennes réalisées pendant les 48 heures du test montrent une répétabilité acceptable pour chacune des 3 électrodes (Figure 7 ; Tableau 7).

En effet, pour la solution standard à pH4, les 4 valeurs moyennes obtenues avec la sonde n°15 varient avec une légère dérive négative, entre 3,92 et 3,89 et présentent un écart type moyen de $\pm 0,011$. Pour la solution à pH7, les valeurs moyennes obtenues fluctuent entre 6,98 et 6,95, avec un écart type de $\pm 0,030$. Les résultats sont similaires pour les deux autres sondes testées. En effet, le pH de la sonde n°01 dans la solution pH 4 varie entre

3,89 et 3,88 avec un écart type de $\pm 0,006$. Pour la solution pH 7, la moyenne des mesures se situe entre un pH de 7,01 et 7,00 avec un écart type de $\pm 0,022$. Enfin, les valeurs moyennes de la sonde n°07 varient entre 4,02 et 3,98 lors des mesures dans la solution standard pH 4 avec un écart type de $\pm 0,021$. Pour la solution pH 7, les valeurs obtenues fluctuent entre 6,91 et 6,87 et l'écart type est de $\pm 0,029$.

Tableau 7 : Moyennes et écarts-types des 4 mesures prises sur 48H dans les tampons certifiés 4 (gauche) et 7 (droite)

	Sonde n°01	Sonde n°07	Sonde n°15		Sonde n°01	Sonde n°07	Sonde n°15
Moyenne	3,887	3,987	3,906	Moyenne	7,003	6,896	6,964
Ecart type	$\pm 0,006$	$\pm 0,021$	$\pm 0,011$	Ecart type	$\pm 0,022$	$\pm 0,029$	$\pm 0,030$

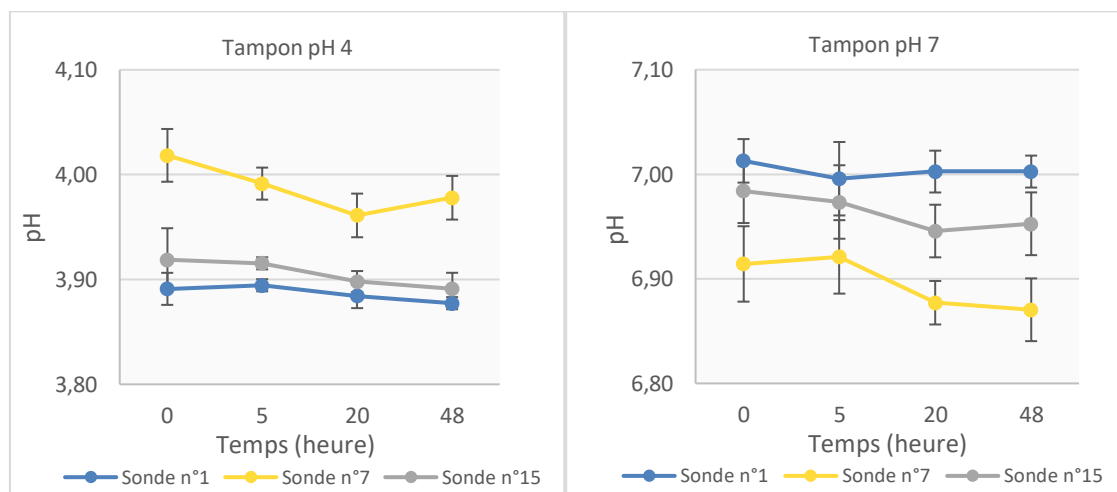


Figure 7 : Courbes de répétabilité de la mesure pour les électrodes n°01, n°07 et n°15. Test réalisé sur 48 heures, valeurs moyennes et écarts-types.

3. Test de répétabilité d'un test

Objectif du test : s'assurer de l'enregistrement du même phénomène quelle que soit l'électrode utilisée.

La répétabilité du test avec l'amendement CaCO_3 dans du tampon pH 5 est remarquable (Figure 8). En effet, l'écart entre les deux courbes est de l'ordre 0,10 unité de pH et demeure relativement constant après application des facteurs de correction ; il peut être considéré comme acceptable compte tenu de la précision requise pour les expérimentations.

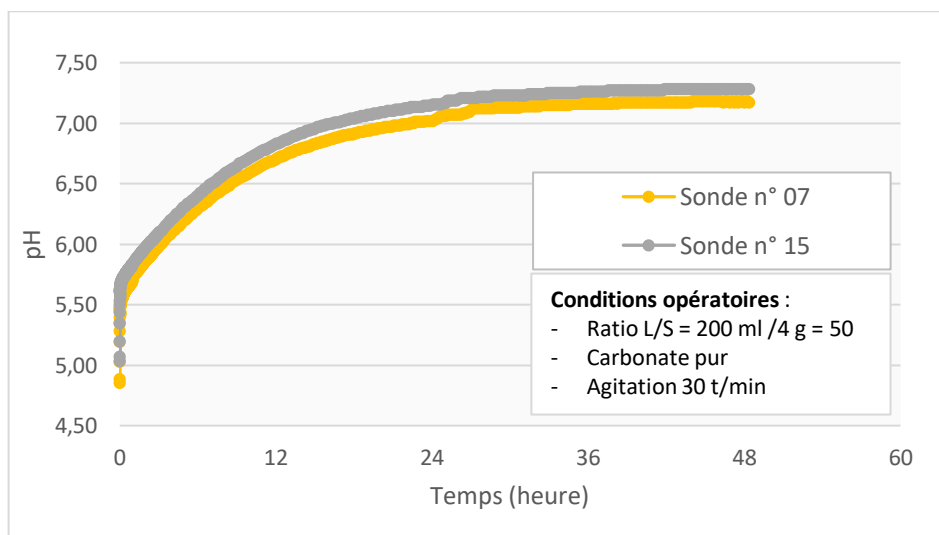


Figure 8 : Évolution du pH lors de l'ajout de carbonate pur (CaCO_3). Mesures réalisées avec les deux électrodes n°07 et n°15 calibrées.

4. Test de neutralisation du tampon pH selon sa molarité

Objectif du test : simuler la neutralisation de sols selon différents niveaux d'acidités nettes supposées.

La Figure 9 met en évidence le rôle de la force du tampon (ou de la réserve acide du sol) lors de l'ajout de Calcimer. En effet, les résultats confirment que lorsque la molarité du tampon augmente, la cinétique de neutralisation est ralentie et devient progressivement incomplète. A l'inverse, elle accélère et devient presque totale pour les charges acides décroissantes.

Le test montre que la molarité intermédiaire du tampon acétate ($M=0,5$ c'est-à-dire $0,183 \text{ H}^+/\text{L}$) est en totalité neutralisée par la molarité en amendement ajouté, soit $0,2$ mole de CaCO_3 ; une molarité supérieure du tampon (ex. : 1M) dépasse la capacité de neutralisation de la masse en carbonates ajoutés et la réaction devient incomplète. Inversement, la neutralisation est deux fois plus rapide et plus poussée pour une molarité de moitié du tampon ($M=0,25$).

Ces résultats confirment que l'acidité d'un sédiment doit être connue avec la meilleure précision possible avant tout ajout d'amendement carbonaté.

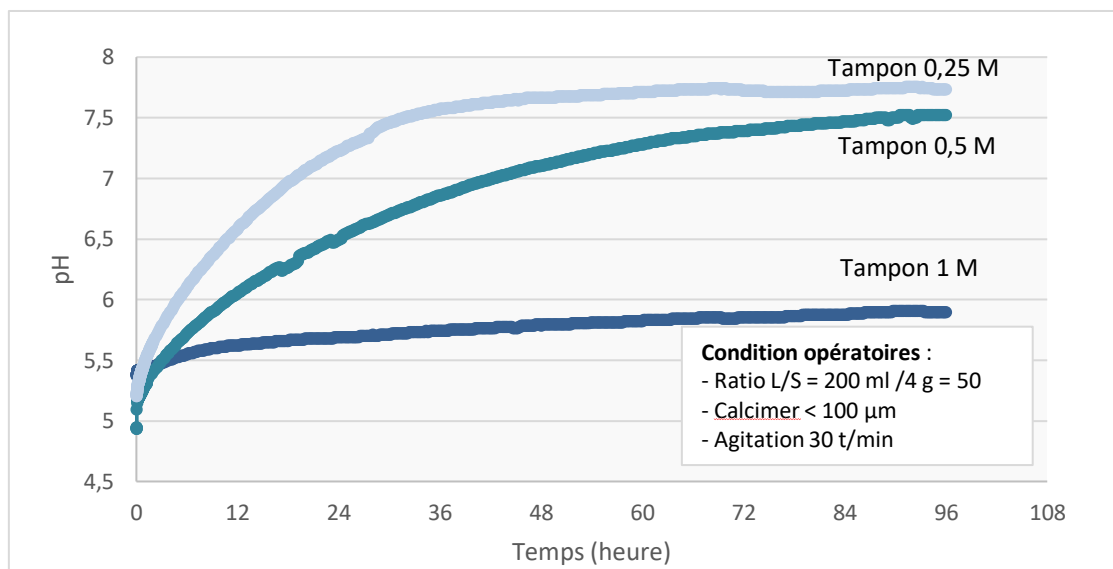


Figure 9 : Cinétique de neutralisation en fonction de la force du tampon acétate à pH 5.

D. SIMULATIONS D'AMENDEMENT

1. Comportement des produits commerciaux

L'objectif de cette série de tests a été de suivre la cinétique de neutralisation des différents amendements fournis par le CTA afin de faire ressortir l'efficacité des différents produits (Tableau 1). Les résultats des tests effectués sur les amendements, standardisés par tamisage à $\varnothing=100 \mu\text{m}$, sont regroupés dans la Figure 10.

La courbe de neutralisation par la chaux éteinte montre une allure spécifique qui pourrait traduire plusieurs phénomènes successifs de libération des ions hydroxydes (OH^-). Effectivement, de manière quasi-instantanée (30 secondes après la mise en contact), le pH passe de 5,0 à 9,50, puis augmente ensuite progressivement jusqu'à 11,5 en 24 heures, pour se stabiliser à une valeur de 12,5 au terme d'environ 48 heures. Cette réaction met en évidence la capacité de la chaux éteinte à neutraliser l'acidité et obtenir un pH très basique.

Toutefois, son comportement singulier, demande à répéter ce test ; des analyses en composés élémentaires permettraient d'expliquer le phénomène de variation du pH en deux paliers successifs, s'il est reproductible.

Pour les produits carbonatés, les courbes obtenues ont toutes la même allure. En effet, les cinétiques de neutralisation pour le Calcimer, le carbonate pur, le Calcimate et l'Aglime sont semblables : développement d'une réaction rapide avec un pH qui augmente fortement dès les premières heures, voire minutes, et une stabilisation progressive du pH avoisinant tous 7,50, après un minimum de 48 heures. La nature carbonatée des produits commerciaux induit que les propriétés chimiques sont relativement similaires, d'où les comportements très proches, voire identiques, in fine.

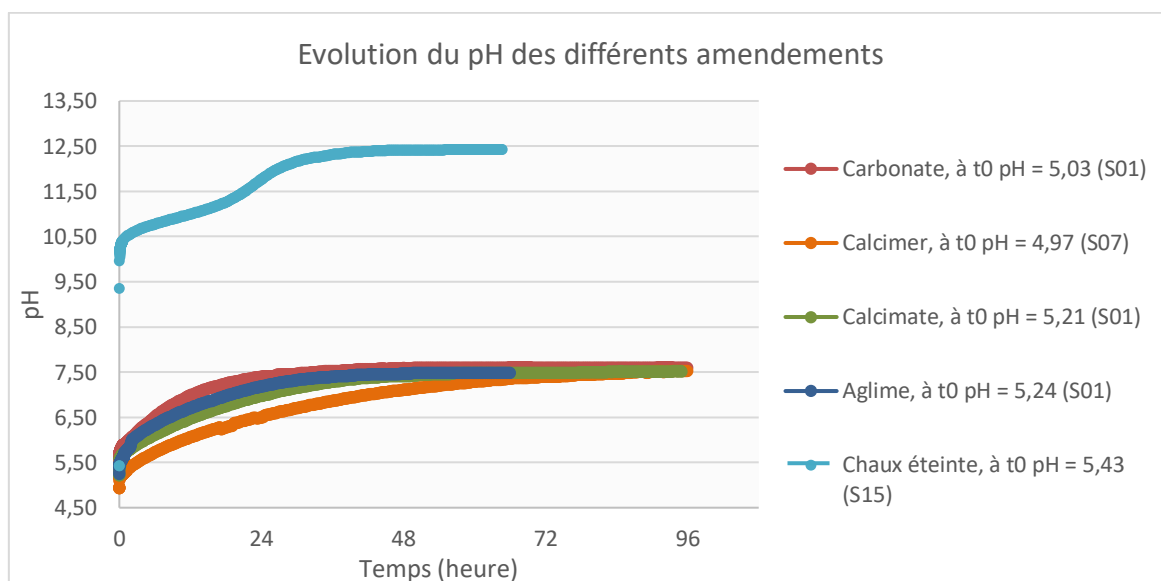


Figure 10 : Évolution du pH en fonction des différents amendements standardisés à $\phi < 100 \mu\text{m}$.

Bien qu'ils réagissent globalement de la même manière, plus en détail, les quatre amendements carbonatés (Figure 11), montrent des différences dans leur cinétique de neutralisation. En effet, certains produits semblent plus rapides que d'autres, pour en somme, une efficacité relativement identique au terme de 96 heures, dans les conditions expérimentales de laboratoire.

Ainsi, le carbonate pur est le produit qui neutralise l'acidité le plus rapidement et se stabilise à un pH sensiblement plus élevé de 7,60. Les courbes de l'Aglime et du Calcimate sont partiellement identiques et se stabilisent respectivement à un plateau de neutralisation de 7,47 et 7,50. Le Calcimer est l'amendement qui a la cinétique la plus lente bien que son plateau de neutralisation atteigne également un pH de 7,52, tout à fait similaire aux 3 autres produits. En résumé, la stabilisation du pH n'est observée qu'à partir de 3,5 jours environ contre 2 jours pour le Calcimate et l'Aglime.

Les résultats sont probants puisque le Calcimate et l'Aglime sont deux produits aux caractéristiques chimiques quasiment identiques. D'après la notice technique, le Calcimer contient un pourcentage de calcium légèrement plus faible que ces deux premiers qui, par ailleurs, montrent des teneurs en MgCO_3 équivalentes, respectivement 1,8% et 1,7%.

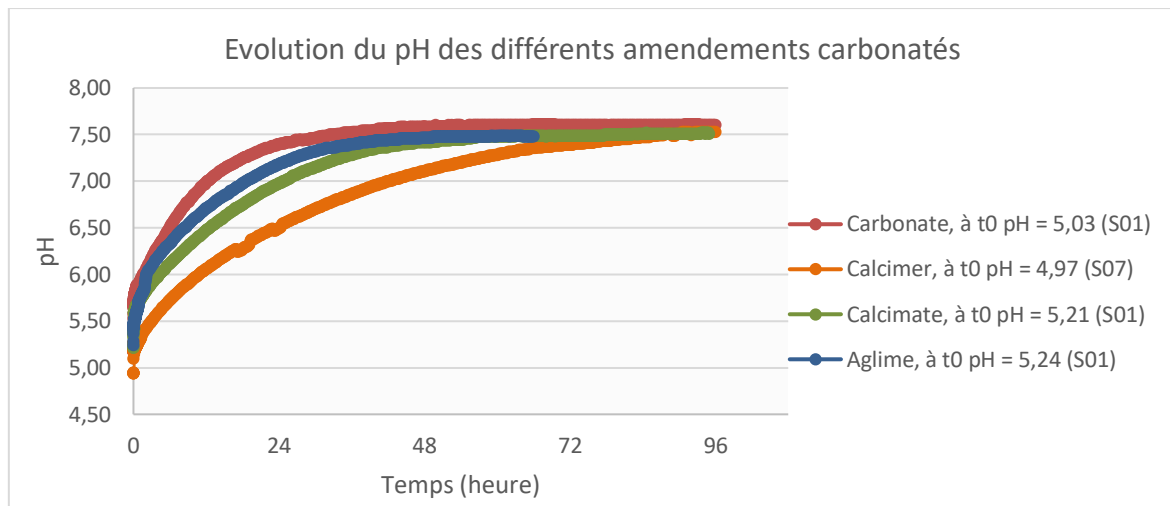


Figure 11 : Évolution du pH en fonction des quatre différents amendements carbonatés standardisés à $\phi < 100 \mu\text{m}$.

2. Influence de la granulométrie

Le Calcimer est le seul produit disponible dont la composition fait état de plusieurs populations de grains. Les résultats du test sont illustrés sur la Figure 12 et confirment qu'il y a un effet de la granulométrie sur la cinétique de neutralisation de l'acidité. Effectivement, les particules de $\phi < 100 \mu\text{m}$ neutralisent plus rapidement l'acidité dont le pH atteint 7,5 en 3,5 jours. A l'inverse, la fraction $2\text{mm} < \phi < 4\text{mm}$ est la plus lente (8 jours) à atteindre le plateau de neutralisation (pH 7,5) ; paradoxalement, la fraction constituée des populations les plus grossières ($\phi > 4\text{mm}$) montre une efficacité intermédiaire en termes de cinétique car elle se stabilise au pH de 7,60 au bout de 6 jours. Cette mesure est probablement à reconsidérer, la logique n'étant préservée, bien que l'écart entre ces deux dernières courbes ne soit pas très important. Les résultats étonnants posent la question des conditions de fabrication de l'amendement (technique enrobage ?). Les tests nécessiteraient d'être répétés.

In fine, bien que l'évolution des courbes soit différente, au terme de 10 jours de mesure, le plateau de neutralisation est proche pour chacune des 3 fractions : pH de 7,59 pour la fraction la plus fine ($\phi < 100 \mu\text{m}$), 7,49 pour l'intermédiaire ($2 \text{ mm} < \phi < 4\text{mm}$) et 7,66 pour les granulés ($\phi > 4\text{mm}$).

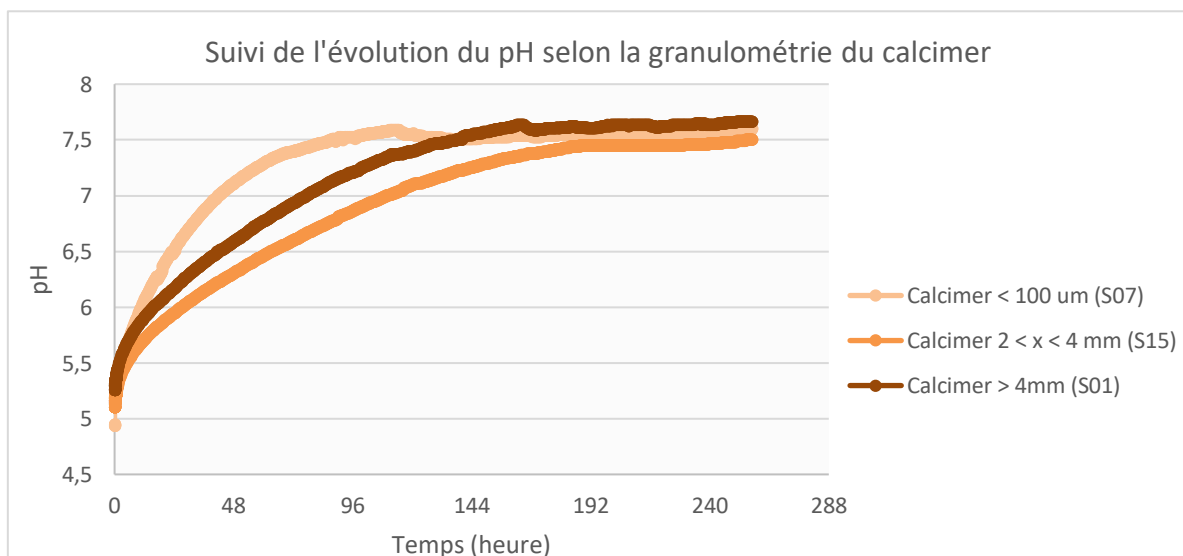


Figure 12 : Évolution du pH selon les différentes fractions granulométriques de l'amendement Calcimer.

E. TESTS DE NEUTRALISATION DES SEDIMENTS DU BASSIN F DE LA SODACAL

1. Tests-série1 : Évolution du pH dans les échantillons non amendés

Au contact de l'eau de mer, l'évolution du pH des deux échantillons bruts non amendés (320b et 322) diffère manifestement d'un sol à l'autre, en effet :

- l'échantillon 322 montre un pH moyen de 7,15 dès le début de l'expérimentation ; cette valeur diminue légèrement pour atteindre un pH moyen de 6,50 puis 6,69, respectivement à 8 et 20 jours du cycle de mesure (Figure 13) ;
- l'échantillon 320b, montre un pH bien plus faible (pH = 4,42) qui, globalement, diminue au cours du temps, pour tomber à une valeur de 3,00 (Figure 13) au terme de 10 jours de test, puis semble remonter jusqu'à la fin du test (480 heures) autour de la valeur de 3,30.

Ces résultats confirment ceux du calcul de l'acidité nette (NA) en montrant que les deux échantillons étudiés diffèrent fondamentalement, avec un sol très acide (320b, au sud du bassin F) et un second dont l'acidité est quasi-nulle (322, au nord).

A des fins de comparaison avec les résultats de la Phase-1A où les mesures ont été effectuées en mode continu, mais pour un ratio L/S=10 avec de l'eau distillée, un test complémentaire a été réalisé avec le sol 326 pour contrôler la cohérence des données avec les échantillons 320b et 322. La Figure 13 (courbe verte) montre que le pH chute dès le début du test en passant de 7,00 à 5,45 après 96 heures, pour ensuite se stabiliser à un pH voisin de 5,30 au terme de 18 jours de mesure : le profil général de variation du pH est proche de celui obtenu pour la Phase-1A dont le pH de stabilisation était sensiblement plus haut à 5,94 (courbe jaune ; Figure 13). Cette différence de valeur du plateau de neutralisation est attribuable aux conditions opératoires du test de la Phase-1A.

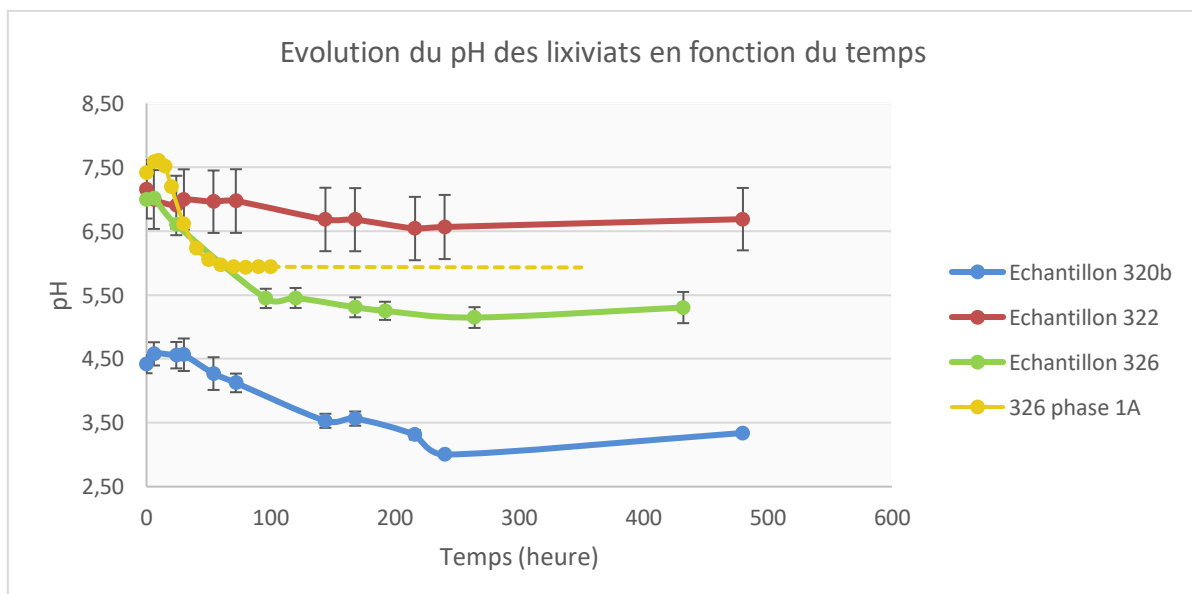


Figure 13 : Évolution du pH des eaux interstitielles des échantillons de sol bruts 320b, 322 et 326 en contact avec l'eau de mer. Comparaison avec le profil de variation du pH obtenu lors de la Phase-1A du programme.

2. Test-série2 : Évolution du pH dans les échantillons amendés

Afin de réaliser les **tests de neutralisation de l'acidité**, la quantité d'amendement à ajouter aux sédiments doit être estimée. Ce calcul est basé sur les résultats de l'acidité nette (NA) déterminée par l'analyse selon l'expression de Sullivan et al. 2018 (Figure 1, Tableau 5).

▪ Échantillon de sol 322 :

1 - Calcul tenant compte de la « capacité de neutralisation » (ANC) :

Acidité nette = PSA - ANC : <10 moles H⁺/t → **PAS D'ACIDITE**

2 - Calcul ne prenant pas en compte la « capacité de neutralisation » (ANC) :

Acidité nette = PSA : 36 moles H⁺/t → Neutralisable avec 18 moles CaCO₃/t

Masse de CaCO₃ utilisée : 18 moles * facteur de sécurité (x 1,5) → **3 kg CaCO₃/t**

L'échantillon brut 322 prélevé dans le nord du bassin F possède un pH naturel moyen de 6,70 (Figure 14). L'ajout des amendements de type Calcimer, Calcimate ou CaCO₃ dans les quantités les plus défavorables (3 kg/t), calculées sans la capacité de neutralisation (ANC), ne provoque pas d'effet sur le pH. En effet, la valeur du pH reste comprise entre 6,50 et 6,90.

Pour la chaux éteinte, la réaction, conduit à une augmentation du pH immédiate à 10,50, puis descend par paliers pour se stabiliser, en 170 heures, à un pH de 7,5 environ.

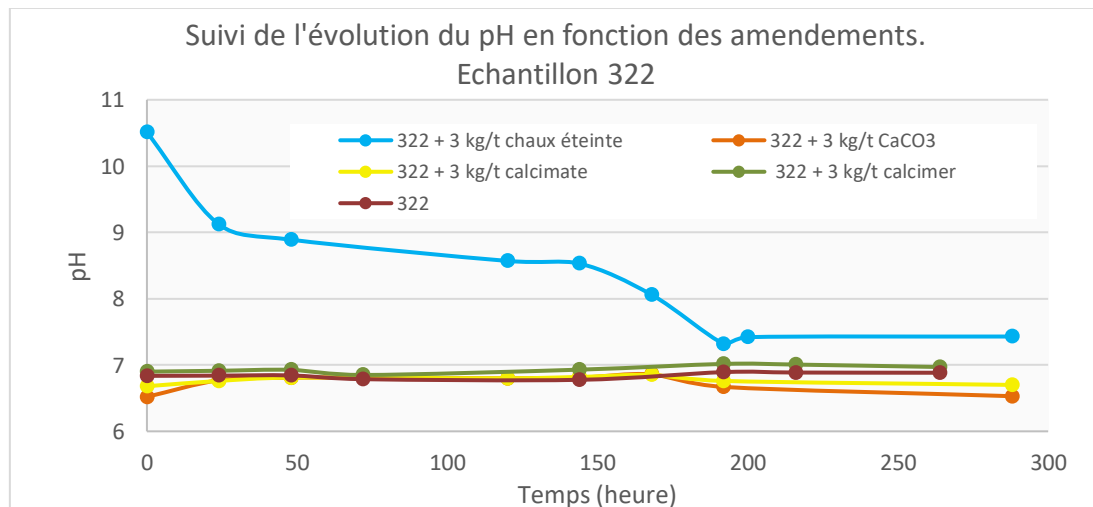


Figure 14 : Évolution du pH de l'échantillon 322 en fonction des différents amendements ajoutés.

▪ Échantillon de sol 320b

1 - Calcul tenant compte de la « capacité de neutralisation » :

Acidité nette = PSA - ANC : 392 moles H⁺/t → Neutralisable avec 196 moles CaCO₃/t

Masse de CaCO₃ utilisée : 196 moles * facteur de sécurité (x 1,5) → **29 kg CaCO₃/t**

2 - Calcul ne prenant pas en compte la « capacité de neutralisation » :

Acidité nette = PSA : 812 moles H⁺/t → Neutralisable avec 416 moles CaCO₃/t

Masse de CaCO₃ utilisée : 416 moles * facteur de sécurité (x 1,5) → **61 kg CaCO₃/t**

L'échantillon brut 320b sans amendement (Figure 15), a conduit à un pH très faible avoisinant 3,00. L'ajout d'amendement, quel que soit le produit ajouté, provoque une nette augmentation du pH dès la première heure pour atteindre en 24 heures au plus, des valeurs proches de la neutralité (Figure 15). En effet, pour les produits tels que le CaCO₃, le Calcimate et le Calcimer, le pH augmente jusqu'à la valeur de 6,34 ; l'ajout de la chaux éteinte augmente de manière bien plus marquante le pH, puisqu'il passe immédiatement à environ 9 et globalement se stabilise après 24 heures autour d'un pH de 7.

Par ailleurs, la masse d'amendement ajoutée (29 kg/t ou 61 kg/t) n'a pas d'impact significatif sur l'augmentation du pH ; les valeurs sont quasiment identiques bien que la dose d'amendement soit doublée, et ce, pour tous les amendements ajoutés.

Pour les produits carbonatés, cette série de tests montre donc que la capacité de neutralisation (ANC) de l'échantillon 320b n'est pas utilisable dans le processus de neutralisation puisque, d'une part, le pH sans amendement reste voisin de 3 et, d'autre part, qu'un taux de 29 kg/t est en effet suffisant pour compenser l'acidité nette calculée (392 moles H⁺/t) ; tout excédant en carbonates ne modifiant plus le pH. En effet, dans le cas des produits carbonatés, ce résultat peut se traduire du fait de la saturation de la solution en carbonate de calcium dont la solubilité est faible (15 mg/L à 20°C).

Pour la chaux éteinte, cette limite est 100 fois plus haute (1,73 g/L).

Au vu des résultats obtenus, les tests réalisés avec le Calcimer ont été prolongés afin d'essayer d'observer une augmentation du pH vers une valeur de plateau supérieure à 6,34 (Figure 16). Après 13 jours (312 heures) de test, le pH de l'échantillon 320b est resté du même niveau, avec ou sans ajout d'amendement calcique (Figure 16). Afin de s'assurer de cette valeur-plateau de neutralisation, la charge carbonatée a été portée à 61 kg/t (Figure 16) ; le pH de l'échantillon 320b s'est maintenu remarquablement constant et proche de 6,40.

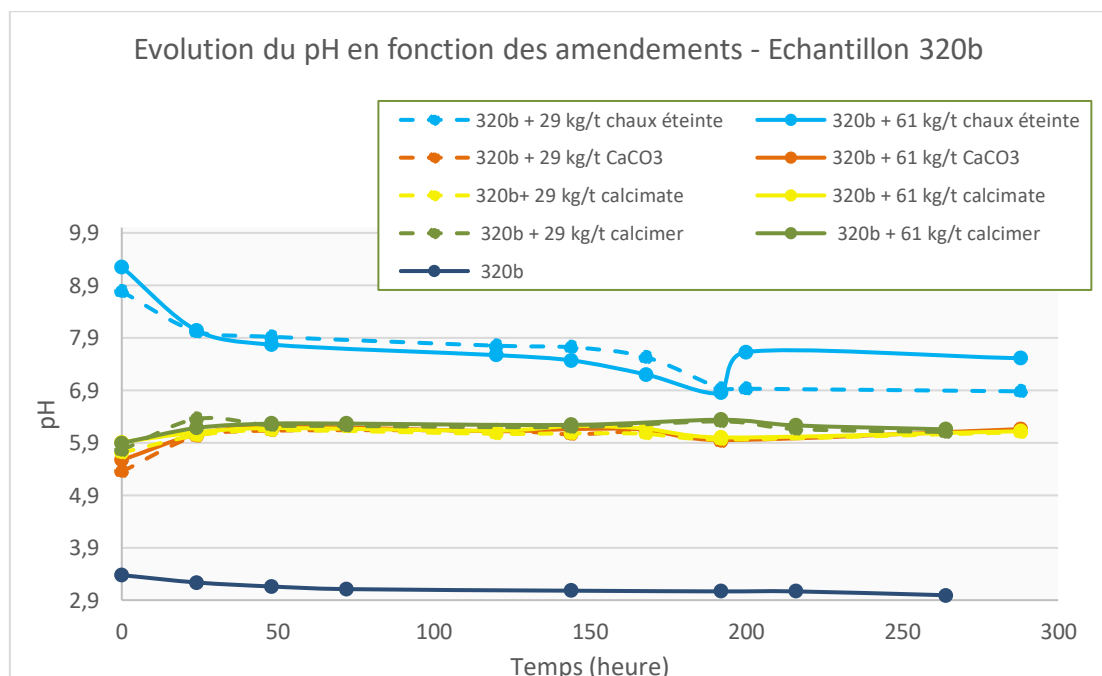


Figure 15 : Suivi de l'évolution du pH de l'échantillon 320b en fonction des différents amendements ajoutés (fraction $\phi < 100 \mu\text{m}$). Comparaison avec la courbe pH du même échantillon 320b, sans amendement.

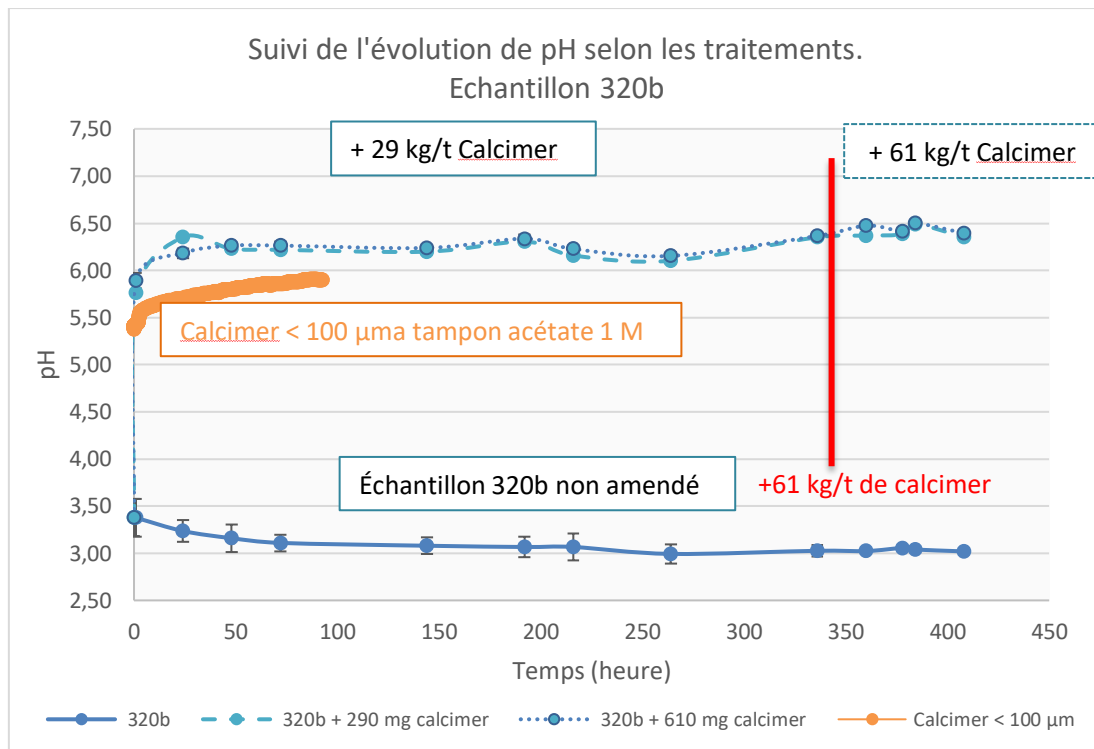


Figure 16 Évolution du pH de l'échantillon 320b avec l'ajout de l'amendement de type Calcimer, suivi sur 410 heures (17 jours). Courbe de neutralisation d'une solution acétique tamponnée à pH5 (orange).

Ces résultats ont conduit à réaliser des tests supplémentaires sur 2 sous-échantillons du sol 320b neutralisé avec du Calcimer, amendement carbonaté, dans l'objectif, d'une part de simuler de manière extrêmement simplifiée, les effets d'un doublement de la quantité d'amendement ajoutée et, d'autre part, de ré-acidification partielle du sol, comme il pourra se produire entre deux cycles d'élevage.

Ainsi, il a été procédé à :

- Un ajout de chaux éteinte (61 kg/t) dans un échantillon, dans l'objectif de forcer l'augmentation du pH avec des ions hydroxyle (et non plus des carbonates) ;
- Un ajout d'acide sulfurique concentré à 98% (325 µL ; M = 0,006 mole) dans un second échantillon pour simuler un apport d'acidité à la suite d'un cycle d'élevage.

L'ajout supplémentaire de chaux éteinte : il montre que si le pH augmente très rapidement et fortement, il ne semble pas pouvoir constituer une réserve alcaline stable dans le sédiment. En effet, une décroissance du pH paraît s'amorcer après juste une vingtaine d'heures après l'ajout (Figure 17). L'essai n'ayant pas été prolongé au-delà de 114 heures (environ 5 jours), l'évolution décroissante de la courbe de pH n'est pas encore totalement définissable.

L'ajout d'acide sulfurique : Les résultats (Figure 17) montrent que l'ajout d'acide sulfurique provoque une chute du pH de 6,36 à 5,46. Toutefois, le pH montre une tendance à remonter, il atteint une valeur de 6,31 à la fin du test (5 jours environ après l'ajout). Cette remontée du pH peut traduire l'action d'un excédant d'alcalinité présent dans le sédiment, probablement composé par une fraction persistante de l'ajout antérieur de Calcimer, non consommé par la réaction de neutralisation. Ainsi, l'ajout du Calcimer doit donc pouvoir constituer une « **réserve alcaline** », s'il est dosé en conséquence.

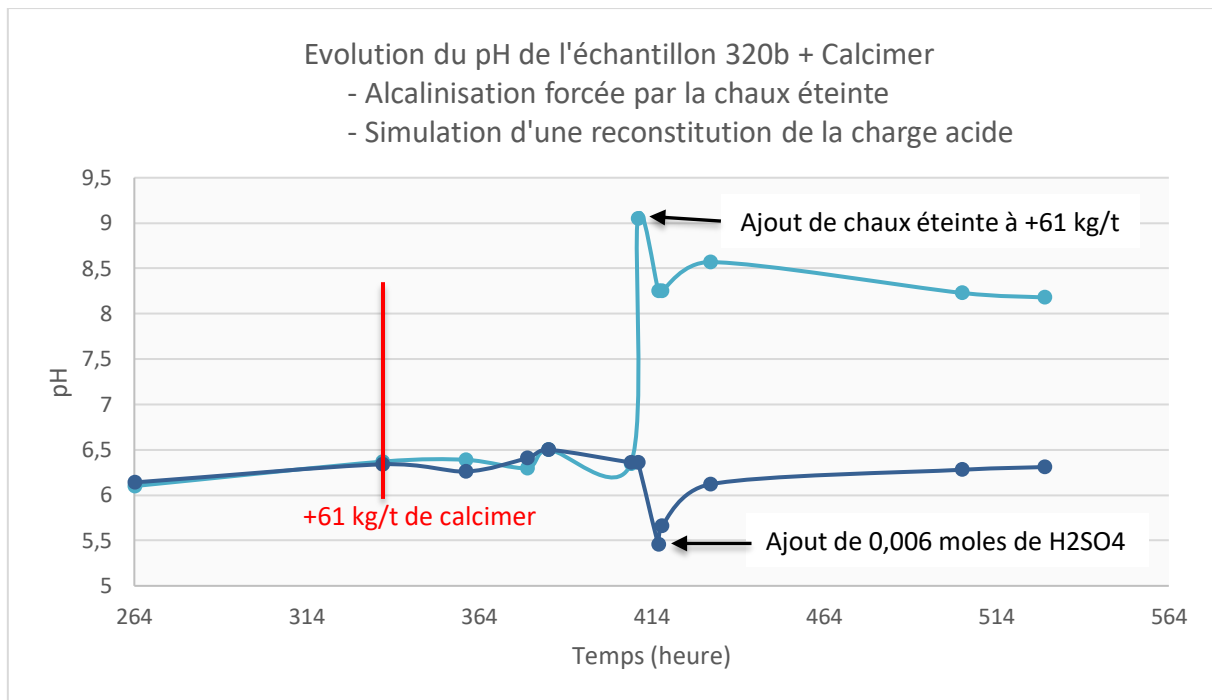


Figure 17: Évolution du pH de l'échantillon 320b amendé avec du Calcimer (29 kg/t, puis 61 kg/t): (i) alcalinisation forcée avec de la chaux éteinte (bleu clair), (ii) ré-acidification simulée du sol avec 0,006 moles d'acide sulfurique concentré (bleu foncé).

3. Résultats d'analyse des eaux de lixiviation issues des tests

Les analyses des eaux de lixiviation des échantillons, simulant les eaux interstitielles d'un sédiment, montrent que l'ajout du Calcimer induit un impact sur les concentrations en métaux dissous (Tableau 8), ainsi :

- Pour tous les métaux du sol 320b, exception faite de Mn, les quantités solubilisées diminuent très fortement lorsque le pH augmente avec l'ajout de carbonates. Par exemple, la concentration en Fe dans les eaux « interstitielles » est divisée par un facteur 1400, puisqu'elle décroît drastiquement de 42 661,5 µg/L à seulement 29,4 µg/L lorsque l'équivalent de 29 kg/t est ajouté au sédiment (Tableau 8) ;
- L'augmentation de la quantité d'amendement au taux de 61 kg/t n'a pratiquement pas d'effets sur la valeur du pH de neutralisation, en revanche, cet ajout en Calcimer a pour effet de faire diminuer par 3 la concentration en Fe dissous (7,1 µg/L).
- Dans le cas du manganèse (Mn), la concentration augmente lorsque l'amendement est ajouté au sédiment. En effet, les concentrations sont 2 à 3 fois plus élevées dans les solutions de lixiviation du sédiment 320b une fois amendé. En l'état actuel et sans études complémentaires à l'appui, une hypothèse interprétative consisterait à considérer que le Mn provient de la dissolution du Calcimer. Une analyse semi-quantitative rapide par Spectrométrie de Fluorescence des Rayons X (TXRF) montre que le Calcimer peut contenir approximativement 200 à 300 mg/kg de Mn (et 5000 à 10000 mg/kg de Fe, voir Annexe 1). Dans les conditions expérimentales, l'ajout de 290 mg de Calcimer, entrainerait la dissolution maximale de 87 µg de Mn (dans 20 mL d'eau), ce qui équivaut à une concentration 4 350 µg/L. Cette concentration vient s'ajouter aux quelques 3 300 µg/L libérés par le sédiment 320b (Annexe 1), portant le total à environ 7 650 µg/L, valeur très voisine des 8 710 µg/L mesurés dans les eaux interstitielles du sous-échantillon n°2 (Tableau 8).
- Le comportement de l'échantillon 320b non amendé, brut (humide) et séché, (numéros 1 et 4 ; Tableau 8) semble présenter certaines différences de concentrations (bien qu'une seule caractérisation soit

insuffisante pour conclure). En effet, pour les éléments comme Cu et Pb, voire Zn, les concentrations les plus élevées sont mesurées dans les lixiviats issus des sols séchés. A l'inverse, pour Cd, Co, Fe, Mn et Ni, les concentrations les plus élevées correspondent avec les sols bruts (humides).

- Dans les sous-échantillons séchés, la concentration en Mn est également plus élevée en lien avec l'ajout de Calcimer qui apporte 4 350 µg/L aux 1 800 µg/L libérés du sol, soit environ plus de 6 100 µg/L mesurés qui se retrouvent dans les eaux interstitielles.

Ces résultats montrent que l'ajout d'une masse d'amendement supérieure à la quantité nécessaire pour neutraliser l'acidité nette (NA) n'apporte plus de Mn dans la solution. En effet, l'acidité nette du sol 320b ayant été neutralisée par les 290 mg/10g de sol, il ne pourra plus se dissoudre de carbonate de calcium, sa solubilité étant très réduite : 15 mg/L à 20°C équivalent à une quantité de 0,3 mg/20 mL, la masse de Mn libérée devient alors négligeable. En ce qui concerne Fe, le séchage du sol semble entraîner des modifications physico-chimiques (à investiguer) qui favoriseraient la présence de formes solubles par rapport à ce même sol brut, c'est-à-dire non séché.

Tableau 8 : Concentrations en métaux dans les eaux interstitielles (EDM), (n=1). Valeurs de concentrations fournies pour trois échantillons du sol 320b et deux du sol 322, non séchés (brut) et deux échantillons du sol 320b, séchés, puis broyés. Indication des Limites de Quantification.

Echantillon	Echantillon	Cd (µg/L)	Co (µg/L)	Cu (µg/L)	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)	Ni (µg/L)	Pb (µg/L)	Zn (µg/L)
1	Lix 320B-brut + EDM Ratio L/S: 2:1	4,0	494	6,4	42 662	3 262	3 010	19,9	1 308
2	Lix 320B-brut + EDM-29kg/t Calcimer Ratio L/S: 2:1	1,6	77	<1,0	29	8 710	253	1,1	123
3	Lix 320B-brut + EDM-61kg/t Calcimer Ratio L/S: 2:1	0,6	9	<1,0	7	9 521	44	0,3	18
4	Lix 320B-sec + EDM Ratio L/S: 2:1	2,8	308	17,4	32 644	1 815	2 335	87,0	1 471
5	Lix 320B-sec + EDM-61kg/t Calcimer Ratio L/S: 2:1	0,4	37	<1,0	13 953	6 116	116	1,5	31
6	Lix 322 + -EDM Ratio L/S: 2:1	6,0	7,7	1,0	4,5	1 177	24,0	0,1	18,5
7	Lix 322 + EDM-3kg/t Calcimer Ratio L/S: 2:1	2,6	<1,0	1,4	2,2	<1,1	4,6	<3,9	10,5
LQ moyenne for leached samples		1,0	1,0	1,0	2,3	1,1	0,9	3,9	41,6
8	EDM pour lixiviation	<0,025	<0,027	0,6	<0,059	<0,028	0,5	<0,100	<1,07
9	EDM pour lixiviation avec + 61kg/t Calcimer	0,1	0,2	2,7	<0,059	8,3	6,5	<0,100	<1,07
LQ resin normal /250		0,025	0,027	0,025	0,059	0,028	0,022	0,100	1,067

Note : les résultats obtenus au cours de la Phase-1A ne sont pas en contradiction quant aux réductions en concentrations en Mn constatées pendant cette étude. En effet, les expérimentations avaient été conduites avec un carbonate de calcium pur (Qualité : « Pour Analyses »), exempt d'impuretés comme le Mn ou le Fe et le ratio L/S des tests était de 10, permettant la co-précipitation d'une plus grande quantité de Mn avec les carbonates à un pH de 7,8.

IV. SYNTHÈSE

A. PRINCIPALES CONCLUSIONS

Cette Phase-1B de l'étude sur l'acidification des sols/sédiments de bassin permet de rendre compte de l'hétérogénéité des sols d'une même ferme d'aquaculture en Nouvelle-Calédonie. Effectivement, ces premières expérimentations montrent qu'il est possible d'avoir un bassin constitué par des sols dont les niveaux d'acidité sont très contrastés et mesurables dans les eaux interstitielles : $\text{pH} \leq 3,5$ pour l'échantillon 320b et $\text{pH} \geq 6,5$ pour le 322. Cette différence d'acidité peut être mise en parallèle avec la quantité de matière organique qui, elle-même, est en relation avec les pourcentages élevés de sulfures ou encore de fer.

Afin de mieux appréhender le comportement des bassins, en particulier, pour ralentir leur « vieillissement géochimique », il a été proposé de déterminer l'acidité nette (NA) telle que définie dans le protocole mis au point par le **National Acid Sulfate Soils Guidance (2018)**. Ce calcul permet, au plus juste, de déterminer les quantités d'amendement à ajouter au sol pour neutraliser l'acidité. En effet, la détermination de cette acidité nette (NA) a vocation à mettre en place un traitement spécifique prenant en compte les produits commerciaux d'alcalinisation du marché. L'acidité nette (NA) des deux échantillons de sols 320b et 322, a été mesurée respectivement à $392 \text{ H}^+/\text{t}$ et $<10 \text{ H}^+/\text{t}$ et l'acidité potentielle (PSA), à $812 \text{ H}^+/\text{t}$ et $322 \text{ H}^+/\text{t}$.

Les amendements carbonatés utilisés de nos jours sur le Territoire, ont été testés et montrent tous une efficacité similaire. En effet, le plateau de neutralisation d'une solution acide (tampon acétate à $\text{pH} 5$) est sensiblement identique pour les trois produits industriels ($\text{pH}=7,5$), bien que la cinétique du Calcimer semble indiquer une réaction plus lente pour l'atteindre. La chaux éteinte montre un comportement significativement différent qui conduit à un plateau de neutralisation du tampon acétate bien plus haut ($\text{pH}=12,5$).

L'effet de la composition granulométrique des produits d'alcalinisation a également pu être testé avec les granulés de Calcimer. Les tests sur le tampon acétate démontrent un effet avéré sur la cinétique réactionnelle : pour atteindre le plateau de neutralisation, l'amendement avec la fraction grossière ($\varnothing > 4\text{mm}$) nécessite 3 jours de plus qu'avec fraction fine ($\varnothing < 100 \mu\text{m}$).

Sur l'échantillon de sol 322, l'ajout d'amendement n'a pas d'effet significatif sur le pH des « eaux interstitielles » qui reste maintenu à une valeur de 6,90. Sur l'échantillon 320b, la présence d'amendement stabilise le pH à 6,2 en moins de 24 heures (le sol brut non amendé avoisine un pH d'environ 3,0). Bien que le pH augmente, il ne dépasse toutefois pas la valeur de 6,2 malgré l'ajout de quantités supplémentaires d'amendement carbonaté, quel qu'il soit. Cette stabilisation du pH , malgré l'ajout de quantités supplémentaires, prouve que l'acidité nette a été compensée par les 290 mg d'amendements carbonatés (29 kg/t) et tout excédant ne se dissoudra pas, la saturation en carbonates de calcium étant atteinte à 15 mg/L.

De ce fait, les ajouts supérieurs au besoin réel pour la neutralisation du sol déterminés par le calcul de l'acidité nette (NA) peuvent être envisagés comme constituant une « réserve alcaline » potentielle qui n'évoluera que très lentement en raison de la saturation du milieu en carbonates. Toutefois, le pH peut être ajusté à une valeur plus haute avec l'emploi de la chaux éteinte dont la dissolution produit des ions hydroxydes et la solubilité est 100 fois plus élevée que celle des carbonates de calcium. Ces observations conduisent, le cas échéant, à envisager une solution de remédiation des sols en deux étapes d'amendements successifs, utilisant probablement la chaux éteinte en « **opération curative** » et les produits carbonatés venant en « **action préventive** ».

Une dernière observation concerne le déclenchement des opérations d'alcalinisation avec du sol sec ou maintenu humide. Les tests ont montré une différence, qui pour certains éléments métalliques comme Fe, est significative en termes de dissolution dans les eaux interstitielles. Ce constat conduit à se poser la question de la vidange complète des bassins et de la mise en œuvre d'opérations de lavage (flushing) qui pourraient non seulement éliminer une partie de l'acidité de la couche superficielle des sédiments mais également abaisser les concentrations en métaux remobilisables, de façon non négligeable. Cette possibilité étant elle-même à considérer potentiellement comme une étape préalable aux opérations d'alcalinisation telles que proposées ci-dessus.

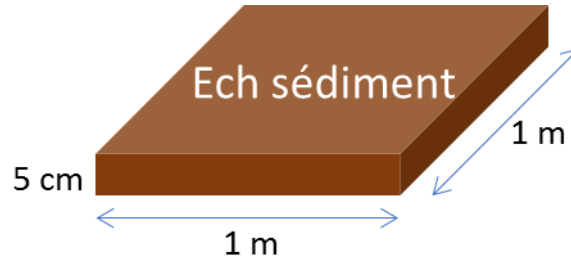
B. CALCULS DE NEUTRALISATION ET CONVERSION EN « TAUX DE CHAULAGE »

La conversion entre la teneur massique en amendement et le « taux de de chaulage » surfacique est donnée par l'expression suivante :

$$\text{Taux Chaulage} = \text{densité humide sédiment} * (1-\%W) * \text{volume sédiment à traiter} * \text{teneur en amendement}$$

Avec

- Densité humide moyenne des sédiments (estimation) : **1,46 t/m³** ;
- Teneur en eau de l'échantillon 320b : **51 %** ;
- Teneur en eau de l'échantillon 322 : **16 %** ;
- Volume de sédiment à traiter : 0,05 m³, soit **0,036 t sédiment sec**.



Echantillon 320b

- Teneur nécessaire en amendement (incluant la capacité neutralisant) : **29 kg CaCO₃/t**
« Taux de chaulage » pour neutraliser toute acidité nette (NA) présente : **1,0 kg CaCO₃/m²**
- Teneur nécessaire en amendement (hors capacité neutralisant) : **61 kg CaCO₃/t**
« Taux de chaulage » pour neutraliser toute acidité nette (NA) présente : **2,2 kg CaCO₃/m²**

Echantillon 322

- Teneur nécessaire en amendement (hors capacité neutralisant) : **3 kg CaCO₃/t**
« Taux de chaulage » pour neutraliser toute acidité nette (NA) présente : **0,2 kg CaCO₃/m²**

Le « **taux de chaulage** » actuellement appliqué semble être de 2 à 4 t/h, soit 0,2 à 0,4 kg CaCO₃/m² : il est donc primordial de **moduler ce taux** en fonction de la NA calculée pour mieux répartir l'effort d'amendement à l'intérieur des bassins et entre les bassins.

V. PERSPECTIVES

Au vu des résultats très encourageants obtenus, il apparait que :

- **de nouveaux composés calciques méritent d'être testés, à minima, la calcite récifale broyée.**

Ce carbonate est actuellement utilisé en quantité industrielle par Prony-Resources pour la neutralisation des solutions d'acide sulfurique issues de la digestion des latérites nickélicifères. Économiquement plus avantageux que les produits industriels vendus conditionnés (-50% ?), il semble intéressant à investiguer et nécessite, de fait, de confronter ses performances pour la neutralisation des sols de bassins.

Il est donc proposé de procéder aux mêmes types d'essais qui ont permis la caractérisation des amendements industriels habituels au cours de la Phase 1B. Il faut ainsi procéder à :

- la construction des abaques de réactivité de la calcite récifale vis-à-vis des solutions de tampons acétiques avec les 3 différentes molarités (0,25 M, 0,50 M et 1,00 M) ;
- la mise en évidence de l'effet de la granulométrie avec des valeurs de normalisées à $\phi=100 \mu\text{m}$ et $\phi>4000 \mu\text{m}$.
- la neutralisation simulée des sols acides avec ce carbonate ; le sol (320b) sera utilisé dans l'objectif de travailler sur le même matériau qui servira de référence.

- **une « combinaison d'amendements » successifs, ou bien un « amendement composite » unique doit pouvoir répondre, d'une part aux aspects « curatifs » (baisse drastique de l'acidité avant le cycle d'élevage) et « préventifs » (maintien d'une réserve alcaline au cours du cycle d'élevage, a minima).**

Les tests issus de la Phase 1B tendent à montrer qu'un seul type d'amendement carbonaté, quelle que soit la quantité ajoutée, au-delà de la masse nécessaire d'annulation de l'acidité nette (AN), devient inopérant pour porter le pH du sol au-dessus de 6,5 ; la saturation en termes de solubilisation des carbonates étant rapidement atteinte.

A contrario, la chaux éteinte, 100 fois plus soluble, peut jouer un rôle important dans l'alcalinisation. Toutefois, la brutale augmentation après l'ajout (pH 12), puis sa baisse progressive observée dans le temps, conduit à devoir ajuster avec une relative précision la masse d'alcalinisation. À cet effet, une alternative peut consister à compenser la disparition des radicaux OH^- par un amendement supplémentaire, mais de nature carbonaté (calcite récifale, Calcimer, ...), dont la solubilité est lente afin de constituer une « réserve alcaline » utilisable progressivement. Sur l'échantillon 320b, il est donc envisagé de :

- procéder à des essais d'alcalinisation avec la chaux éteinte à différentes teneurs ; elle constituera l'étape « curative » dans le processus de neutralisation du sol ;
- associer un ajout d'un produit carbonaté pour constituer la réserve alcaline en action « préventive ». Une alternative consisterait en un ajout unique composé d'un « amendement composite » combinant la chaux éteinte et le composé carbonaté.

Pour proposer un protocole de principe à ces deux options, a minima, 2 amendements pour la constitution de la « réserve » sont à tester : Calcimer et calcite récifale sont à tester dans les mêmes conditions opératoires de la Phase 1B.

- **l'étude des phénomènes de neutralisation de l'acidité des sols, en mésocosme non agité (batch statique),**

Cette étape à une échelle intermédiaire de laboratoire est essentielle pour extrapoler au plus juste les calculs (type, quantité et protocole d'amendement) à l'échelle des bassins d'expérimentation du CTA. Cette étape permettra de se rapprocher des conditions prévalant sur le terrain en simulant au plus près, mais à une échelle réduite, l'évolution des eaux interstitielles après les étapes d'amendement choisies.

En effet tous les tests conduits, durant la Phase 1B et ceux proposés dans la première partie de la Phase 2 (validation de la calcite récifale et combinaisons d'amendements), sont dimensionnés pour fournir des informations rapides en termes de faisabilité pour chacun des amendements sélectionnés. Ainsi en accélération des cinétiques réactionnelles, ils ont renseigné sur la phénoménologie de manière qualitative grâce à la mise en place de tests normalisés (ou s'appuyant sur ces normes) à des fins d'inter-comparaison des techniques d'amendements suggérées.

Une étape est donc nécessaire pour se rapprocher des cinétiques réactionnelles qui se mettent en place naturellement dans les interstitielles des sols/sédiments. Dans cet objectif, de nouveaux tests doivent être dimensionnés en mode « batch statique » pour simuler, au plus proche, la chaîne de réaction conduisant à la neutralisation de l'acidité par les amendements au sein des pores du sédiment où la migration des molécules est fortement ralentie ; dans ces tests entre la notion de perméabilité qui n'est pas prise en compte dans les tests de lixiviation normalisés tels qu'ils ont été menés pour des besoins exploratoires rapides.

- Enfin, des opérations de flushing simulées peuvent être mises en place afin de réaliser des bilans de matière sur les eaux de vidanges dans le but de quantifier : les cations majeurs, les métaux du cortège latérique ainsi que les matières organiques, mais aussi de préparer les sols des bassins avant un amendement à des fins d'optimisation par réduction des quantités d'amendement.

Les analyses de l'acidité nette (NA) devront être mises en place en Nouvelle Calédonie afin, notamment de réduire les coûts dus à la quarantaine imposée par les autorités australiennes aux échantillons importés sur leur territoire et surtout optimiser les délais de restitution des résultats analytiques.

REFERENCES

- Berner R.A., Raiswell R. (1983) Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 855–862.
- Golez, N. V. (1995). Formation of acid sulfate soil and its implications to brackishwater ponds. *Aquacultural Engineering*, 14(4), 297-316
- Kalpagé, F. S. (1974). Tropical soils; classification, fertility and management. Tropical soils; classification, fertility and management.
- Lemonnier, H. (2020). Caractérisation des sédiments des fonds de bassin des différentes fermes aquacoles de Nouvelle-Calédonie: Compilation des fiches techniques publiées de 1998 à 2000.
- Merrot P., Juillot F., Noël V., Lefebvre P., Brest J., Menguy N., Guigner J-M., Blondeau M., Viollier E., Fernandez J-M., Moreton B., Bargar J.R., Morin G. (2019) Nickel and iron partitioning between clay minerals, Fe-oxides and Fe-sulfides in lagoon sediments from New Caledonia, *Sci. Tot. Environ.*, 689, 1212-1227. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.274>
- Rayment, G. E., & Lyons, D. J. (2011). *Soil chemical methods: Australasia* (Vol. 3). CSIRO publishing.
- Sullivan, L., Ward, N.J, Toppler, N., & Lancaster, G. (2018). *National acid sulfate soils guidance: National acid sulfate soils sampling and identification methods manual*. Southern Cross University.

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 : FORMATION ET ACCUMULATION DES SOLS ACIDES SULFATES. EPHC & NRMCC (2011) AND WARD ET AL. (2013) IN NASS GUIDANCE (2018).....	7
FIGURE 2 : EXPRESSION DE L'ACIDITE NETTE (SULLIVAN ET AL. 2018) RESULTANT DE LA SOMME DES ACIDITES POTENTIELLES, REELLE ET RETENUE, DIMINUEES DE LA CAPACITE NEUTRALISANTE NATURELLE PRESENTE DANS LE SOL.	9
FIGURE 3 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR LE SUIVI DE LA NEUTRALISATION DES SOLUTIONS D'ACIDE ACETIQUE TAMPONNEES A PH 5.....	11
FIGURE 4 : DISPOSITIF DE MESURE SEQUENTIELLE DU PH DE NEUTRALISATION DES SOLS 322 ET 320B APRES AJOUT D'AMENDEMENT CALCIQUE. ...	12
FIGURE 5 : DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE POUR LES SOLS 320B ET 322 DU BASSIN F DE LA SODACAL.....	14
FIGURE 6 : SUIVI DE LA JUSTESSE DES MESURES PAR ELECTRODE DANS UNE SOLUTION DE TAMPON ACETATE A PH 5	16
FIGURE 7 : COURBES DE REPETABILITE DE LA MESURE POUR LES ELECTRODES N°01, N°07 ET N°15. TEST REALISE SUR 48 HEURES, VALEURS MOYENNES ET ECARTS-TYPES.....	17
FIGURE 8 : EVOLUTION DU PH LORS DE L'AJOUT DE CARBONATE PUR (CaCO ₃). MESURES REALISEE AVEC LES DEUX ELECTRODES N°07 ET N°15 CALIBREES.	17
FIGURE 9 : CINETIQUE DE NEUTRALISATION EN FONCTION DE LA FORCE DU TAMPON ACETATE A PH 5.	18
FIGURE 10 : ÉVOLUTION DU PH EN FONCTION DES DIFFERENTS AMENDEMENTS STANDARDISES A $\phi < 100 \mu\text{M}$	19
FIGURE 11 : ÉVOLUTION DU PH EN FONCTION DES QUATRE DIFFERENTS AMENDEMENTS CARBONATES STANDARDISES A $\phi < 100 \mu\text{M}$	20
FIGURE 12 : ÉVOLUTION DU PH SELON LES DIFFERENTES FRACTIONS GRANULOMETRIQUES DE L'AMENDEMENT CALCIMER.	20
FIGURE 13 : ÉVOLUTION DU PH DES EAUX INTERSTITIELLES DES ECHANTILLONS DE SOL BRUTS 320B, 322 ET 326 EN CONTACT AVEC L'EAU DE MER. COMPARAISON AVEC LE PROFIL DE VARIATION DU PH OBTENU LORS DE LA PHASE-1A DU PROGRAMME.	21
FIGURE 14 : ÉVOLUTION DU PH DE L'ECHANTILLON 322 EN FONCTION DES DIFFERENTS AMENDEMENTS AJOUTES.	22
FIGURE 15 : SUIVI DE L'EVOLUTION DU PH DE L'ECHANTILLON 320B EN FONCTION DES DIFFERENTS AMENDEMENTS AJOUTES (FRACTION $\phi < 100 \mu\text{M}$). COMPARAISON AVEC LA COURBE PH DU MEME ECHANTILLON 320B, SANS AMENDEMENT.	23
FIGURE 16 ÉVOLUTION DU PH DE L'ECHANTILLON 320B AVEC L'AJOUT DE L'AMENDEMENT DE TYPE CALCIMER, SUIVI SUR 410 HEURES (17 JOURS). COURBE DE NEUTRALISATION D'UNE SOLUTION ACETIQUE TAMPONNEE A PH5 (ORANGE).....	24
FIGURE 17 : EVOLUTION DU PH DE L'ECHANTILLON 320B AMENDE AVEC DU CALCIMER (29 KG/T, PUIS 61 KG/T) : (I) ALCALINISATION FORCEE AVEC DE LA CHAUX ETEINTE (BLEU CLAIR), (II) RE-ACIDIFICATION SIMULEE DU SOL AVEC 0,006 MOLES D'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRE (BLEU FONCE).....	25

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : DESCRIPTION DES DIFFERENTS AMENDEMENTS UTILISES. FRACTIONS TESTEES POUR EVALUER LA REACTIVITE A LA NEUTRALISATION.	11
TABLEAU 2 : QUANTITES MASSIQUES D'ECHANTILLON DE SOL BRUT (HUMIDE) ET VOLUME D'EAU DE MER.	13
TABLEAU 3 : QUANTITE TOTALE D'ECHANTILLON DE SOL, VOLUME D'EAU DE MER ET MASSE DE CALCIMER ($\phi < 100 \mu\text{m}$) POUR LES TESTS DE NEUTRALISATION DES SOLS.	13
TABLEAU 4 : CARACTERISATION GEOCHIMIQUE DES ECHANTILLONS 320B ET 322. COMPARAISON AVEC LES PRINCIPALES CARACTERISTIQUES GEOCHIMIQUES DE L'ECHANTILLON 326 ANALYSE LORS DE LA PHASE-1A DU PROGRAMME.	14
TABLEAU 5 : RESULTATS DES CALCULS DE L'ACIDITE NETTE (NA) SELON LE PROTOCOLE METHODOLOGIQUE DE SULLIVAN <i>ET AL.</i> (2018).	15
TABLEAU 6 : CALCUL DU FACTEUR DE CORRECTION APPLICABLE A LA MESURE EN FONCTION DE L'ELECTRODE UTILISEE.	16
TABLEAU 7 : MOYENNE ET ECARTS-TYPES DES 4 MESURES PRISES SUR 48H DANS LES TAMPONS CERTIFIES 4 (GAUCHE) ET 7 (DROITE)	17
TABLEAU 8 : CONCENTRATIONS EN METAUX DANS LES EAUX INTERSTITIELLES (EDM), (N=1). VALEURS DE CONCENTRATIONS FOURNIES POUR TROIS ECHANTILLONS DU SOL 320B ET DEUX DU SOL 322, NON SECHES (BRUT) ET DEUX ECHANTILLONS DU SOL 320B, SECHES, PUIS BROYES. INDICATION DES LIMITES DE QUANTIFICATION.	26

ANNEXE 1

L'ajout d'un amendement carbonate (Calcimer) a entraîné une augmentation du pH d'environ 3 (ligne verte) à environ 6,3 (ligne bleue). Cet ajout de carbonates a entraîné une réduction significative des concentrations de Fe dissous présentes dans les échantillons, tant pour l'échantillon séché que l'échantillon conservé humide. Dans le cas de Fe, à pH 6,3 en conditions oxydantes, l'élément formera typiquement un oxyde de fer insoluble pouvant expliquer la perte de fer dissous avec l'ajout d'un amendement. Dans le cas du Mn, une augmentation du pH de 3 à 6,3 ne suffirait pas à convertir le Mn en un oxyde insoluble sauf si le potentiel redox devient supérieur à environ 0,6 V. Ceci justifierait qu'il n'y ait pas de perte des concentrations de Mn dissous malgré l'ajout de carbonate.

