

This article was downloaded by:

On: 18 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



International Journal of Environmental Analytical Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713640455>

Manganese Dans L'Eau D'Alimentation de la Ville de Beaucaire: Origines et Solutions

Y. Claire^a; B. Dumousseau^a; P. Jaudon^a; J. C. Landry^a; C. Massiani^a; J. Rey^a; E. Vacelet^a

^a Universite de Provence, Laboratoire de Chimie Generale 3, Marseille Cedex, France

To cite this Article Claire, Y. , Dumousseau, B. , Jaudon, P. , Landry, J. C. , Massiani, C. , Rey, J. and Vacelet, E.(1986) 'Manganese Dans L'Eau D'Alimentation de la Ville de Beaucaire: Origines et Solutions', International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 24: 1, 37 – 54

To link to this Article: DOI: 10.1080/03067318608076458

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03067318608076458>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Manganese Dans L'Eau D'Alimentation de la Ville de Beaucaire: Origines et Solutions

Y. CLAIRE, B. DUMOUSSEAU, P. JAUDON, J. C. LANDRY,
C. MASSIANI, J. REY, E. VACELET

*Université de Provence, Laboratoire de Chimie Générale 3, Place Victor
Hugo 13331 Marseille Cedex 3, France*

(Received December 18, 1984; in final form August 13, 1985)

Changes in domestic water supply appearance and quality linked with increasing manganese amount and iron at a lesser degree, having been found by the inhabitants of Beaucaire (Rhône Valley), a study was made by chemists, hydrogeologists and biologists to detect the origin. The problem is not specific to this town and can frequently be found in the Saône and Rhône valleys. The results show that we have to deal with an aquifer with semi-captive groundwater whose supply is double: the Rhône and calcareous mountain masses. The low-oxygen waters are enriched, by dissolution from gravel, with manganese and iron which are preferentially fixed on porous and cracked surface elements. The conditions for manganese liberation are connected with the presence of organic matters, bacteria (capable to reduce the manganic compounds) and anaerobiosis. The supply does not seem to be the only cause in the low-oxygen contents; the action of heterotrophic microorganism using organic matter and consuming oxygen, at the groundwater periphery, must be taken into account. Thus the central part of the groundwater system is a reducing environment which allows the modification of the bacterial metabolism towards a ferric and manganic compounds reduction process. The result is the transformation of insoluble manganic and ferric compounds into manganous and ferrous compounds which are liberated into the groundwater.

KEY WORDS: Groundwater, Mn, Fe, bacteria, reducing environment, bacterial metabolism.

INTRODUCTION

La présence de manganèse et de fer dans les eaux potables est un phénomène général dans toute la vallée du Rhône et de la Saône.¹⁻³

L'origine et les mécanismes de dissolution ou de précipitation du manganèse sont étudiés dans la zone de captage de la ville de Beaucaire (Gard, France) afin de proposer parmi les traitements de démanganisation existants, la solution la mieux adaptée.

SITUATION

La nappe phréatique (figure 1) est limitée au Sud par la plaine de Beaucaire-Arles, à l'ouest par le rebord oriental de la Costière du Gard (plateau caillouteux), au nord par la nappe affluente de Graveson-Maillane (en provenance de la Durance). Au milieu de ce secteur, ainsi délimité, s'écoule le Rhône qui reçoit un affluent, le Gard. A partir de ce confluent, le fleuve est divisé en deux branches, à la suite de l'aménagement du barrage de Vallabrègues. Il en résulte que les débits du Rhône au niveau de sa branche court-circuitée en 1970 (partie du fleuve adjacente à la nappe alluviale de Beaucaire) ont été perturbés.

Le substratum du remplissage alluvial est constitué soit par des calcaires de l'Hautèrivien, soit par des marnes du Plaisancien. Le remplissage alluvial est constitué par des alluvions déposées pendant le Quaternaire récent (cailloutis couronné de limons superficiels).

METHODES

Points de prélèvement

- les puits (P1, P2, P3) de captage des eaux d'alimentation de la ville,
- les piézomètres de contrôle des niveaux pour l'agriculture, situés sur la nappe,
- des forages ont complété ce réseau préexistant (Ps1, Ps2, Ps3, figure 1).

L'ensemble a permis d'effectuer une étude hydrogéologique, chimique et bactériologique de l'eau et des sédiments.

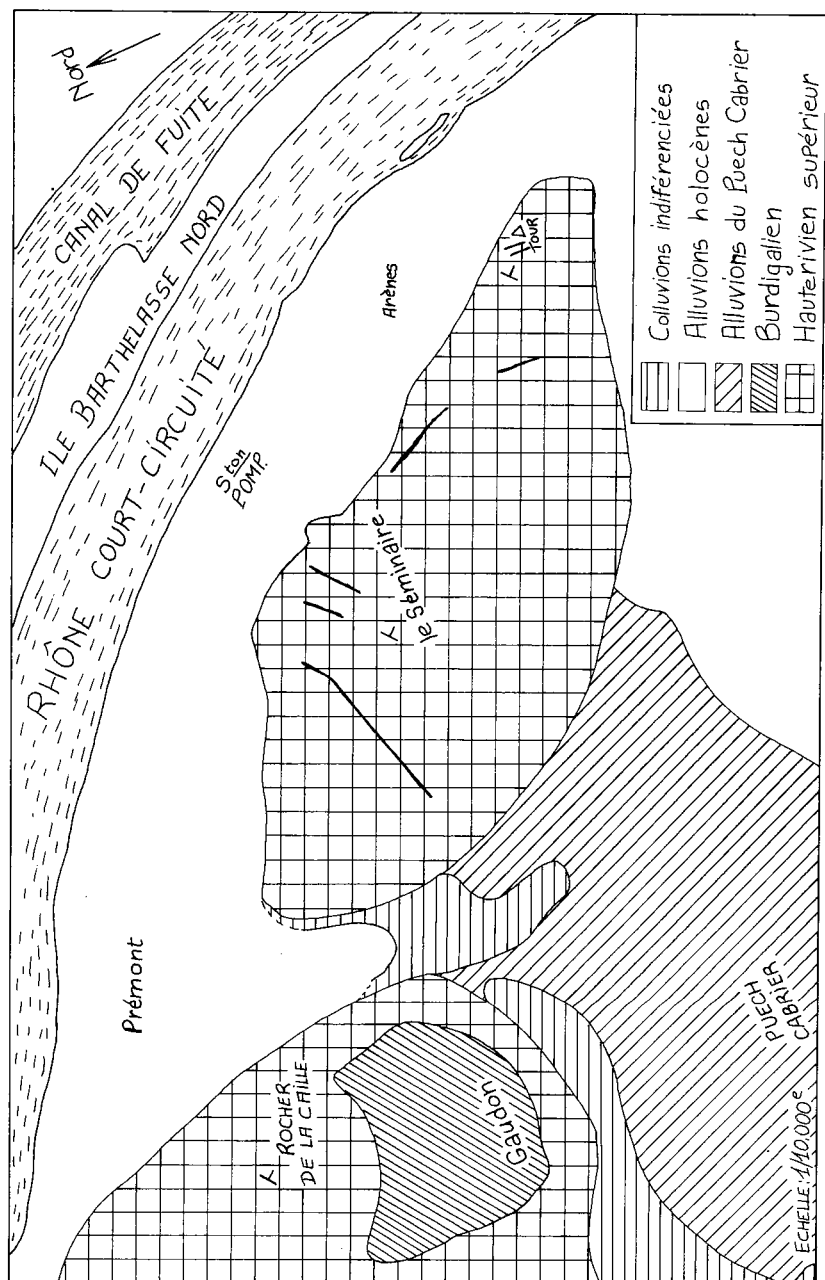


FIGURE 1 Carte géologique du secteur de la nappe alluviale.

Hydrogéologie

Pour connaître le mode d'alimentation de la nappe alluviale, nous avons effectué des relevés piézométriques hebdomadaires, pendant un an, avec une sonde lumineuse (Ott, KLT 100).

La méthode utilisée pour le dessin des courbes isopièzes est celle de triangulation et des segments proportionnels.

Prélèvements, traitement des échantillons

Eau Afin de déterminer les interactions Rhône-nappe, des prélèvements ont été effectués dans le bras mort du Rhône et dans la nappe (piézomètres puits).

L'eau destinée à l'analyse subit alors des traitements différents suivant l'élément que l'on cherche à doser:

- filtration sur filtre 0,45 μm type millipore pour N-NO_3 et P-PO_4 , suivi d'une acidification à pH 2, pour Fe et Mn.
- carbone: eau filtrée sur un filtre en fibre de verre de 0,22 μm de type Whatman.
- microbiologie: lesensemencements ont été faits immédiatement après les prélèvements.

On a recherché la microflore hétérotrophe totale et les oxydants du manganèse dans l'eau des puits.

Sédiments Les sédiments sont prélevés dans les carottes du Ps3.

Les différentes fractions granulométriques ont été séparées pour l'analyse chimique. Seules les fractions recueillies sur tamis no. 31 et numéros inférieurs (Normes AFNOR) ont été analysées.

Des carottages de 2 ml ont été faits à l'intérieur des carottes du forage pour les ensemencements bactériens et l'expérimentation sur la solubilisation du manganèse, aux mêmes profondeurs que pour les analyses chimiques. Pour l'observation des éléments du cailloutis (portion de cailloutis entre 25 et 28 m, choisie à partir des résultats de l'analyse chimique), ceux des refus des tamis no. 31 à 44 ont été retenus, puis ils ont été triés sous le stéréomicroscope.

Analyses

Chimie Conductivité, pH, température et oxygène dissous ont été mesurés sur le terrain à l'aide de sondes spécifiques.

- Chlorures, alcalinité et dureté sont déterminés par volumétrie et complexométrie.
- Les teneurs en carbone organique et minéral des matières en suspension sont déterminées par analyse quantitative de CO_2 issue de la combustion des matières en suspension et du filtre les retenant.
- Nitrates et orthophosphates par spectrophotométrie respectivement à 537 et 660 nm (Autoanalyseur II TECHNICON).
- Pour les sédiments, l'analyse se fait après extraction suivant la méthode décrite par Agemian et Chau⁴ et modifiée par Boust et Gueguenat.⁵

Géologie Observation au microscope électronique à balayage faite sur les meilleurs éléments (sélectionnés au stéréomicroscope).

Expérimentation sur les conditions de solubilisation du manganèse

Différentes conditions d'expériences ont été adoptées:

- Aérobiose (milieu aérobie agité) et anaérobiose (milieu réducteur non agité en présence de pyrogallol).
- Présence de matière organique en forte concentration (eau de puits enrichie en peptone) ou à la concentration naturelle (l'eau des puits non enrichie sert de base à la culture).
- Présence ou absence de bactéries (la carotte de sédiment est stérilisée avant ensemencement et n'apporte que le manganèse lié au sédiment).

Les ensemencements (2 ml de carotte) ont servi à ensemercer les cultures en bactéries provenant de la nappe elle-même, et à apporter le manganèse sous la forme présente dans les sédiments de la nappe.

Dans ces différentes cultures, on a suivi le nombre de bactéries et l'apparition du manganèse et du fer, ce qui a permis d'établir la cinétique de la solubilisation dans ces différentes conditions.

Milieux de culture employés

- Manganoxydants: peptone: 1 g; PO_4HK_2 : 0,25 g; MgSO_4 : 0,12 g; NaCl : 0,12 g; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$: 0,0025 g; Cl_2Mn , $4\text{H}_2\text{O}$: 0,025 g; extrait de levure: 0,05 g/l d'eau de puits.

- Réduction du manganèse aérobie: peptone: 5 g; MnPO_4 : 0,05 g/l d'eau de puits + 2 ml de sédiment. Milieu agité.
- Réduction du manganèse anaérobie: peptone: 5 g; dextrose: 5 g; cystéine: 0,5 g/l d'eau de puits + 2 ml de sédiment. Milieu désaéré, incubé sous atmosphère d'azote en présence de 25 ml d'une solution de pyrogallol (10 g.l^{-1} dans NaOH 2,5 N) pour 250 ml de culture.

RESULTATS

Hydrogéologie

La carte de basses eaux (figure 2) construite pour une période d'étiage du Rhône (débit moyen de $650 \text{ m}^3/\text{s}$) montre un écoulement général en provenance des massifs calcaires, au nord-ouest, le Rhône drainant la nappe. Au niveau des puits, et dans la partie sud-est (aval) de la nappe, l'alimentation se fait aussi par le Rhône. Ce modèle d'alimentation a déjà été défini pour la nappe adjacente en amont.⁶

La carte de hautes eaux (figure 3) met en évidence une alimentation à partir du Rhône sur tout le front de la nappe, les massifs calcaires drainant la nappe.

Le battement du toit de la nappe au niveau de la zone de captage est proche de 4 m. La part de la contribution des eaux météorologiques *in situ* reste minime et n'intervient que sporadiquement. L'eau circule dans toute l'épaisseur du cailloutis, mais la charge hydraulique varie essentiellement en fonction des apports du Rhône.

L'alimentation de la nappe alluviale est donc mixte (Rhône, massifs calcaires); d'autre part, la période d'étiage est augmentée artificiellement du fait des périodes de fermeture des vannes du barrage de Vallabrègues, comme l'avait déjà signalé J. L. Arnaud.⁷

Chimie des eaux

Les valeurs moyennes des paramètres qui ont été suivis dans les eaux du Rhône et de la nappe (février 1982 à juin 1983) sont données dans le tableau I.

Les teneurs en Fe et Mn dissous ont été obtenues pour les mêmes périodes tableau II.

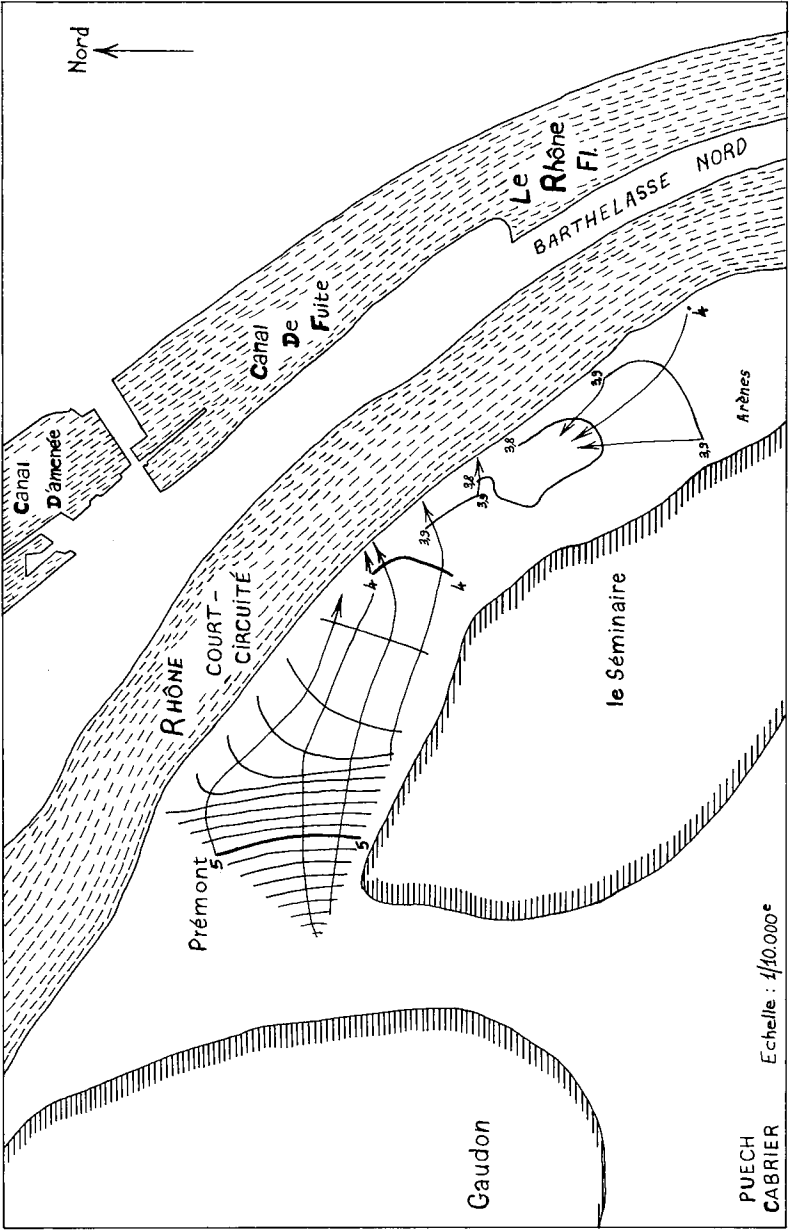


FIGURE 2 Carte des basses eaux.

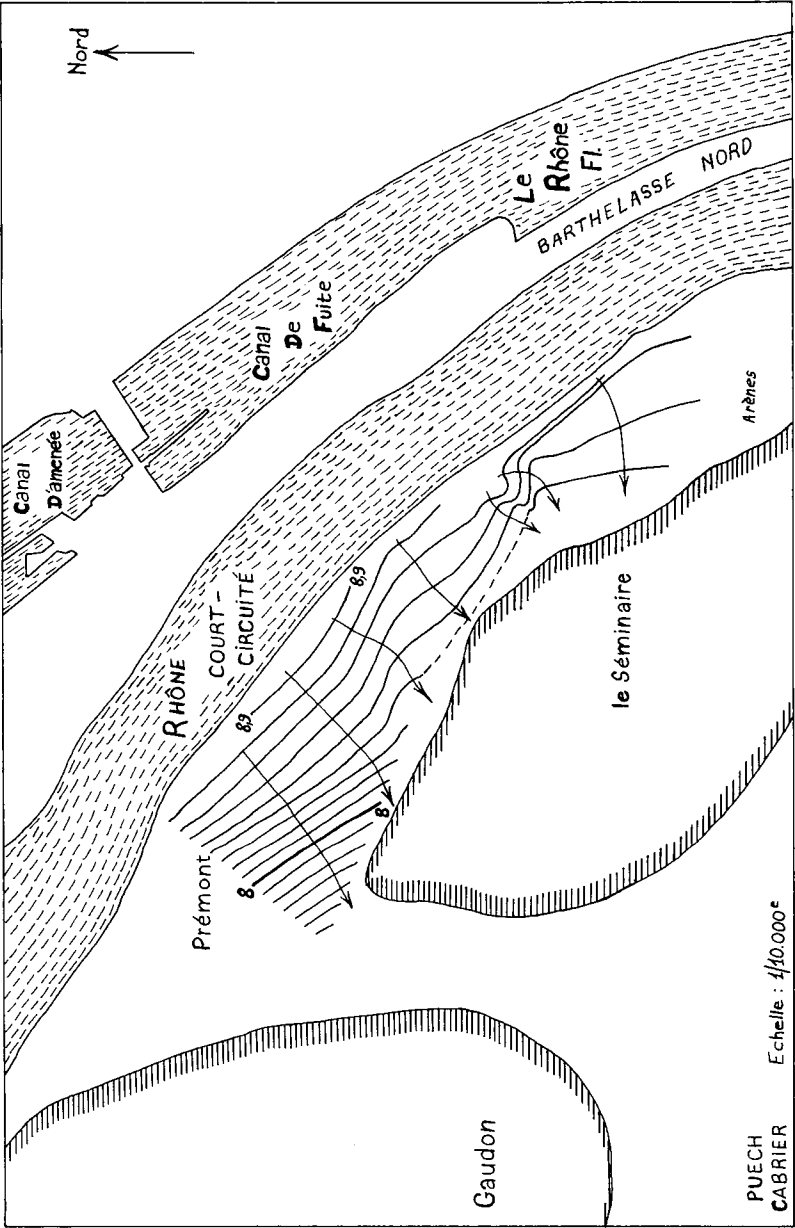


FIGURE 3 Carte des hautes eaux.

TABLEAU I
pH, conductivité, concentration en oxygène dissous dans le Rhône et les différents puits: moyennes annuelles et saisonnières
(coef. de sécurité 0,95)

| | pH | | Conductivité (μS) | | Oxygène dissous ^a (ppm) | |
|--------------------|-------------------------|-----------------|--------------------------|------------------------|------------------------------------|---------------|
| | annuel | été | hiver | annuel | été | hiver |
| Rhône ^b | 7,8 \pm 0,4 n = 11 | | | 375 \pm 70 n = 11 | 7,6 \pm 1,2 n = 11 | |
| P1 | 7,48 \pm 0,76 | 7,64 \pm 1,62 | 7,38 \pm 0,92 | 324 \pm 19 | P499 1,7 \pm 2,3 | 1,7 \pm 3,4 |
| P2 | 7,40 \pm 0,44 | 7,42 \pm 0,52 | 7,44 \pm 0,54 | 340 \pm 16 | P500 1,2 \pm 1,0 | 1,0 \pm 0,7 |
| P3 | 7,43 \pm 0,38 | 7,47 \pm 1,78 | 7,37 \pm 0,56 | 337 \pm 16 | P501 1,2 \pm 1,0 | 0,9 \pm 0,4 |
| | n = 36 | n = 15 | n = 21 | n = 31 | n = 16 | n = 7 |

^aL'oxygène dissous est mesuré dans les piézomètres situés dans les champs de captage.

^bValeurs données pour 1981 par le Ministère de l'Environnement.

TABLEAU II

Fer et manganèse des eaux du Rhône et des différents puits: moyennes annuelles et saisonnières (coef. de sécurité 0,95)

| | Fer (ppm) | | | Mn (ppm) | | |
|--------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Rhône ^a | 0,53 ± 1,36 <i>n</i> = 11 | | | 0,075 ± 0,16 <i>n</i> = 11 | | |
| P1 | 0,040 ± 0,08 | 0,05 ± 0,12 | 0,04 ± 0,05 | 0,29 ± 0,44 | 0,35 ± 0,48 | 0,24 ± 0,34 |
| P2 | 0,09 ± 0,15 | 0,09 ± 0,08 | 0,09 ± 0,16 | 1,05 ± 0,90 | 1,24 ± 1,06 | 0,98 ± 0,68 |
| P3 | 0,21 ± 0,28 <i>n</i> = 19 | 0,15 ± 0,12 <i>n</i> = 7 | 0,24 ± 0,30 <i>n</i> = 12 | 1,29 ± 1,46 <i>n</i> = 48 | 1,46 ± 1,68 <i>n</i> = 18 | 1,20 ± 1,24 <i>n</i> = 30 |

^aValeurs données pour 1981 par le ministère de l'Environnement.

La teneur en manganèse des matières en suspension contenues dans les échantillons d'eau de la nappe a été mesurée. Les valeurs obtenues varient de $2 \cdot 10^{-4}$ à $12 \cdot 10^{-4} \text{ mg l}^{-1}$. On peut dire qu'il n'y a pratiquement pas de fer et de manganèse adsorbés sur les particules de taille supérieure à $0,22 \mu\text{m}$.

Des essais de dosage de différentes formes de carbones ont donné les valeurs suivantes:

TABLEAU III

Différentes formes de carbone dans les eaux du Rhône et du Puits no. 1

| | Carbone minéral dissous mg l^{-1} | Carbone total dissous mg l^{-1} | Carbone organique dissous mg l^{-1} | Carbone total en suspension mg l^{-1} |
|-------|---|---|---|--|
| Rhône | 30,0 | 44,0 | 14,0 | 5 |
| PI | 25 | 30,5 | 5,5 | 0,2 à 0,5 |

Les caractéristiques de la nappe et du Rhône ont été complétées par la mesure d'autres paramètres: dureté (valeurs comprises entre 2,8 et 4 meq dans la nappe et 1,94 meq dans le Rhône), alcalinité (2 à 3 meq dans la nappe et 2,65 meq dans le Rhône), chlorure (0,4 à 0,7 meq dans la nappe, 0,54 meq dans le Rhône), sulfates (de 0,05 à 1,60 meq, 0,52 meq dans le Rhône).

L'ensemble des valeurs obtenues pour les éléments majeurs dénote une stabilité de l'aquifère.

Les faibles valeurs du titre alcalimétrique complet et de la conductivité montrent une forte influence du Rhône sur l'alimentation de la nappe au niveau des puits, ce qui confirme les résultats de l'étude hydrogéologique.

On peut définir une corrélation entre les crues du Rhône et les plus fortes teneurs en oxygène dissous trouvées dans la nappe. Dans la nappe, en période de basses eaux, de juin à septembre, nous trouvons les plus faibles valeurs, les valeurs maximales trouvées pendant le reste de l'année sont toujours inférieures aux 5 mg l^{-1} que l'on devrait trouver dans une eau souterraine. On se trouve donc en présence d'un milieu déficitaire en oxygène.

A la lecture du tableau III, on constate une diminution importante de la teneur en matière organique quand on passe de l'eau du Rhône à la nappe. L'oxydation, à la périphérie de la nappe, des matières organiques expliquerait à la fois leur diminution et le déficit en oxygène dans l'aquifère.

Du point de vue fer et manganèse, les valeurs observées dans la nappe sont élevées pour le manganèse (supérieures aux normes françaises de potabilité). La comparaison avec les teneurs dans le Rhône (tableau II) permet de négliger l'apport éventuel de manganèse par le fleuve. Nous n'avons pas observé de corrélation directe entre les débits du Rhône et l'évolution des teneurs en manganèse dans la nappe. De plus, P. Benes et E. Steines,⁸ J. J. Delphino et F. G. Lee,⁹ R. S. Ingols et R. D. Wilfroy,¹⁰ et J. P. Nembrini et Coll.¹¹ signalent que les métaux ne migrent pas dans les sédiments et sont absorbés dans les premiers décimètres du lit du fleuve ou des sédiments lacustres. Le manganèse aurait donc son origine dans l'aquifère, hypothèse qui va être examinée dans le paragraphe suivant (sédiments du forage).

Etude des sédiments du forage profond

Chimie Les concentrations en manganèse les plus élevées se retrouvent dans les fractions fines de taille inférieure à 0,2 mm; cependant, les fractions de taille supérieure à 0,1 mm sont prépondérantes et contiennent les plus grandes réserves de manganèse (tableau IV), réserves qui se situent entre 16 et 30 m et aux environs de 38 m (tableau V). Les valeurs données dans le tableau IV sont calculées à partir de la concentration en manganèse de la fraction considérée et du poids respectif (%) de cette dernière au niveau étudié.

TABLEAU IV
Répartition du manganèse dans les différentes fractions de sédiments du forage Ps3, à différentes profondeurs
($\mu\text{g/g}$ de sédiments secs)

| Profondeur du prélèvement | | | | | | | | | | | |
|------------------------------|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------------------|
| Fraction (mm) | | -11,50 | -15,00 | -16,50 | -22,00 | -24,50 | -30,00 | -31,50 | -34,50 | -38,00 | -40,20 à -41,70 |
| <0,063 | 0,16 | 0,13 | 0,004 | 0,138 | 0,047 | 1,41 | 0,45 | 0,57 | 0,29 | 0,11 | |
| 0,063 < 0,1 | 0,62 | 0,106 | 0,089 | 0,57 | 0,123 | 0,58 | 0,15 | 0,004 | 0,15 | — | |
| 0,1 < 0,2 | 0,62 | 0,158 | 0,49 | 0,45 | 0,26 | 1,23 | 0,62 | 0,73 | 0,42 | — | |
| 0,2 < 0,35 | 0,46 | 0,47 | 4,85 | 0,89 | 0,96 | — | — | — | 0,30 | 0,51 | |
| 0 0,35 < 1,750 | 0,30 | — | — | — | 1,6 | — | — | — | 1,61 | 1,27 | |

TABLEAU V
Estimation des teneurs en Mn pondérée selon le % des différentes fractions de sédiments aux différentes profondeurs
($\mu\text{g/g}$ de sédiments secs)

| Profondeur du prélèvement | -11,50 | -15,00 | -16,50 | -22,00 | -24,50 | -30,00 | -31,50 | -34,50 | -38,00 | -40,20 à -41,70 |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------------------|
| Teneurs en Mn | 2,16 | 0,86 | 5,43 | 2,05 | 2,99 | 3,22 | 1,22 | 1,30 | 2,77 | 1,89 |

C'est dans la première zone que se trouvent les crépines des puits. Ces résultats laissent penser que la présence du manganèse dans l'eau est due à sa présence sur les sédiments.

Sédimentologie L'observation microscopique donne des indications sur la morphologie et l'origine du dépôt de manganèse.

Les éléments de nature pétrographique très variée présentent des morphologies de surface différentes, en raison de la nature et de l'histoire de chacun d'eux.

Sur les éléments de taille 1 mm à 20 mm, le manganèse se fixe indépendamment de la nature pétrographique de ceux-ci (ce qui implique que le cailloutis était en place lors de la précipitation du manganèse), et préférentiellement sur des éléments de surfaces inégales. De plus, quand l'élément présente une forte porosité (calcaire) ou des microfissures, le manganèse peut pénétrer à l'intérieur de celui-ci.

Le manganèse, se présente le plus souvent sous forme de microconcrétions noires qui évitent généralement les parties saillantes et les zones lisses. Sur les éléments calcaires, il forme parfois des dendrites. Les microconcrétions (d'une taille moyenne de 10 microns) sont souvent groupées en amas.

Ces microconcrétions apparaissent le plus souvent mal cristallisées ou constituées de feuillets à bords plus ou moins réguliers qui s'empilent ou s'enchevêtrent. Outre le manganèse prédominant, elles comportent du calcium (Ca), du Baryum (Ba) et Potassium (K). Le Silicium (Si) ne semble pas lié au manganèse. Le manganèse doit donc cristalliser sous forme d'oxyde avec probablement au moins deux espèces minérales associées.

Analyse microbiologique

Les dénombrements de microflore hétérotrophe dans l'eau des puits ont montré que la densité bactérienne est généralement faible ($10^2 \cdot \text{ml}^{-1}$) mais peut atteindre $10^3 \cdot \text{ml}^{-1}$, ce qui est une valeur relativement élevée, pouvant s'expliquer par des teneurs en carbone organique dissous importantes ($5,5 \text{ mg l}^{-1}$).

La recherche des germes manganoxydants s'est avérée négative, ce qui montre que l'oxydation du manganèse ne se fait pas avant la station de chloration. Les résultats de l'expérimentation sur les

TABLE VI

Quantités maximum de manganèse ($\mu\text{g ml}^{-1}$) libérées dans différentes conditions de culture à partir de sédiments de l'aquifère

| Profondeur sondage | Conditions de culture | | | | | | | |
|-----------------------|--|----------------|---------------|----------------|---|----------------|---------------|----------------|
| | ANAÉROBIOSE | | | | AÉROBIOSE | | | |
| | enrichissement en matière organique + (10 g l ⁻¹) | | — (eau puits) | | enrichissement en matière organique + (5 g l ⁻¹) | | — (eau puits) | |
| | présence + | bactéries — | présence + | bactéries — | présence + | bactéries — | présence + | bactéries — |
| 11,5 | 29,930 | 0,320 | 0,061 | 0,147 | 3,080 | 0,247 | 0,054 | 0,068 |
| 15 | 3,660 | 0,450 | 0,260 | 0,173 | 0,042 | 0,040 | 0,013 | 0,035 |
| 22 | 8,400 | 0,750 | 0,089 | 0,112 | 0,870 | 0,089 | 0,013 | 0,047 |
| 31 | 10,240 | 2,430 | 0,098 | 0,058 | 4,800 | 0,640 | 0,002 | 0,003 |
| 40 | 3,460 | 1,620 | 1,300 | 0,650 | 0,048 | 0,166 | 0,231 | 0,132 |

conditions de l'enrichissement de l'eau des puits en manganèse sont portés dans le tableau VI qui donne les quantités maximum de manganèse libérées dans le milieu de culture à partir de 2 ml de sédiment provenant de l'aquifère.

Ces quantités sont obtenues après 3 ou 4 jours d'incubation selon les conditions expérimentales.

Les comparaisons des moyennes obtenues dans les différentes conditions employées ont donné les résultats portés dans le tableau VII.

Les différences observées sont significatives au seuil minimum de 90%. Les quantités de manganèse libéré sont donc significativement

TABLEAU VII

Comparaison des concentrations ($\mu\text{g/ml}^{-1}$) moyennes de manganèse dissous obtenues dans différentes conditions expérimentales

| Conditions expérimentales | différence de moyenne | <i>t</i> | <i>t</i> _{0,05} = 2,02 | <i>t</i> _{0,10} = 1,68 |
|--|--------------------------|----------|------------------------------------|------------------------------------|
| eau de puits enrichie— non enrichie | 3,38 | 2,16 | > | > |
| présence bactéries— absence | 2,92 | 1,83 | < | > |
| abaérobiose—aérobiose | 2,68 | 1,68 | < | = |

augmentées en présence de matières organiques, en présence de bactéries et en anaérobiose. Ces résultats montrent d'autre part que l'action des bactéries est indissociable de celle des matières organiques. En effet, si on compare les quantités libérées dans un milieu non enrichi en matières organiques, (eau des puits) en présence et en absence de bactéries, la différence observée n'est pas significative ($d=0,0696$, $t=0,20 < t_{0,80}$). Dans le cas de l'enrichissement en matière organique, la différence devient hautement significative ($d=5,77$, $t=19,39 > t_{0,001}$); l'effet réducteur intrinsèque de la matière organique se superpose alors à la réduction bactérienne.

Le rôle respectif de la matière organique et du peuplement bactérien dans la libération anaérobie du manganèse est mis en évidence grâce à l'étude cinétique du processus de libération (figures 4 et 5).

La figure 4 montre que l'augmentation du taux de manganèse sous forme dissoute dans une culture (dont l'inoculum provient de l'aquifère) est liée aux différentes phases de la croissance bac-

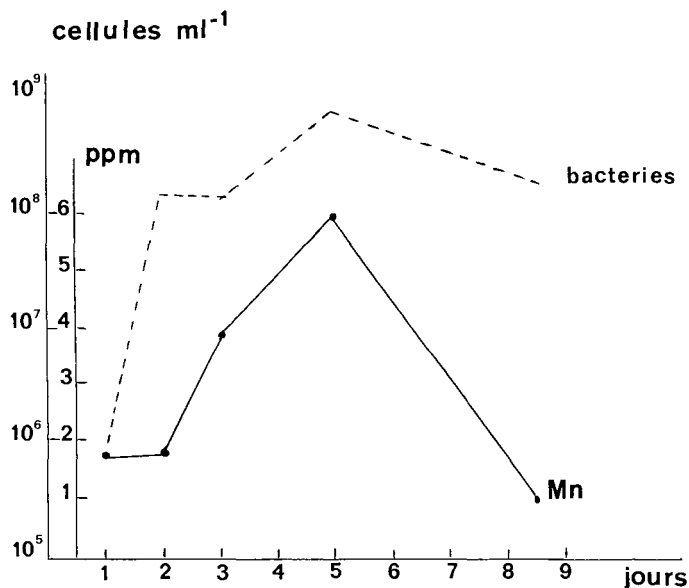


FIGURE 4 Quantités de manganèse mis en solution au cours d'une croissance bactérienne, en présence des sédiments de l'aquifère, et en anaérobiose.

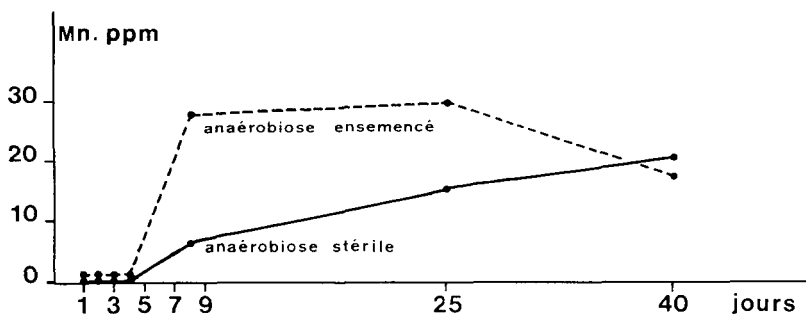


FIGURE 5 Quantités de manganèse mis en solution en présence de bactérie (----) et en absence de bactérie (—) en anaérobiose.

térienne: augmentation faible de la concentration en manganèse pendant la phase exponentielle, forte augmentation pendant le ralentissement (le maximum de la concentration en manganèse dissous correspond au maximum du nombre de cellules) et enfin précipitation du manganèse pendant la phase de sénescence de la culture.

La figure 5 montre qu'en présence de la même concentration en matière organique (milieu d'incubation anaérobie dans les deux cas), au bout de 7 jours la quantité de manganèse libéré à partir du sédiment de l'aquifère est de $6 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ dans des conditions stériles et de $28 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ en présence de bactéries de l'aquifère. Les quantités s'équilibrent au bout de 40 jours, la manganèse précipitant de nouveau dans la culture sénescante, le processus de libération chimique se poursuivant en milieu réducteur stérile. L'allure des deux courbes montre que des processus de nature différente sont intervenus.

L'influence des conditions réductrices sur la solubilisation du manganèse dans les milieux naturels est bien connue,¹²⁻¹⁴ la réduction du Mn(IV)^+ se produisant à partir de 220 mV à pH 7. Le rôle des matières organiques a également été étudié. Il est considéré comme direct;^{15,16} il peut aussi être indirect en induisant une croissance bactérienne. Les bactéries utilisent l'oxygène pour oxyder les matières organiques, ce qui crée un milieu réduit, donc favorable à la réduction du manganèse. Les bactéries ont alors un rôle direct en effectuant l'oxydation des matières organiques en utilisant le Mn(IV)^+ comme accepteur d'électrons.

Différents travaux montrant le rôle direct des bactéries ont été réunis par H. L. Ehrlich.¹⁷ Il a pu être contesté¹⁸ dans des conditions d'expérience, en particulier l'aérobiose, qui peuvent expliquer la divergence des conclusions, mais il est nettement démontré dans les expériences présentées ici.

Les résultats obtenus à partir des populations bactériennes mixtes et des formes de manganèse de l'aquifère, montrent que toutes les conditions sont réunies pour une solubilisation du manganèse.

CONCLUSION

L'ensemble des résultats concernant la nappe alluviale montre que nous avons affaire à un aquifère dont l'alimentation est mixte: Rhône-Massifs calcaires et que le Rhône n'est pas la source prépondérante de manganèse.

Le manganèse est d'origine endogène et déposé sur les sédiments, essentiellement sous forme d'oxydes. Les dépôts sont abondants dans la zone où sont implantées les crépines. Les conditions de libération de manganèse sont réunies dans cet aquifère.

La nappe phréatique est largement déficitaire en oxygène. L'alimentation ne semblant pas seule en cause, il faut donc faire appel à une action de la microflore hétérotrophe utilisatrice de matière organique et consommatrice d'oxygène agissant probablement à la périphérie de la nappe. La partie centrale de la nappe est donc un milieu réducteur qui fait glisser le métabolisme bactérien vers les processus de réduction des composés ferriques et manganiques. L'énergie nécessaire à cette réduction est assurée par l'utilisation de matière organique pouvant agir elle-même comme réducteur. Il en résulte la transformation de composés manganiques et ferriques insolubles et liés aux sédiments, en composés manganeux et ferreux qui sont alors libérés dans l'eau de la nappe phréatique.

Une solution élégante à ce problème consiste à oxygéner l'eau de la nappe^{19,20} ce qui bloquerait le processus de solubilisation des composés manganiques endogènes.

Des essais effectués confirment les hypothèses avancées et montrent que le procédé d'oxygénation *in situ* est bien adapté au problème posé. D'autre part, ce procédé est d'un faible coût de fonctionnement et, de surcroît, évite les résidus de traitement.

Bibliographie

1. J. P. Poggi, *Thèse* (Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, 1968).
2. G. Mallessard, *Thèse* (Faculté des Sciences D'Avignon, 1983).
3. A. Recoules, *Thèse* (Faculté des Sciences et Techniques de Franche-Comté, Besançon, 1984).
4. H. Agemian and A. S. Y. Chau, *The Analyst* **101**, 1207 (1976).
5. D. Boust and P. Gueguenat, *Note C.E.A.* N-2069 (1979).
6. X. Poul, *Bull. B.R.G.M.* 2ème série, Section III (1/2), 89 (1976).
7. J. L. Arnaud, *Thèse* (Université Scientifique et Médicale de Grenoble, 1972).
8. P. Benes and E. Steines, *Water Research* **9**, 741 (1975).
9. J. J. Delfino and F. G. Lee, *Environ. Sci. Technol.* **2**, 1094 (1968).
10. R. S. Ingols and R. D. Wilfroy, *J.A.W.W.A.* **282** (1963).
11. G. P. Nembrini, F. Rapin, J. L. Garcia and U. Forstner, *Environ. Technol. Let.* **3**, 545 (1982).
12. Y. Takai and T. Kamura, *Folia microbiol.* **11**, 304 (1966).
13. W. H. Jr. Patrick, *Nature* **220**, 5166, 476 (1968).
14. F. T. Turner and W. H. Jr. Patrick, *Trans 9th Intern. Congr. Soil Sc.* **4**, 53 (1968).
15. D. T. Zafícek and R. B. Pojasek, *Water Resour. Res.* **12**, 305 (1976).
16. A. T. Stone and J. J. Morgan, *Environ. Sci. Technol.* **18**, 617 (1984).
17. H. L. Ehrlich, *Geomicrobiology*, (Marcel Dekker Inc., New York, 1981), pp. 203–249.
18. R. S. Ingols and M. E. Engenum, *Trace inorganics in water* (Adv. Chem. Series 73; Amer. Chem. Soc. Robert F. Gould, 1968), pp. 143–148.
19. P. Descroix, *T.S.M. L'eau*, (1978).
20. B. Foliot, *Rev. Génie rural*, (1978).
21. P. W. Boochs and G. Barovic, *Water Resour. Res.* **17**, 49 (1981).
22. Ministère de l'Environnement, *Inventaire du degré de pollution des eaux superficielles* (Rivières et canaux—Résultats) vol. IV, (1981).