

Origine du manganèse de la nappe alluviale de Beaucaire (Gard, France)

Essai de démanganisation *in situ* (procédé Vyredox)

Origin of manganese in the water table of Beaucaire (Gard, France)

An attempt of demanganization *in situ* (Vyredox method)

B. DUMOUSSEAU¹, P. JAUDON¹, Cathy MASSIANI¹, Eveline VACELET², Y. CLAIRE¹

RÉSUMÉ

L'origine et le mécanisme de l'augmentation de la concentration en manganèse dans l'eau de la nappe phréatique de Beaucaire ont été recherchés afin d'orienter le choix d'un procédé de démanganisation adapté aux conditions du site.

L'aquifère est caractérisé par son déficit en oxygène et par la présence de dépôts d'oxyde de manganèse (Mn(IV)) sur les sédiments. Dans ces conditions la microflore utilise les oxydes de manganèse comme accepteur final d'électrons (démonstré dans les expériences *in vitro*) et le manganèse réduit passe alors en solution.

Lors des essais d'application du procédé Vyredox le potentiel d'oxydoréduction de la nappe augmente et la concentration en manganèse dissous diminue. Rien n'indique une précipitation du manganèse et donc un colmatage à la périphérie de la partie oxygénée de la nappe.

Mots clés : manganèse, spéciation, nappe alluviale, action bactérienne, démanganisation.

SUMMARY

The origin and the mechanism of the increase of the dissolved manganese concentrations have been investigated to choose a system of demanganization well fitted to the site conditions.

The aquifer characteristics are a depletion of the dissolved oxygen amount and deposits of manganese oxides (Mn(IV)) on the sediments. Under these conditions the microflora utilizes these manganese oxides as a final electron acceptor (as demonstrated by *in vitro* experiments) and the solubilization of manganese takes place.

1. Université de Provence, place Victor Hugo, 13001 Marseille, France.

2. C.O.M., Station Marine d'Endoume, 13007 Marseille, France.

The field application of the Vyredox system increases the redox potential of the groundwater and the manganese concentration decreases. Nothing indicates that manganese precipitation and consequently warping of the water table takes place at the periphery of the oxygenated part of the aquifer.

Key-words : *manganese, speciation, groundwater, bacteria, demanganization.*

INTRODUCTION

La présence de manganèse dans les eaux potables est un phénomène général dans la vallée du Rhône. Depuis 1970, l'eau d'alimentation de la ville de Beaucaire présente des concentrations en manganèse dissous en augmentation et supérieures aux normes admissibles (0,05 ppm). Nous avons choisi ce site pour étudier l'origine et le mécanisme de l'enrichissement en manganèse d'une nappe alluviale et avons participé aux essais d'un procédé de démanganisation qui paraissait bien adapté aux caractéristiques de cette nappe.

1 - LE SYSTÈME AQUIFÈRE

La nappe alluviale faisant l'objet de cette étude se situe au nord de la ville de Beaucaire. Elle se présente sous la forme d'une bande étroite (orientée NW - SE) bordée à l'est, sur toute sa longueur par un bras mort du Rhône créé par l'aménagement de la chute de Vallabrègues et à l'ouest par des calcaires hauteriviens (colline du Séminaire) (*fig. 1*).

Le substratum du remplissage alluvial (*fig. 2*) est constitué soit par des calcaires hauteriviens fracturés et localement karstifiés, soit par des marnes pliocènes imperméables (B. DUMOUSSEAU, 1986). Le réservoir est constitué d'alluvions grossières silico-calcaires présentant une grande hétérogénéité granulométrique. Elles se sont déposées dans une zone de surcreusement, où les puits communaux sont implantés. Ce cailloutis est couronné par des dépôts limoneux sablo-argileux subactuels peu perméables.

L'alimentation de la nappe a été déterminée par piézométrie (suivi de 2 ans) et analyses chimiques des eaux du Rhône et de la nappe. Les résultats montrent que son origine est double : le Rhône et les massifs calcaires. D'autre part, depuis la mise en place de l'aménagement de Vallabrègues, la partie du Rhône adjacente à la nappe étant court-circuitée (*fig. 1*), les périodes d'étiage sont artificiellement prolongées (fermetures du barrage). Les périodes d'alimentation de la nappe par le fleuve sont donc réduites, le Rhône drainant sa nappe la majeure partie du temps. Cependant l'importance des échanges Rhône-nappe montre que le colmatage à la périphérie de la nappe est peu important.

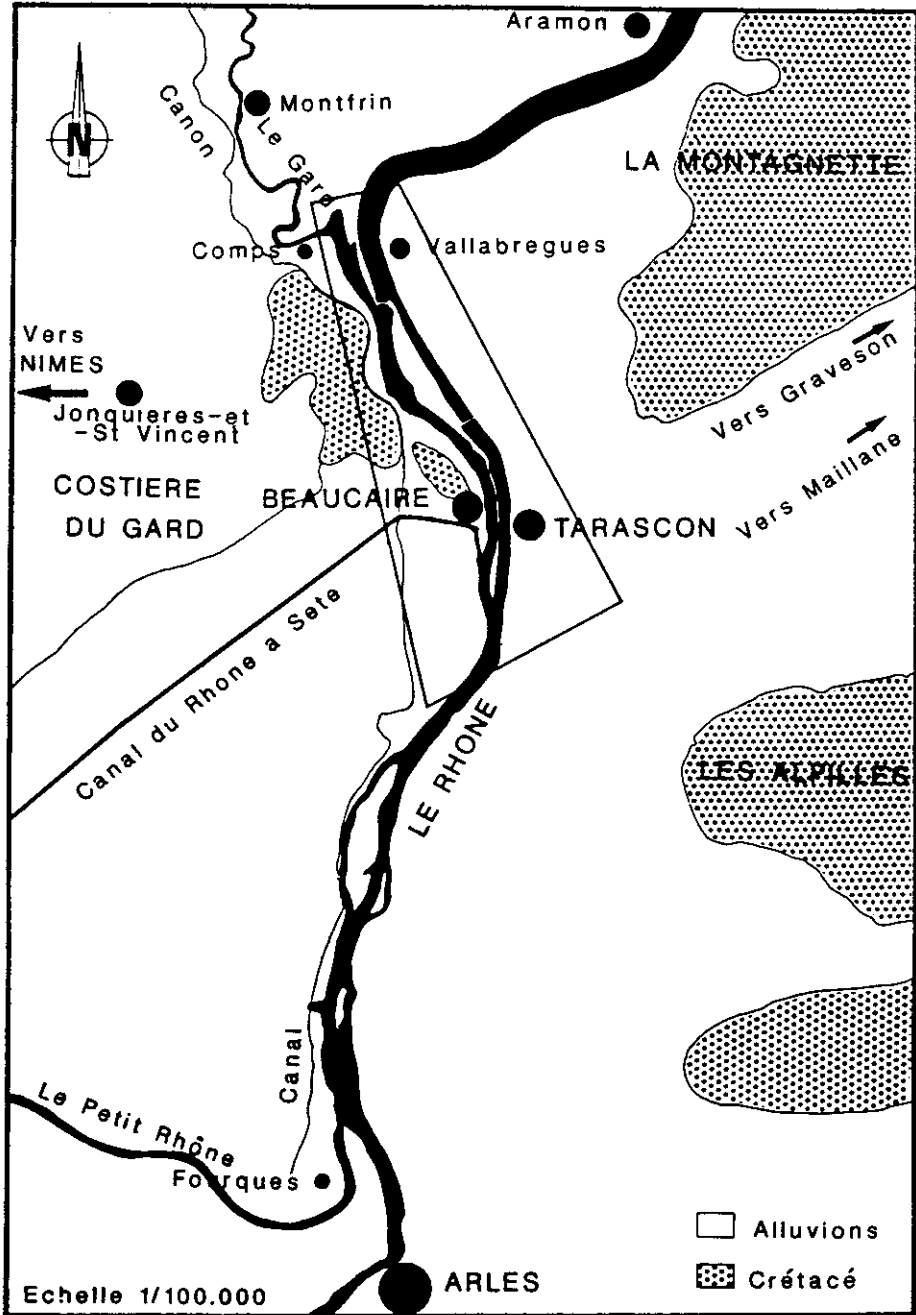
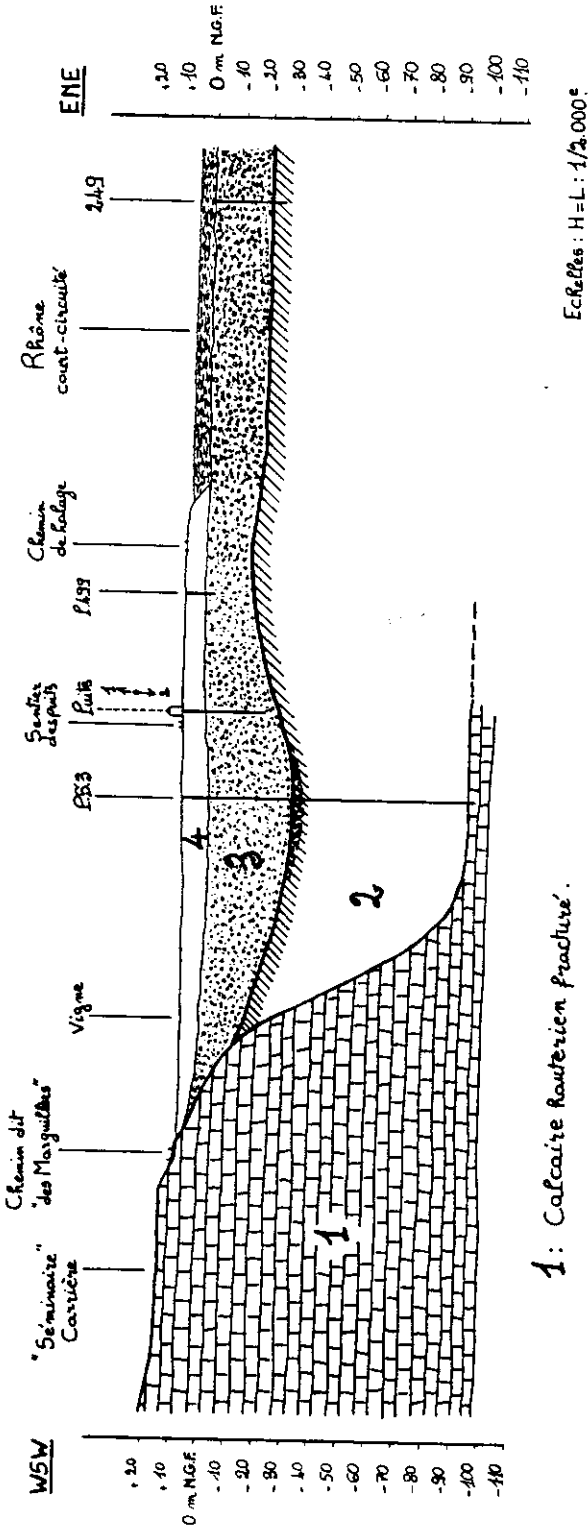


Figure 1 Cadre géologique large.
Broad geological frame.



- 1: Calcaire roussierien fracturé.
- 2: Marnes pliocènes imperméables.
- 3: Cailloutis (aquifère sensu stricto).
- 4: Limons de débordement sablo-argileux.

Figure 2 Coupe géologique établie perpendiculairement à la ligne des puits.
Geological cross section through the wells line.

Les limons superficiels épais qui recouvrent entièrement le cailloutis aquifère *stricto sensu* présentent une perméabilité médiocre (J.L. ARNAUD, 1972) et rendent la nappe presque captive. Au-dessus de la zone de captage, le toit du cailloutis n'est jamais dénoyé. L'eau circule dans toute l'épaisseur du cailloutis, la charge hydraulique variant essentiellement en fonction des apports du fleuve. Cet aquifère saturé ne présente pas de zone d'aération. D'autre part, la nappe est située dans une zone de surcreusement du substratum. Dans cette situation particulière, G. MALLESSARD (1983) observe que la vitesse de circulation est ralentie, ce qui entraîne un renouvellement moins important de l'eau de la nappe, favorisant ainsi le confinement du milieu.

2 - HYDROCHIMIE

De février 1982 à novembre 1983 nous avons mesuré sur le terrain le pH, la concentration en oxygène dissous, la conductivité des eaux du Rhône et de la nappe. Pour la détermination des teneurs en fer et manganèse, les échantillons d'eau sont filtrés ($< 0.45 \mu\text{m}$) et acidifiés ($\text{pH} < 2$) immédiatement après prélèvement, réfrigérés et analysés au laboratoire par spectrophotométrie d'absorption atomique (spectrophotomètre Perkin-Elmer équipé du four HGA 76 B).

L'eau de la nappe est prélevée par l'intermédiaire des trois puits de captage et dans les piézomètres (*fig. 3*). Dans le bras mort du Rhône les prélèvements sont effectués sur un axe perpendiculaire à la nappe.

Les moyennes annuelles du pH, de la conductivité et de l'oxygène dissous figurent dans le tableau 1. Ce tableau montre que des différences notables entre l'eau du Rhône et l'eau de la nappe n'apparaissent que pour l'oxygène dissous : on note une chute de la concentration lors du passage dans la nappe. D'autre part, dans le Rhône (bras mort), le pourcentage de saturation est de 96 % en hautes eaux et tombe à environ 70 % en basses eaux. Les causes de cette diminution ont été recherchées dans l'oxydation de la matière organique. La concentration du carbone organique dissous est de 14 ppm dans le Rhône et de 5,5 ppm dans le puits. Il est possible qu'une partie de la matière organique soit oxydée à la périphérie de la nappe et qu'un déficit chronique s'installe dans la nappe puisque cette dernière est semi-captive.

Les teneurs moyennes en manganèse sont portées dans le tableau 2. L'examen de ce tableau montre que dans l'eau de la nappe les concentrations en manganèse dépassent toutes les normes de potabilité ($0,05 \text{ mg l}^{-1}$) et que l'aquifère apparaît hétérogène : en effet, les teneurs en manganèse varient en fonction de la situation des piézomètres et des puits, ce qui s'explique par la structure lenticulaire de la nappe (B. DUMOUSSEAU, 1986). Enfin, les concentrations dans le Rhône sont inférieures à celles de la nappe. Ce dernier point permet d'avancer l'hypothèse que le Rhône n'est pas directement à l'origine de l'augmentation de la concentration en manganèse dans l'eau de la nappe.

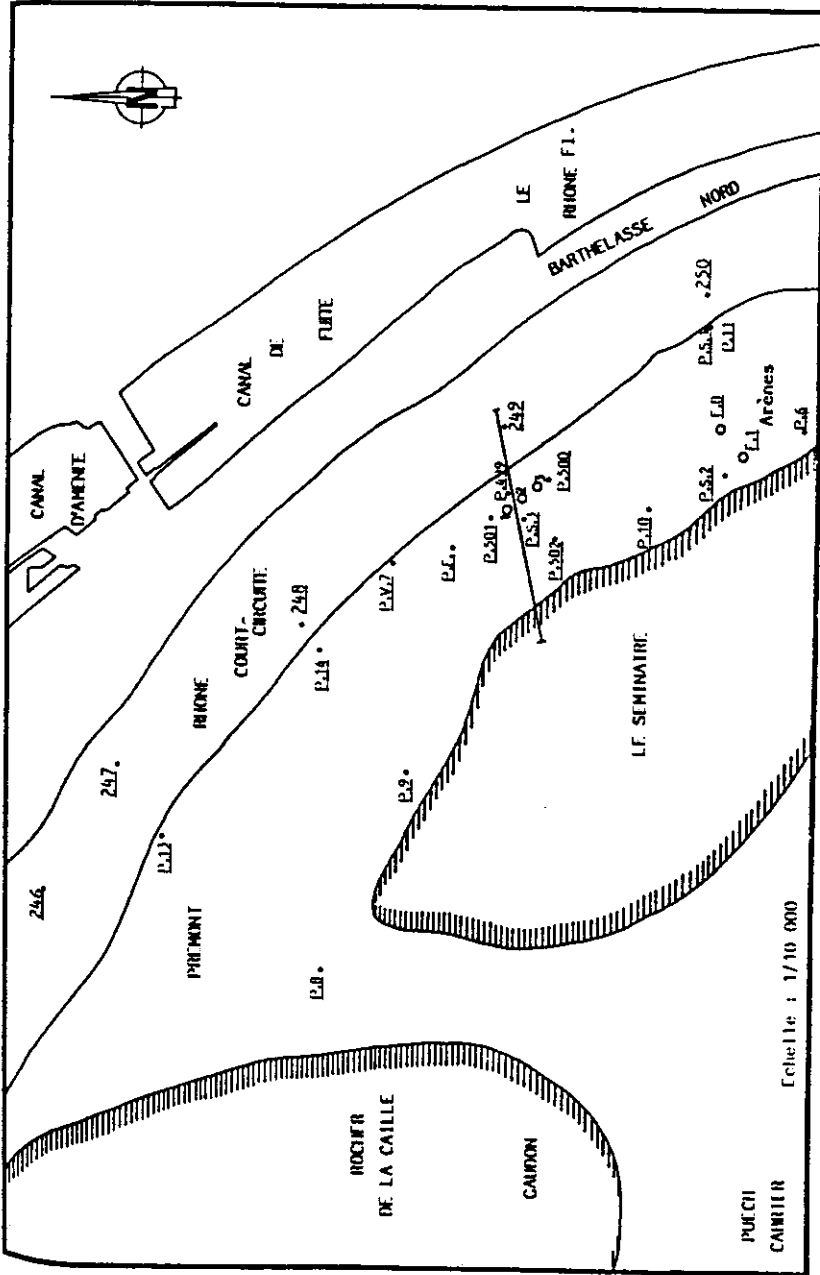


Figure 3 Situation des puits et des piézomètres dans l'aquifère du Rhône près de Beaucaire
Situation of wells and piezometers in the Rhône aquifer near Beaucaire.

De plus, le manganèse transporté par le fleuve est probablement retenu dans la zone aérobie du contact Rhône-sédiment, comme cela a pu être observé dans les sédiments de certains fleuves et dans les lacs. R.S. INGOLS et R.D. WIL-FROY (1963) ; J.J. DELPHINO et F.G. LEE (1968) ; P. BENES et E. STEINES (1975) ; J.P. NEMBRINI *et al.* (1982) signalent que les métaux ne migrent pas dans les sédiments et son adsorbés dans les premiers décimètres du lit d'un fleuve ou de sédiments lacustres. Cette hypothèse est confortée par la faible valeur des concentrations en manganèse observée dans le P499 situé en bordure du Rhône (*fig. 2*).

Tableau 1 pH, conductivité, concentration en oxygène dissous dans le Rhône et les différents puits.

Table 1 pH, conductivity and dissolved oxygen concentrations in the Rhône river and wells water.

	pH	Conductivité ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Oxygène dissous (ppm)
Rhône	$7,8 \pm 0,4$ n = 11	375 ± 70 n = 11	$7,6 \pm 1,2$ n = 11
Puits 1	$7,48 \pm 0,6$ n = 36	324 ± 19 n = 31	$3,06 \pm 1,78$ n = 7
Puits 2	$7,40 \pm 0,44$ n = 36	340 ± 16 n = 31	$2,37 \pm 1,66$ n = 7
Puits 3	$7,43 \pm 0,38$ n = 36	337 ± 16 n = 31	$2,45 \pm 2,26$ n = 7

Tableau 2 Valeurs moyennes de la concentration du manganèse dans l'eau du Rhône, des puits et des piézomètres (cf. de sécurité : 0,95).

Table 2 Means values of manganese concentrations in the Rhône river, wells and piezometers.

	Mn (ppm)		Mn (ppm)
Rhône (surface)	$0,075 \pm 0,16$ n = 11	P ₉ (- 11 m)	$0,5 \pm 0,44$ n = 7
Puits 1 (- 29,2 m)	$0,29 \pm 0,44$ n = 48	P ₄₉₉ (- 11 m)	$0,17 \pm 0,13$ n = 7
Puits 2 (- 29,2 m)	$1,09 \pm 0,9$ n = 48	P ₅₀₁ (- 11 m)	$0,57 \pm 0,82$ n = 7
Puits 3 (- 27 m)	$1,29 \pm 1,46$ n = 48		

n = nombre de prélèvements.

n = number of samples.

3 - ÉTUDE DES SÉDIMENTS

L'hypothèse d'un apport de manganèse par les eaux du fleuve n'ayant pu être retenue, nous avons recherché les possibilités d'une origine autogène de cet élément. Pour cela nous avons réalisé un sondage (PS3) de l'aquifère. Les échantillons de sédiments prélevés à différentes profondeurs de l'aquifère ont été étudiés du point de vue chimique, minéralogique et bactériologique.

3.1 Étude chimique

Nous avons déterminé les concentrations en « manganèse total » sur la fraction inférieure à 5 mm. Les concentrations des différentes formes chimiques du manganèse : échangeable, carbonate, oxyde, organique et résiduelle sont déterminées par extraction séquentielle et analyse par absorption atomique selon la technique décrite par A. BALIKUNGERI *et al.* (1985).

Le tableau 3 montre les variations de la concentration en manganèse total en fonction de la profondeur dans le sondage PS3. On note que les concentrations les plus élevées se trouvent dans la zone de pompage des puits (de - 26 m à - 29 m suivant les puits).

Tableau 3 Variations de la concentration (ppm) en manganèse total dans le sédiment (granulométrie < 5 mm) en fonction de la profondeur de l'aquifère.

Table 3 Total manganese concentration (ppm) in the sediment (granulometry < 5 mm) as a function of depth.

Profondeur	- 10 m	- 15 m	- 22 m	- 25 m	- 28 m	- 30 m
	- 15 m	- 22 m	- 25 m	- 28 m	- 30 m	- 32 m
Concentration (ppm)	150	118	185	283	281	182

Les résultats de l'étude de la spéciation du manganèse en fonction de la profondeur de la colonne de sédiment sont donnés dans le tableau 4. Excepté entre - 7 m et - 10 m (qui représente le toit de la nappe riche en carbonates), la forme prépondérante est la forme oxyde ; elle représente 50 à 60 % du manganèse total. Quand le milieu devient réducteur, le Mn(IV) déposé sous forme d'oxydes sur le sédiment peut être réduit en Mn(II) et ainsi être solubilisé, les formes prépondérantes en solution étant $Mn(H_2O)_6^{++}$, $Mn(H_2O)_5OH^+$, $Mn(H_2O)_5HCO_3^+$ (J.J. MORGAN, 1967). Les très faibles concentrations en oxygène dissous mesurées dans la nappe laissent supposer que c'est ce mécanisme qui est essentiellement mis en jeu au sein de l'aquifère.

D'autre part, c'est aussi dans la zone de pompage des puits (de - 26 m à - 29 m) que se trouve le plus fort pourcentage de manganèse échangeable (13 à 16 %) ce qui augmente les possibilités de solubilisation du manganèse à ce niveau.

Tableau 4 Pourcentage des différentes formes chimiques du manganèse dans le sédiment (granulométrie < 5 mm) en fonction de la profondeur.

Table 4 Percent of the different chemical types of manganese as a function of depth in the sediment (granulometry < 5 mm).

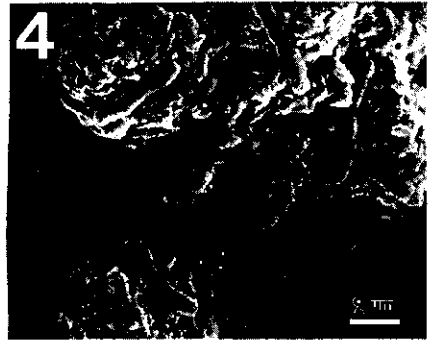
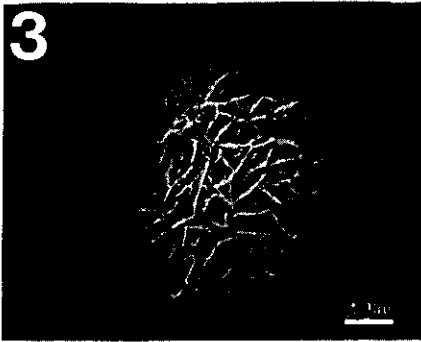
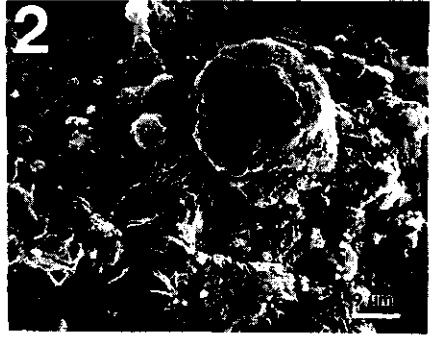
Profondeur	Forme %				
	échangeable	carbonate	oxyde	organique	résiduelle
- 7 m ; - 10 m	3,5	64	27	2	3,5
- 10 m ; - 22 m	6,5	1,5	65	2,5	24,5
- 22 m ; - 28 m	13	23	52	2,5	9,5
- 28 m ; - 32 m	14	1	61	4	20

Le manganèse paraît donc bien d'origine autogène ; déposé essentiellement sous forme d'oxydes, les possibilités de solubilisation évoluent en fonction des modifications des conditions physico-chimiques du milieu.

3.2 Minéralogie des oxydes de manganèse

Cette étude minéralogique a été réalisée à partir d'éléments issus du cailloutis de l'aquifère (sondage carotté P.S.3), et d'échantillons provenant des formations calcaires bordant la nappe alluviale (massif du Séminaire).

A la périphérie des éléments du cailloutis, de fins enduits discontinus d'oxydes de manganèse peuvent être présents (*planche 1, photo 1*), quelle que soit la nature pétrographique du substrat. Ceci implique que l'aquifère était déjà constitué (les sédiments étant déposés) lors de la formation des dépôts de manganèse. Les dépôts se présentent sous forme de concrétions mouchetant la surface des échantillons et sont généralement fixés sur les éléments dont la surface accuse des irrégularités : cavités, sillons, fissures. Ils sont absents sur les éléments habituellement lisses : quartz, quartzites et silex. Ces oxydes sont représentés par deux types prédominants : le manganate (birnessite) Z - désordonné, en microconcrétions massives sur substrat siliceux (*planche 1, photo 2*), et le manganate à 7 Å (birnessite) en plaquettes dans des dendrites de manganèse sur substrat calcaire. Les concrétions massives peuvent atteindre la taille de 30 µm. Elles sont communément groupées en amas et souvent associées à d'autres phases d'aspect lamelleux. Leur spectre d'émission X montre la présence des éléments suivants : Al (1,1 %), K (2,4 %), Ca (4,0 %), Ba (3,5 %) et Mn (89,0 %). Le type manganate à 10 Å (ou bien todorokite), en microconcrétions à faciès lamelleux (*planche 1, photo 3*), est moins fréquent et le plus souvent lié au manganate Z - désordonné. Les concrétions de ce type se rencontrent surtout dans les parties profondes des dépressions. Elles sont constituées de lamelles généralement fines, planes ou ondulées dont les dimensions varient entre 2 et 20 µm. Dans ces manganates, des éléments mineurs peuvent être présents : Al et Fe mais surtout K, Ca et Ba.



Des calcaires du massif adjacent à la nappe (Séminaire) contiennent des oxydes de manganèse (manganite, partiellement épigénisée en cryptomé-lane) disséminés dans leur masse. Des éléments calcaires du cailloutis peuvent provenir de ces formations. L'aire nourricière du manganèse n'est pas connue.

- Planche 1**
- Photo 1 : Fins dépôts d'oxydes de manganèse à la surface d'un gravier quartzeux.
- Photo 2 : Microconcrétions à faciès massif associées à un ensemble de lamelles ondulées (type manganate à 10 Å ou bien todorokite). Gravier quartzeux.
- Photo 3 : Microconcrétion à faciès lamelleux (type manganate à 10 Å ou bien todorokite). Gravier quartzeux.
- Photo 4 : Bactéries adhérant à des microconcrétions dont les surfaces paraissent corrodées.
- Photo 5 : Bactéries sur une microconcrétion en lamelles irrégulières fortement altérées.
- Photo 6 : Manganates résiduels avec bactéries encore en place.
- Plate 1**
- Micrograph 1 : Thin manganese oxydes deposits on the surface of a quartz gravel.*
- Micrograph 2 : Massive microconcretion associated with wavy lamellate microconcretion (10 Å manganate type or todorokite) on a quartz gravel.*
- Micrograph 3 : Lamellate microconcretion (10 Å manganate type or todorokite) on a quartz gravel.*
- Micrograph 4 : Bacteria adhering on a microconcretion which surface appears to be corroded.*
- Micrograph 5 : Bacteria on irregular lamellate microconcretion strongly deteriorated.*
- Micrograph 6 : Left manganate with bacteria still in place.*

4 - LIBÉRATION BACTÉRIENNE DU MANGANÈSE

Une première approche microbiologique du problème de l'enrichissement en manganèse de l'eau des puits du site de Beaucaire (CLAIRE *et al.* 1986) a montré que les bactéries du manganèse (chimiotrophes tirant leur énergie de l'oxydation du manganèse qui auraient pu être à l'origine de la précipitation du manganèse dans les installations de Beaucaire) sont absentes de l'eau des puits. D'autre part la population bactérienne qui est présente dans l'aquifère est capable de solubiliser, donc de libérer le manganèse présent dans les sédiments de la nappe. Les conditions expérimentales qui favorisent cette libération ont pu être mises en évidence : l'anaérobiose à elle seule peut libérer le manganèse, mais l'intensité de la libération est fortement augmentée en présence de bactéries et en présence de matière organique. Bien qu'une action réductrice directe de la matière organique ait pu être évoquée, il est plus vraisemblable qu'elle agit en tant que substrat de l'activité bactérienne hétérotrophe, donc en accentuant indirectement un déficit en oxygène, déficit qui entraîne à son tour l'utilisation des manganates.

Cette étude microbiologique a été complétée à la faveur des essais du système Vyredox décrits plus loin, par l'étude de la cinétique de libération du

manganèse à partir du cailloutis de la nappe, en parallèle avec une observation en microscopie électronique de ce cailloutis. On a procédé comme précédemment à l'aide d'incubations *in vitro* dans des conditions d'aérobiose (le milieu de culture est alors composé de : peptone 5 g ; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0,5 g pour un litre d'eau de puits ; la culture est agitée pour une bonne aération). Les ensemencements sont faits avec de l'eau des puits (10 ml pour 200 ml de milieu stérilisé au préalable), donc avec l'ensemble de la microflore présente dans l'aquifère. Le milieu de culture est tamponné par l'ajout de 50 ml TRIS 0,1 M et 40,3 ml HCl 0,1 M pour 100 ml de milieu. Les graviers sont ajoutés dans le milieu stérilisé, soit après avoir été eux-mêmes stérilisés (expérience témoin stérile), soit tels quels (expérience septique) et sont retirés à intervalles réguliers, en même temps dans les deux milieux dont on suit d'autre part l'enrichissement en manganèse, le pH, le potentiel d'oxydo-réduction et le nombre de bactéries (milieu septique). Les résultats sont portés dans le tableau 5.

Tableau 5 Libération du manganèse par des bactéries à partir du cailloutis dans des conditions d'anaérobiose.

Table 5 Manganese release from gravels by bacteria in anaerobic conditions.

Temps	Milieu septique					Milieu stérile				
	pH	redox mV	nb bact. x 10 ⁶	Mn ppm	Graviers prés. Mn	pH	redox mV	nb bact. x 10 ⁶	Mn ppm	Graviers prés. Mn
0	6,61	102	0,57	0,04	+	6,61	102	0	0,03	+
2 h 15	6,62	101	1,05	0,08	±	-	-	-	-	-
5 h 15	6,61	84	0,92	0,34	±	6,61	35	-	0,03	+
6 h 45	6,61	80	0,73	0,33	±	6,56	34	-	0,03	+
7 h 45	6,56	65	0,34	0,20	±	-	-	-	-	-
11 h	6,58	98	0,45	0,44	±	6,61	37	-	0,03	+
25 h	6,64	103	0,81	0,82	-	6,62	98	-	-	+
27 h	6,58	93	0,89	0,82	-	6,59	82	-	0,04	+
30 h	6,62	56	1,55	0,90	-	6,55	97	-	0,04	+
32 h	6,61	51	3,29	0,89	-	6,62	88	-	0,07	+
48 h	6,43	22	17,0	1,00	-	6,68	99	-	0,06	+

Le pH est de 6,6 dans les deux milieux. Le potentiel d'oxydo-réduction bien que toujours dans la gamme qui permet le passage du Mn(IV) au Mn(II), évolue un peu différemment dans les deux milieux. En milieu septique il baisse d'abord modérément puis de façon plus rapide au moment de la poussée bactérienne (environ 11 heures après le début de l'incubation). En milieu stérile, on observe une diminution plus accentuée du potentiel d'oxydo-réduction en début d'incubation puis une stabilisation de ce dernier. Ces chutes du potentiel d'oxydo-réduction en début d'expérience sont attribuées à l'effet réducteur du dextrose et de la cystéine. On peut supposer que ces derniers étant rapidement consommés par les bactéries présentes en milieu septique, le potentiel d'oxydo-réduction y subit une chute moins accentuée qu'en milieu stérile.

La quantité de manganèse dissous dans le milieu de culture augmente dans les deux milieux, mais de façon significativement plus forte en présence

de bactéries. Dans ce cas la libération de manganèse n'est pas directement fonction du nombre de bactéries, mais vraisemblablement de leur activité respiratoire. Les graviers sont progressivement débarrassés des dépôts de manganèse tandis qu'ils restent intacts dans le milieu stérile. Les bactéries sont fixées sur les microconcrétions de manganate ou directement sur le cailloutis. Les manganates sont réduits progressivement par les bactéries et les photos 4, 5, 6 (*planche 1*) illustrent cette évolution : les microconcrétions présentent des modifications morphologiques allant de simples vacuités en surface jusqu'à la destruction complète. Le mécanisme de cette libération est vraisemblablement une réduction biologique directe. En effet, au moment de la poussée bactérienne (25 heures) les valeurs du pH et du potentiel d'oxydo-réduction sont analogues dans le témoin stérile et dans la culture bactérienne. La quantité de manganèse en solution est toujours proche de celle de départ (0,03 ppm) en milieu stérile alors qu'elle atteint 0,80 ppm en milieu septique. On a donc ici un autre argument en faveur de l'origine autochtone du manganèse de l'eau des puits ainsi qu'une démonstration du mécanisme de libération.

Bien que les conditions de la nappe de Beaucaire soient comparables à celles observées par A-M GOUNOD *et al.* (1985) dans l'île de la Motte en amont d'Avignon (nappe phréatique alimentée par un bras mort du Rhône), nous avons dû écarter une origine rhodanienne du manganèse en raison des faibles concentrations de cet élément dans le Rhône et dans les piézomètres situés entre le Rhône et la nappe, du sens de circulation de l'eau de la nappe le plus fréquent, des fortes concentrations sur le cailloutis et de la précipitation probable dans le lit même du fleuve. Le suivi de l'essai de démanganisation par le système Vyredox nous a permis de confirmer cette conclusion.

5 - ESSAI DE DÉMANGANISATION *IN SITU* PAR LE PROCÉDÉ VYREDOX

L'origine du manganèse et les conditions d'anérobiose de l'aquifère montrent que le procédé Vyredox (L. GLENSVIG, 1976 ; P. DESCROIX, 1978 ; B. FOLIOT, 1978 ; P. DESCROIX et J. LAURENT, 1979 ; C.G.E.M. van BEEK, 1985 ; P. GROMBACH, 1985 ; G. JECHLINGER *et al.*, 1985 ; C.F. SEYFRIED et R. OLTHOFF, 1985) qui consiste à enrichir la zone de pompage en oxygène par injection d'eau aérée paraît parfaitement adapté aux conditions de la nappe de Beaucaire. Un essai de ce procédé a donc été effectué et suivi par une étude chimique et bactériologique de l'eau des puits.

Le traitement de l'eau d'une nappe se fait selon des cycles successifs d'oxygénation au cours desquels l'eau d'un puits voisin est pompée, oxygénée par brassage au contact de l'air atmosphérique, dégazée et réinjectée gravitairement dans l'aquifère par des forages satellites et le puits à traiter lui-même. Après arrêt de l'injection, de l'eau appauvrie en manganèse et en fer est disponible pour l'alimentation du réseau d'eau potable jusqu'au retour du système à son état initial.

L'essai Vyredox a été réalisé sur les puits 1 et 2 (fig. 3). Durant cet essai, la teneur en manganèse a été abaissée de 1,2 ppm jusqu'à moins de 0,02 ppm et celle du fer de 0,18 ppm à moins de 0,05 ppm.

L'étude de la cinétique de libération du manganèse dans des cultures bactériennes a permis de déterminer si une modification de l'activité bactérienne intervenait au cours du traitement Vyredox. Cette cinétique a été estimée en milieu aérobie (peptone 5 g ; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0,5 g pour un litre d'eau de puits) et en milieu anaérobie (peptone 5 g ; $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3$ 0,5 g) ; dextrose 5 g ; cystéine 0,2 g pour un litre d'eau de puits en enceinte close en présence de pyrogallol) ; le manganèse oxydé est fourni sous forme de MnO_2 que l'on stérilise à part et que l'on ajoute au milieu de culture au moment de l'ensemencement. A chaque cultureensemencée avec de l'eau des puits est associée un milieu non ensemencé qui permet de suivre la solubilisation du manganèse en dehors de toute intervention bactérienne. Cette solubilisation est suivie par dosage du manganèse dans le milieu de culture.

Avant le premier essai du système Vyredox on a suivi la libération du manganèse pour tester l'activité de la microflore présente dans l'aquifère avant que les essais aient pu la perturber. Deux expériences *in vitro* I et II, ont été menées à un mois d'intervalle.

Après installation on a de nouveau suivi la libération du manganèse, dans les mêmes conditions d'incubation au cours de deux essais : III après 6 cycles et IV, après 12 cycles et 48 heures de pompage continu.

Les vitesses maximales de libération du manganèse dans les différentes conditions sont données dans le tableau 6.

Tableau 6 Vitesse maximale de libération du manganèse *in vitro* en ppm jour⁻¹ dans différentes conditions de culture.

Table 6 Maximal manganese release rate *in vitro* (ppm.d⁻¹) in different culture conditions.

	Anaérobiose			Aérobiose		
	témoin stérile	avec microflore		témoin stérile	avec microflore	
		puits 1	puits 2		puits 1	puits 2
Avant traitement essais I et II moyenne	0,34	3,10	1,2	0,058	0,091	0,22
Après traitement essais III et IV moyenne	0,32	3,07	1,32	0,035	0,46	0,32

En absence de bactéries (témoin stérile) la vitesse de libération du manganèse est de 5,8 à 9,4 fois plus élevée en anaérobiose qu'en aérobiose, ce qui confirme les observations précédentes (Y. CLAIRE *et al.*, 1986) et celles de F.T. TURNER et W.H. PATRICK, (1968). Le traitement ne modifie pas significativement cette vitesse de libération.

En présence des bactéries (incubations avec microflore), dans les deux cas (aérobiose et anaérobiose), la vitesse de libération est plus élevée qu'en milieu stérile ce qui montre que les bactéries ont une action directe sur le passage du Mn(IV) au Mn(II) ; cette vitesse est augmentée de 1,5 à 13,1 fois

en aérobie et de 3,5 à 9,5 fois en anaérobie. Les conclusions de la première étude sont donc nettement confirmées.

L'influence du traitement n'est pas significative dans les incubations en anaérobie (même vitesse de libération) mais le devient en aérobie (de 1,5 à 5 fois plus rapide) en particulier dans le puits 1. Dans ce cas le traitement semble agir dans le sens inverse de celui qui est recherché, mais les quantités de manganèse libérées restent très inférieures à celles qui le sont en anaérobie, d'où l'efficacité du traitement. Il faut supposer que les incubations ont étéensemencées par une microflore rendue plus active ou plus nombreuse par l'oxygénation ou la circulation accrue dans la nappe, d'où une consommation également accrue d'oxygène et installation d'une anaérobie partielle en cours de culture et finalement une libération plus active de manganèse dans les cultures aérobies après traitement. La microflore capable de réduire le manganèse n'a pas été détruite ou remplacée mais au contraire activée.

Ces données, ainsi que les teneurs en manganèse et en oxygène observées dans la nappe de Beaucaire et dans le bras du Rhône voisin, paraissent incompatibles avec le schéma proposé pour le fonctionnement du système Vyredox. Ce dernier est supposé agir en précipitant à la périphérie de la nappe le manganèse apporté par l'eau du Rhône et des massifs calcaires, au contact de l'eau enrichie en oxygène injectée au cours du traitement. Or il semble que l'oxygénation, en activant la microflore, autorise une faible solubilisation de manganèse ; on peut donc penser que ce procédé, au demeurant efficace comme on l'a vu plus haut, agit simplement en fournissant assez d'oxygène à la microflore pour que cette dernière utilise essentiellement l'oxygène et non le Mn(IV) déposé sur le cailloutis sous forme d'oxyde, comme accepteur d'électrons. La vitesse de solubilisation étant considérablement réduite en aérobie, le traitement assure simplement la stabilité des oxydes de manganèse sur leur substrat.

CONCLUSION

Le manganèse dissous dans l'eau de la nappe de Beaucaire n'a d'autre origine que les matériaux constitutifs de l'aquifère où il se trouve essentiellement sous forme d'oxyde. L'enrichissement progressif observé dans l'eau des puits est une conséquence de l'appauvrissement de la nappe en oxygène dissous, lui-même dû à la création d'un bras mort lié à la mise en place du barrage de Vallabrègues. Le ralentissement de la vitesse d'écoulement du fleuve et le dépôt de matières organiques provoquant une consommation accrue d'oxygène concourent à cet appauvrissement en oxygène à l'interface Rhône (bras mort)-nappe. Le système Vyredox est particulièrement bien adapté à une telle situation, car il réoxygène la nappe. D'autre part, le colmatage prédit par le modèle théorique de fonctionnement du système nous paraît peu vraisemblable. En effet, nous avons démontré que la libération du manganèse se faisait par voie bactérienne principalement, lors de l'utilisation des oxydes de

manganèse comme accepteurs d'électrons en absence d'oxygène. Dans le cas d'un apport d'oxygène par le Vyredox, les oxydes restent simplement sur leur substrat (le cailloutis de l'aquifère). Un tel processus n'implique pas une précipitation du manganèse à la périphérie de la nappe.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ARNAUD J.L., 1972. Etude géologique et hydrogéologique de la vallée du Rhône entre Aramon et Tarascon-Beaucaire, Thèse 3e cycle Grenoble, 174 p.
- BALIKUNGERI A., ROBIN D., HAERDI W., 1985. Manganese in natural waters. I. Speciation of manganese in running waters and sediments. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 19 : 227-331.
- BEEK C.G.E.M. van, 1985. Experiences with underground water treatment in the Netherlands. *Water Supply*, 3 : 1-11.
- BENES P., STEINESS E., 1975. Migration forms of trace elements in natural fresh water and the effect of the water storage. *Water Res.*, 9 : 741-749.
- CLAIRE Y., DUMOUSSEAU B., JAUDON P., LANDRY J.C., MASSIANI C., REY J., VACELET E., 1986. Manganèse dans l'eau d'alimentation de la ville de Beaucaire : origines et solutions. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 24 : 37-54.
- DELFINO J.J., LEE F.G., 1968. Chemistry of manganese in lake Mendota (Wisconsin). *Environ. Sci. Technol.* 2 : 1094-1100.
- DESCROIX P., 1978. La méthode Vyredox pour l'enlèvement du fer et du manganèse des eaux souterraines. *TSM - L'eau*, 8/9 : 437-442.
- DESCROIX P. et LAURENT J., 1979. Réponse à l'article de MM. P. MOUCHET et B. RAULT (1979). *TSM - Eau*, 2 : 101-104.
- DUMOUSSEAU B., 1986. Le manganèse dans une nappe alluviale : étude du site de Beaucaire (Gard, France), Thèse Université de Provence, 201 p.
- FOLIOT B., 1978. Un procédé écologique de traitement du fer et du manganèse contenus dans les eaux souterraines. *Rev. Génie rural*, 4 : 4 p.
- GLENSVIG L., 1976. The first Vyredox water supply plant in Denmark. *Vandteknik*, 42 : 3-8.
- GOUNOT A-M. DI RUGGIERO J., HAROUX C., 1987. Transformations bactériennes du manganèse dans les eaux souterraines. Exemple de la nappe aquifère de l'île de la Motte. Colloque *Pollution et Environnement des eaux souterraines. Protection et problèmes d'assainissement* 7-9 oct. 1987. USTL Montpellier - Groupe AGFO et VERSEAU, pp. 64-74.
- GROMBACH P., 1985. Groundwater treatment *in situ* in the aquifer. *Water Supply*, 3 : 13-18.
- INGOLS S., VILROY D., 1963. Mechanism of manganese solution in lake water. *J. Am. Water Works Assoc.*, 55 : 282-290.
- JAUDON P., 1986. Le manganèse dans les eaux domestiques de la ville de Beaucaire : origines et solutions, Thèse Université de Provence, 123 p.
- JECHLINGER G., KASPER W., SCHOLLER F., SEIDELBERGER F., 1985. The removal of iron and manganese in groundwaters through aeration underground. *Water Supply*, 3 : 19-25.
- MALLESSARD G., 1983. Sur la présence de fer et de manganèse dans l'aquifère alluvial de la plaine d'Avignon, Thèse Faculté des Sciences d'Avignon, 122 p.
- MORGAN J.J., 1967. Chemical equilibria and kinetic properties of manganese in natural waters. In : *Principle and applications of water chemistry*, Wiley, New York, pp. 561-624.
- NEMBRINI G.P., RAPIN F., GARCIA J.L., FORSTNER U., 1982. Speciation of Fe and Mn in a sediment core of the baie de Villefranche (Mediterranean sea, France). *Environ. Technol. Letters*, 3 : 545-552.
- SEYFRIED C.F., OLTHOFF R., 1985. Underground removal of iron and manganese. *Water Supply*, 3 : 117-142.
- TURNER F.T., PATRICK W.H. Jr., 1968. Chemical changes in water logged soils as a result of oxygen deflection. *Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci.*, 4 : 53.