

13904 bis / 97 / 001 /

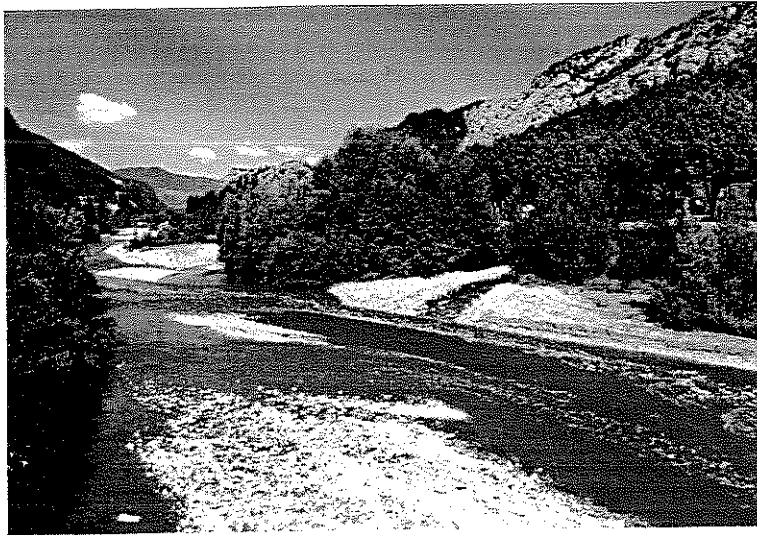
11/19 PH



Université Pierre et Marie  
CURIE, Ecole des Mines de  
Paris et Ecole du Génie Rural  
des Eaux et Forêts

57

DEA "Hydrogéologie, hydrologie, géostatistiques et géochimie"  
Année 1996-1997



De  
l'identification  
des aquifères  
contaminés  
par le  
manganèse et  
le fer

Rachid AITLASRI

Encadrants : Anjou Recherche, F. HOMER et G. POTTECHER  
Paris VI, A. CHESTERIKOFF

Septembre 1997

# Remerciements

A mon tuteur François Homer qui m'a supporté durant 6 mois.  
A Georges Pottecher qui a préféré changer de boulot après m'avoir encadré jusqu'au mois de Juin.

A toute l'équipe de Thierry Vandevelde (GPPE) et spécialement à :  
Jean-luc Appay pour sa gentillesse et ses nombreux services,  
Philippe Stohr pour toutes ses critiques constructives,  
Blandine Catelas qui n'a jamais hésité à m'aider,  
Nils Fauchon, Marie-Astrid Tisseau, Jean Sébastien Thomas et Jean Marc Brignon pour leur accueil.

Aux exploitants qui ont apaisé ma soif de données et avec qui, il est tellement enrichissant de travailler.

Aux hôtesse d'accueil, Nathalie et Christine, et à leurs jolis sourires.  
Aux agents de sécurité, Jamel et Pédro, qui faisaient avec moi la fermeture à 22h.  
Aux gens du service courrier, Ricardo et Francisco, qui ont expédié les exemplaires de mon rapport à travers le monde.

Aux stagiaires de la CGE, champions à Tétris, au Démineur et à Pinball 3D.

Et à tous les autres qui ne répondent pas quand on leur dit bonjour chaque matin.

# Plan

Résumé

Introduction

## *Première partie*

<b><u>I) PRÉSENTATION DES PHÉNOMÈNES</u></b>	<b>6</b>
<b>I.1) ORIGINE DU FER ET DU MANGANÈSE DANS LA NAPPE</b>	<b>6</b>
<b>I.2) PRÉSENTATION DES DIFFÉRENTES FORMES DE FER ET DE MANGANÈSE ET DOMAINES D'EXISTENCE :</b>	<b>7</b>
I.2.1. LES DIFFÉRENTS ÉTATS DU MANGANÈSE	7
I.2.2. LES DIFFÉRENTS ÉTATS DU FER	8
I.2.3. CONCLUSION	9
<b>I.3) OXYDATION ET PRÉCIPITATION DU FER ET DU MANGANÈSE :</b>	<b>10</b>
I.3.1. MÉCANISMES THERMODYNAMIQUES ET CINÉTIQUES	11
I.3.2 FACTEURS CHIMIQUES FAVORISANT L'OXYDATION DU FER ET DU MANGANÈSE	12
I.3.3 CONCLUSION	14
<b>I.4) LA RÉDUCTION ET LA SOLUBILISATION DU FER ET DU MANGANÈSE :</b>	<b>14</b>
I.4.1 MÉCANISMES THERMODYNAMIQUES ET CINÉTIQUES	15
I.4.2 FACTEURS CHIMIQUES FAVORISANT LA RÉDUCTION DU FER ET DU MANGANÈSE	18
<b>I.5 PRÉSENCE DE FER ET DE MANGANÈSE : IMPACT DES FACTEURS GÉOLOGIQUES, STRUCTURAUX ET HYDRODYNAMIQUES</b>	<b>19</b>
<b>I.6 RÔLE DE LA MATIÈRE ORGANIQUE</b>	<b>23</b>
<b>I.7 CONCLUSION</b>	<b>23</b>
<b><u>II) CONCENTRATION EN FER ET EN MANGANÈSE : SYNTHÈSE DES PHÉNOMÈNES DE L'AQUIFÈRE JUSQU'À LA POMPE</u></b>	<b>24</b>
<b>II.1) VARIABILITÉ SPATIALE</b>	<b>24</b>
<b>II.2) VARIABILITÉ TEMPORELLE</b>	<b>25</b>
<b>II.3) FACTEURS ANTHROPIQUES</b>	<b>25</b>
<b>II.4) IMPACT DES POMPAGES</b>	<b>26</b>
<b>II.5) CONCLUSION</b>	<b>26</b>
<b><u>III) PROBLÈMES LIÉS À LA PRÉSENCE DE FER ET DE MANGANÈSE DANS L'EAU DESTINÉE À L'ALIMENTATION EN EAU POTABLE : COLMATAGE DES AQUIFÈRES ET DES ÉQUIPEMENTS</u></b>	<b>27</b>
<b><u>IV) DIAGNOSTIC D'UN AQUIFÈRE</u></b>	<b>31</b>
<b>IV.1) MESURES PHYSICO-CHIMIQUE À EFFECTUER</b>	<b>31</b>
<b>IV.2) ANALYSE DE LA CAPTIVITÉ DE LA NAPPE</b>	<b>32</b>
<b>IV.3) ANALYSE DU COLMATAGE DES BERGES DU COURS D'EAU</b>	<b>32</b>
<b>IV.4) ANALYSE DU VIEILLISSEMENT DU CAPTAGE</b>	<b>32</b>

<b>V) SUR QUOI POUVONS-NOUS AGIR ?</b>	<b>32</b>
V.1) SUR L'IMPLANTATION	32
V.2) SUR LA GESTION DU CAPTAGE	33
V.3) LA MISE EN PLACE D'UN TRAITEMENT PRÉVENTIF OU CURATIF :PRINCIPE DES TRAITEMENTS DE DÉFERRISATION ET DE DÉMANGANISATION	34

## ***DEUXIÈME PARTIE***

<b>I) ETUDE DE CAS N°1 : AJACCIO</b>	<b>38</b>
<b>II) ETUDE DE CAS N°2 : SAMOIS</b>	<b>39</b>
<b>III) ETUDE DE CAS N°3 : CAGNES SUR MER</b>	<b>41</b>
<b>IV) ETUDE DE CAS N°4 : CHÂTEAU-THIERRY</b>	<b>43</b>

### ***Conclusion***

### ***Annexes et bibliographie***

## Résumé

“ Je n'ai jamais rencontré de problème, aussi complexe fut-il, qui, abordé de façon adéquate, ne se soit révélé encore plus complexe ”  
Paul Anderson

La plupart des aquifères alluviaux, ressources importantes en eau, sont susceptibles d'être contaminés par du fer et du manganèse.

Ces métaux ne sont certes pas toxiques pour l'homme aux concentrations rencontrées (ils sont présents dans de nombreux aliments), mais les normes de potabilité sont souvent largement dépassées.

Ces dernières ont été fixées à 50 µg/l pour le manganèse et 200 µg/l pour le fer pour des raisons techniques et organoleptiques : des concentrations en  $Mn^{2+}$  et  $Fe^{2+}$  supérieures à 20 µg/l induisent en effet dépôts et colmatages dans les conduites, coloration de l'eau en noir et taches sur le linge...Effets largement indésirables surtout pour une blanchisserie ou une papeterie.

Les réactions régissant le cycle du fer et du manganèse dans la nature sont principalement des réactions d'oxydoréduction où les processus biologiques bactériens jouent un rôle important : de fait, les bactéries disposent de plusieurs modes respiratoires et utilisent comme comburant (dans l'ordre de priorité) l'oxygène, les nitrates puis les oxydes de manganèse et de fer.

De nombreux facteurs entrent en jeu dans l'apparition de fer et de manganèse en nappe : l'oxygénation, le pH de l'eau, la vitesse de circulation de l'eau, la distance au réseau hydrographique, le type de captage, le mode de gestion du pompage, etc.

D'ores et déjà, il est possible d'effectuer un diagnostic afin de déterminer le potentiel de contamination d'un captage par le fer et le manganèse ; des analyses physico-chimiques de l'eau, une étude de l'implantation du captage, de la géologie rencontrée permettent d'évaluer rapidement les risques.

Par ailleurs, des solutions existent pour atténuer le problème de l'apparition du fer et du manganèse dans les captages. Ces solutions portant tant sur l'implantation des captages que sur la gestion des pompages sont la preuve que les traitements hors-sol de démantanisation et de déferrisation ne sont pas les seuls recours.

Les solutions proposées peuvent sembler incompatibles avec les processus de dénitrification naturelle dans les eaux souterraines, mais l'appréhension des différents risques de contamination par les nitrates, le fer et le manganèse doit permettre d'effectuer les choix adéquats

## Introduction

Le fer et le manganèse sont respectivement les quatrième et cinquième métaux les plus abondants à la surface de la Terre. Ce sont des éléments essentiels à la vie qui sont impliqués dans bon nombre de réactions (surtout en relation avec l'oxygène) (Nealson *et al.*, 1988).

La présence naturelle de fer et de manganèse dans les eaux souterraines est tout à fait courante. Mais souvent, du fait des faibles teneurs autorisées, les concentrations mesurées dans l'eau destinée à la boisson sont supérieures à la norme de potabilité. Le fer et le manganèse ne sont pas des éléments toxiques à ces concentrations. Si la norme est fixée à 0.05 mg/l de manganèse et 0.2 mg/l de fer (Décret du 3 janvier 1989), un post-traitement de l'eau devra cependant viser à réduire cette concentration à 0.02 mg/l pour le manganèse et à 0.05 mg/l pour le fer, les problèmes pour l'exploitant apparaissant à ces concentrations. En effet, leurs formes oxydées entraînent une coloration de l'eau, un goût et une odeur désagréables et des dépôts à l'intérieur des conduites de distribution (Boudou *et al.*, 1985). Ils sont donc très nuisibles aux installations et imposent de lourdes dépenses en traitement pour prévenir la baisse de pression occasionnée (Gounot *et al.*, 1986).

La norme exprimée en élément total regroupe les phases solides et dissoutes. Les phases solides sont facilement extractibles par filtration tandis que les phases dissoutes passent les barrières des traitements les plus courants et se retrouvent dans l'eau après leur sortie d'usine.

Cette étude, réalisée dans le cadre des travaux de la branche Milieux Naturels d'Anjou Recherche, a pour objet de dresser l'allure type d'un aquifère contaminé et de prévoir ainsi cette contamination avant même l'implantation d'un forage. De plus elle définira des règles d'implantation et d'exploitation des forages en nappe alluviale.

Elle se limitera aux aquifères alluviaux qui sont les systèmes les plus complexes (du fait des fortes variations de tous les paramètres physico-chimiques) et les principales ressources affectées par le problème.

Ce travail a nécessité une longue étude bibliographique, l'appui du Burgéap et la visite d'exploitations confrontées au problème.

Après avoir énoncé les principaux résultats connus sur la chimie du fer et du manganèse, nous passerons à l'échelle macroscopique pour voir ce qui se passe vraiment dans l'aquifère. Ensuite sera exposé un protocole de diagnostic d'aquifère et une liste de recommandations visant à réduire la présence du fer et du manganèse dans l'eau pompée.

## I) Présentation des phénomènes

### *1.1) Origine du fer et du manganèse dans la nappe :*

On a longtemps pensé que les teneurs anormalement élevées présentes dans l'eau ne pouvaient s'expliquer que par des apports de métaux venants du cours d'eau.

Mais Boudou *et al.* ont démontré que les métaux dissous apportés par les cours d'eau ne pénètrent pas dans la nappe car ils sont adsorbés dans les premiers centimètres des sédiments : les oxydes métalliques, quant à eux, se déposent dans les sédiments et ne peuvent donc pas migrer vers la nappe (Nembrini *et al.*, 1982).

**Aujourd'hui, on sait que les stocks de fer et de manganèse présents dans les aquifères, naturellement sous formes de minéraux, sont largement suffisants pour obtenir des concentrations élevées dans l'eau (Chauve *et al.*, 1986).**

Une fois libérés des minéraux de l'aquifère par l'altération physico-chimique post-dépôt, ces métaux se retrouvent sous deux formes, dissoute ou précipitée, selon les conditions du milieu

(Dumousseau *et al.*, 1990). La biotite et la pyrite sont deux minéraux répandus contenant du fer facilement mobilisable.

#### Origines secondaires du fer et du manganèse :

- souvent, le substratum (argiles ou marnes) contient une quantité importante de fer ou de manganèse qui peuvent être relargués dans l'eau de la nappe.
- le fer peut provenir de la corrosion du tubage du forage. En effet, la majorité des anciens forages n'ont pas été équipés de tubage en acier inoxydable. De nos jours, les tubages sont soit en acier inoxydable, soit en PVC.
- le manganèse peut provenir des engrais phosphatés utilisés dans l'agriculture. Ce manganèse est lessivé et arrive dans la nappe lors d'épisodes pluvieux.

Toutefois, ces apports peuvent être négligés devant les quantités présentes dans l'aquifère.

**Conclusion :** le fer et le manganèse que l'on trouve sous forme dissoute dans l'eau de la nappe sont très majoritairement issus des sédiments de l'aquifère.

## **I.2) Présentation des différentes formes de fer et de manganèse et domaines d'existence :**

### **I.2.1. Les différents états du manganèse**

Le manganèse est le cinquième métal le plus abondant à la surface de la Terre. Dans l'eau souterraine, sa concentration varie de 0 à 2 mg par litre, les valeurs les plus fréquemment observées se comptant en dizaines de µg par litre. Pour mémoire le niveau guide en AEP est fixé à 0.02 mg par litre.

Le manganèse existe sous deux niveaux d'oxydoréduction selon les conditions redox et le pH du milieu (cf. Fig.1)

- la forme réduite dissoute : Mn(II),
- la forme oxydée précipitée : Mn(IV) (ex : pyrolusite  $MnO_2$ ).

#### Etats du manganèse divalent :

- libre dans l'eau,
- adsorbé sur des oxydes de fer ou de manganèse,
- complexé avec de la matière organique (très peu).
- précipité sous forme de carbonate de manganèse : Rhodochrosite  $MnCO_3$  et  $MnHCO_3^+$ .
- silicate : Rhodonite  $MnSiO_3$ ,
- sulfate :  $MnSO_4$ ,

Il existe beaucoup d'états oxydés cristallins ou amorphes.(Nealson *et al.*, 1988 ; Gounot, 1994 ; Rott *et al.*, 1993):

- oxydes cristallins,
- oxydes amorphes du type  $MnO_x$  avec x de 0 à 1 (Gounot, 1994),

On distingue les oxydes :

- géologiques
  - la Pyrolusite  $MnO_2$  qui est le plus répandu,
  - la Hausmannite  $Mn_3O_4$ ,
  - $Mn_2O_3$ .
  - la  $\alpha$ -Manganite  $MnOOH$
- dus à l'action bactérienne
  - le manganate  $MnO_{1.7}$  -  $MnO_2$
  - $Mn(OH)_2$  (précipité),
  - la birnessite
  - la vernadite  $\gamma$ - $MnO_2$
  - la Hausmannite

#### Domaines d'existence du manganèse dissous :

Aux valeurs de eH et de pH rencontrés dans la nature (entre pH = 6 à 8.5 et eH = 0 à 500 mV), on se trouve le plus souvent dans l'aire de stabilité du manganèse divalent (cf. Fig. 1).

En général, le manganèse réduit  $Mn^{2+}$  est libre dans l'eau et ne se complexe que très rarement (Chauve *et al.*, 1986 ; Buffle, 1977).

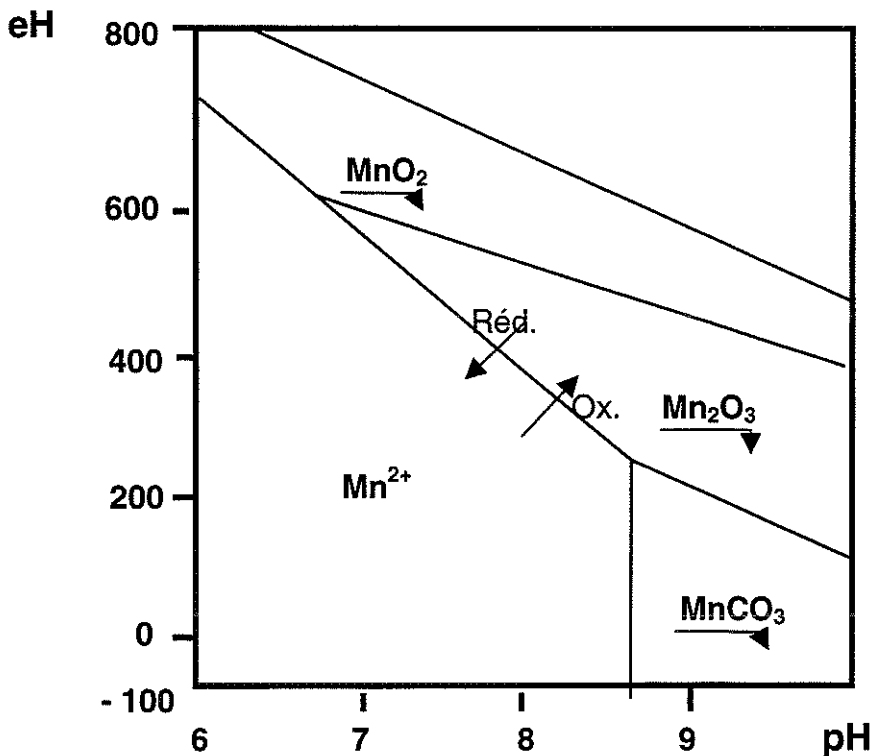


Fig. 1. Diagramme de stabilité du manganèse

### I.2.2. Les différents états du fer

Le fer est le quatrième métal le plus abondant à la surface de la Terre. Les concentrations les plus fréquemment mesurées dans les eaux de nappes sont de l'ordre de quelques centaines de  $\mu g$  par litre. La norme est fixée à 0.2 mg par litre mais le niveau guide est fixé à 0.05 mg par litre.

Comme pour le manganèse, deux formes de fer dominent selon les conditions oxydo-réductrices du milieu (cf. Fig. 2) :

- la forme réduite dissoute : Fe(II)
- la forme précipitée oxydée : Fe(III)(ex :  $Fe_2O_3$ ).

Le fer dans la nature (Rott *et al.*, 1993) se trouve sous différentes formes

#### Etats du fer divalent :

- ion libre dans l'eau (très peu),
- ion adsorbé (fréquent),
- ion complexé avec des composés organiques ou inorganiques (ex : la silice) (fréquent).
- précipité sous forme de carbonate de fer : la sidérite  $FeCO_3$ ,  
sulfate de fer :  $FeSO_4$ .

#### Etats du fer oxydé :

- oxydes cristallins,
- oxydes amorphes,
- hydroxydes :  $Fe(OH)_3(s)$ ,  $Fe(OH)_2$ ,

On connaît beaucoup d'oxydes et d'hydroxydes de fer (géologiques) dont



- l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (plus ou moins  $x\text{H}_2\text{O}$ )
- la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$
- la goéthite  $\alpha\text{-FeOOH}$  (pouvant être d'origine biochimique)
- la lépidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$

(chacune de ces espèces pouvant être plus ou moins cristallisée)

Dans l'aquifère, toutes ces formes sont observables du fait de la constitution des aquifères alluviaux : issus de sédiments érosifs, leur minéralogie est représentative de la géologie régionale.

Mais une fois les minéraux initiaux altérés, les formes oxydées sont des oxydes amorphes qui perdurent à chaque cycle d'oxydoréduction.

#### Domaines de stabilité du fer divalent (dissous) :

Aux valeurs de pH et de eH les plus fréquemment rencontrées dans les aquifères, le fer trivalent est stable (cf. Fig. 2).

eH (mV)

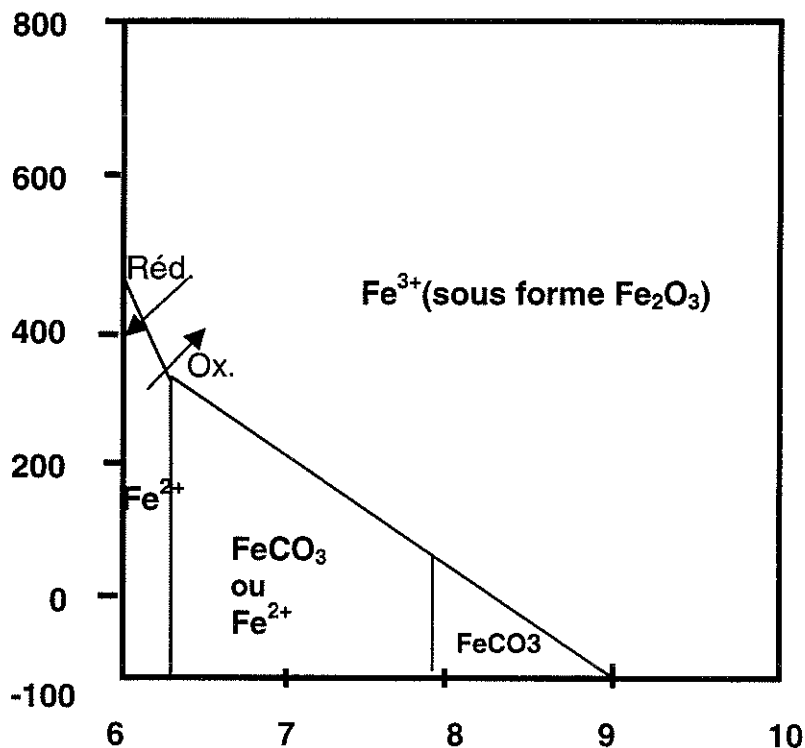


Fig. 2. Diagramme de stabilité du fer

#### I.2.3. Conclusion

Malgré un état voisin dans la classification de Mendeleiev, le fer et le manganèse ont une chimie assez différente.

Aux conditions pH et eH des eaux naturelles :

- la majorité du manganèse est à l'état divalent dissous alors que le fer est souvent sous forme trivalente précipitée.
- Contrairement au manganèse, le fer divalent est très souvent complexé ou adsorbé.

Le manganèse dissous peut donc être étudié simplement alors que l'étude du fer dissous doit passer par l'étude des complexes organiques et des phénomènes d'adsorption (Gounot, 1994).

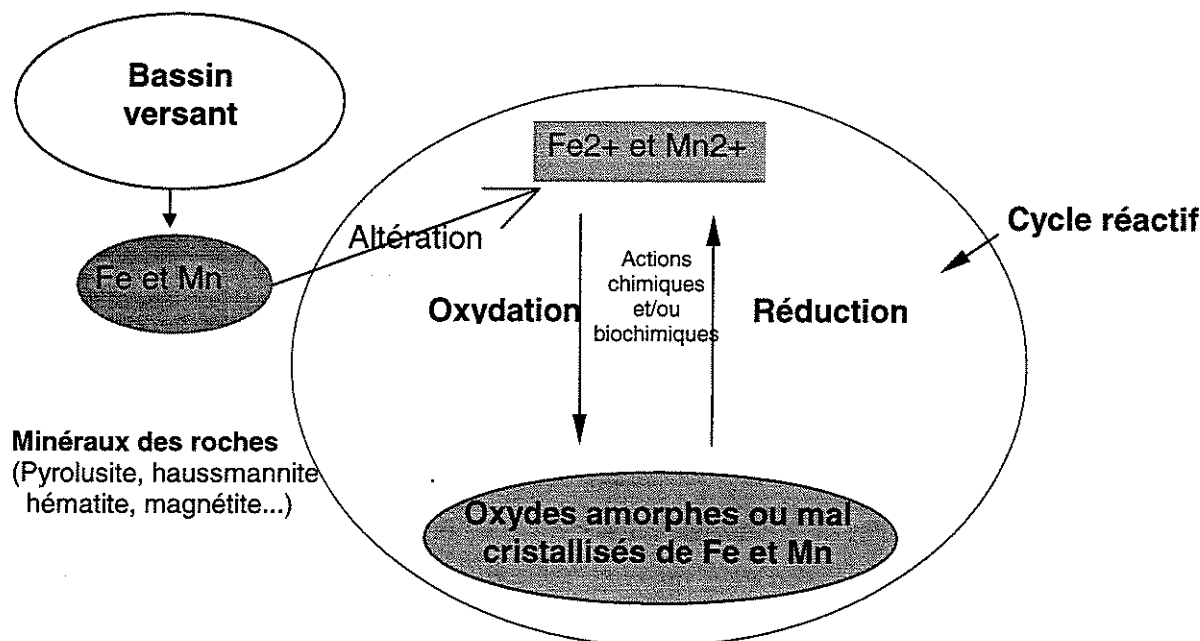
De plus, la solubilité des différentes formes du manganèse est plus grande que celle des formes du fer (ex : à 25°C on a un produit de solubilité  $K_s$  (d'après James CHANG) de :  $2.06 \times 10^{-13}$  pour  $Mn(OH)_2$  alors que pour  $Fe(OH)_2$  il n'est que de  $4.87 \times 10^{-17}$ ).

Ceci explique pourquoi le manganèse est bien plus souvent présent dans les eaux pompées que le fer.

Les deux métaux proviennent de l'érosion du bassin versant et de l'altération physico-chimiques des nombreuses formes minérales sédimentées.

Le rapport Fe/Mn dans les sédiments est à peu près égal à 50.

### Croquis sur l'origine du fer et du manganèse présent dans la nappe :



### **1.3) Oxydation et précipitation du fer et du manganèse**

Les réactions d'oxydation qui font passer les éléments aux états d'oxydation élevés (+III pour le fer et +IV pour le manganèse) sont soit purement chimiques, soit biochimiques, soit une combinaison des deux phénomènes.

En règle générale, les **micro-organismes** jouent un rôle majeur de catalyseurs dans les réactions d'oxydation de ces métaux. Le problème principal réside en la complexité des réactions et leur dépendance indirecte vis à vis de nombreux paramètres, ce qui ne permet pas de trouver facilement des liens clairs entre réactions et paramètres (Nealson *et al.*, 1988 ; Ghiorse, 1988 ; Lovley, 1991).

L'oxydation du fer ou du manganèse peut être directe ou indirecte. Dans le premier cas, l'oxydation est le but de l'action des bactéries alors que dans le second cas, l'oxydation est une conséquence secondaire de l'action bactérienne (ex : baisse de rH). En fait la limite entre l'action directe et l'action indirecte n'est pas très bien définie, surtout quand les processus d'oxydation sont mixtes (chimique et biochimique) (Gounot, 1994).

Nous allons présenter schématiquement l'influence de facteurs physico-chimiques (pH, eH, oxygène dissous, température...) et de facteurs lithologiques sur les réactions d'oxydoréduction des cycles du fer et du manganèse.

Au préalable, les mécanismes thermodynamiques, biochimiques et cinétiques de l'oxydation du fer et du manganèse seront présentés

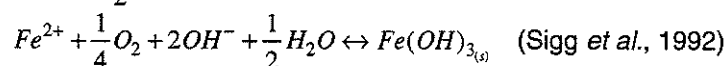
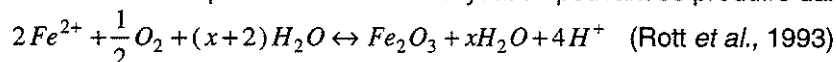
### I.3.1. Mécanismes thermodynamiques et cinétiques

#### a) Thermodynamique :

L'oxydation fait passer le fer et le manganèse de l'état divalent à un état d'oxydation plus élevé (+3 pour le fer et +4 pour le manganèse).

##### **Le fer**

Voici deux exemples de réactions d'oxydation pouvant se produire dans un milieu oxydant :



• L'oxydation chimique du fer peut se faire par :

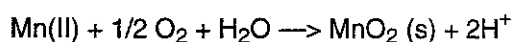
- l'oxygène dissous,
- les oxydes de manganèse,
- les nitrates (Gounot, 1994).

(Il a été montré que le fer peut servir de dénitrifiant et une expérience de dénitrification a été tentée et réussie avec du  $FeCl_2, 4H_2O$  (Erhardt, 1992).)

##### **Le manganèse**

• L'oxydation chimique :

Un exemple de réaction est :



L'oxydation chimique ne se produit qu'à pH relativement élevé et n'est pas souvent observable dans les aquifères.

Les oxydants possibles sont :

- l'oxygène dissous,
- les nitrates.

Le manganèse est très résistant à l'oxydation et n'est donc oxydé que lorsqu'il n'y a plus de fer ferreux à oxyder (Chauve *et al.*, 1986). De fait, la probabilité de trouver du  $Mn^{2+}$  dans les aquifères est beaucoup plus grande que la probabilité de trouver du  $Fe^{2+}$ .

#### b) Impact des bactéries :

• L'oxydation biochimique du fer :

L'oxydation biochimique est produite par les bactéries de l'aquifère. Ces bactéries catalysent l'oxydation chimique :

-du fer divalent libre (Mouchet, 1989):

- oxydation directe : ce sont les bactéries autotrophes (cf. annexe) qui agissent.
- oxydation indirecte : les bactéries hétérotrophes excrètent des polymères qui sont des catalyseurs de la réaction.

-du fer complexé (Mouchet, 1989):

les bactéries hétérotrophes cassent la liaison entre le ligand et le fer puis les bactéries autotrophes prennent le relais en oxydant le fer ferreux fraîchement libéré.

- L'oxydation biochimique du manganèse :

Les micro-organismes ont aussi un rôle important dans l'oxydation du manganèse : ils peuvent jouer de plusieurs manières :

- de façon indirecte : la croissance des bactéries entraîne un changement du pH au voisinage de la bactérie et permet la solubilisation ou l'oxydation du fer et du manganèse.
- l'action d'enzymes excrétées par certaines bactéries permet l'oxydation rapide.
- le fer et le manganèse dissous commencent par s'adsorber à la surface de la membrane cellulaire puis sont oxydés par voie enzymatique.

**Ce sont les micro-organismes qui permettent l'oxydation rapide du fer et du manganèse est possible. Les bactéries ne sont que des catalyseurs de l'oxydation chimique et ne peuvent en aucun cas engendrer une réaction thermodynamiquement impossible.**

Enfin, il convient de noter que des processus mixtes chimique/biochimique de l'oxydation du manganèse existent. Un exemple est indiqué ci-dessous :

- 1) les ions manganeux sont adsorbés par la surface externe des cellules bactériennes,
- 2) il y a oxydation biochimique et donc production d'oxydes de manganèse,
- 3) les oxydes produits servent de catalyseurs à l'oxydation chimique des ions manganeux restants.

Cette oxydation est donc déclenchée par les bactéries puis accélérée par les processus chimiques (Kepkay *et al.*, 1984). Les grains sont alors entourés de plusieurs couches d'oxydes (cf. III.5. Fig. 7).

### c) Cinétique :

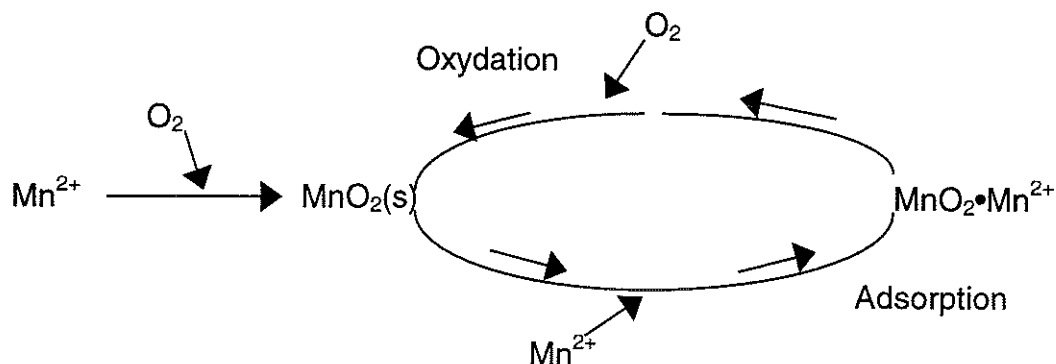
Les vitesses de réaction sont différentes selon la nature de l'oxydation et selon le métal. Ainsi, à pH neutre, le manganèse s'oxyde beaucoup moins vite que le fer.

**Les deux réactions peuvent être accélérées par les catalyseurs que sont (ou excrètent) les bactéries, par certaines conditions chimiques ou par les oxydes de fer et de manganèse.**

Dans ce dernier cas ces réactions sont autocatalytiques (Rott, 1985). Les cations  $Fe^{2+}$  et  $Mn^{2+}$  sont adsorbés sur la surface des oxydes ce qui permet une oxydation plus rapide).

Autocatalyse de l'oxydation du manganèse par les oxydes de manganèse :

Cette autocatalyse ne se produit qu'à pH élevé (pH = 8.6) et est possible dans l'aquifère.



Concernant les facteurs chimiques, la vitesse d'oxydation du fer et du manganèse augmente avec le pH et à pH constant, elle croît linéairement avec la pression partielle d'oxygène. C'est en partie ce que nous allons voir dans la partie suivante.

## I.3.2 Facteurs chimiques favorisant l'oxydation du fer et du manganèse

### 1) pH :

**La vitesse de réaction augmente donc quand le pH augmente** (Rott, 1985).

- En fait, le pH influe aussi sur la thermodynamique, mais moins que sur la cinétique.

- L'oxydation chimique du manganèse est observable, en milieu oxydant, à partir de pH = 7.2 (Mouchet, 1989). Il a été montré que cette vitesse était multipliée par 100 quand le pH augmentait d'une unité.
- Vers pH = 8.6, la réaction est autocatalytique (le MnO<sub>2</sub> produit sert de catalyseur à la réaction).
- Le pH joue aussi sur les phénomènes d'adsorption et de complexation du fer (le manganèse est rarement complexé ou adsorbé) :
  - A pH élevé, les particules et grains de l'aquifère sont chargées négativement. L'adsorption et la complexation des ions divalents et Fe<sup>2+</sup> sont alors possibles. Au contraire, si le pH est faible, les particules chargées positivement rendent l'adsorption et la complexation impossibles. Par exemple, la complexation du fer avec la silice est fonction du pH. En fait, au pH neutre dans les aquifères, cette complexation aura toujours lieu (à condition que la concentration en silice dissoute soit au moins égale à 15 mg/l).
- La concentration en CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> est fonction du pH. Quand le pH augmente, la concentration en CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> augmente (une hausse de 1 unité pH multiplie par 100 la concentration en CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) favorisant la formation et la précipitation de carbonates de fer et de manganèse insolubles.

<b>La vitesse d'oxydation augmente donc de façon exponentielle avec le pH</b>
---

L'oxydation chimique du fer peut commencer à pH = 3 ou 4 mais elle n'est visible qu'à partir de pH = 7. Pour le manganèse, la réaction est visible à partir de pH = 7.2 mais elle est plus lente que l'oxydation du fer.

En ce qui concerne l'oxydation biochimique, dans les deux cas elle nécessite un pH voisin de la neutralité :

- entre 6 et 8 pour le fer
- entre 7 et 8 pour le manganèse

## 2) eH, O<sub>2</sub> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:

- Ce paramètre est directement lié à l'oxygène dissous dans l'eau (quand O<sub>2</sub> > 4 mg/l) et aux nitrates. Il peut varier fortement tout au long de l'année dans l'aquifère (par exemple de -200 mV en été à 400 mV en hiver).
- En général, l'oxydation chimique du fer et du manganèse nécessite des eH plutôt élevés (> 250 mV) synonymes de milieu oxydant.
- Le fer semble plus sensible au potentiel redox que le manganèse car ce dernier reste dissous à des valeurs de eH plus élevées (cf. fig. 1). Ainsi, l'oxydation chimique du fer nécessite un eH supérieur ou égal à 250 mV alors que la réaction biochimique peut commencer à partir de 100 mV. Pour l'oxydation chimique du manganèse, il faut un eH minimum de 220 mV (la réaction est toutefois très lente). La réaction biochimique n'est observable qu'à eH = 450 mV.

On notera les différentes valeurs entre l'oxydation du fer et celle du manganèse.

## 3) rH :

Le rH est, par définition, un paramètre regroupant le pH et le potentiel redox eH. Il est défini comme étant égal à  $rH = \frac{eH}{29} + 2pH$ .

On considère que le milieu est réducteur si le rH est inférieur à 27 (c'est un choix de définition). Certains auteurs considèrent que le rH est un facteur suffisant pour décrire l'oxydation du fer et du manganèse même si d'autres auteurs préfèrent prendre séparément le pH et le eH.

**Il faut un rH minimum de 23 pour qu'il y ait oxydation (observable) du manganèse.**

## 4) Température :

- Elle joue sur la cinétique des processus d'oxydation.
- Quand la température augmente, en général l'activité des bactéries (catalyseurs de la réaction) augmente. Toutefois, il en va de même de la solubilité des métaux et des carbonates. A l'inverse la

solubilité de l'oxygène diminue. L'augmentation de la température n'est donc pas très favorable à l'oxydation du fer et du manganèse.

**D'après Stumm *et al.* (1992), il faudrait une augmentation de température de 15°C pour multiplier la vitesse d'oxydation du fer ferreux par dix. Ceci minimise donc le rôle de l'augmentation de température pour l'oxydation biochimique dans l'aquifère qui est un milieu tampon.**

#### 5) Concentration en silice dissoute :

La concentration en silice dissoute dans l'eau est importante car selon Mouchet *et al.* (1985), si cette dernière dépasse 15 mg.l<sup>-1</sup>, il y a complexation avec le fer.

**Dès lors, si les conditions oxydantes reviennent dans le milieu, au lieu de précipiter le fer ferreux restera en solution, maintenu par la silice, et se retrouvera dans l'eau pompée.**

#### 5) Pollution organique :

La pollution organique des aquifères joue un rôle très important. En effet, dans les aquifères non pollués par la matière organique, l'activité bactérienne est très réduite et l'oxygène n'est pas totalement consommé. C'est la fraction dissoute de la matière organique qui arrive dans la nappe soit depuis la surface, soit depuis le cours d'eau. Cette matière organique est oxydée par les bactéries et le milieu devient réducteur (cf. Réduction).

### 1.3.3 Conclusion :

**Que ce soit une réaction chimique ou biochimique, l'oxydation du fer est beaucoup plus facile et rapide que celle du manganèse.**

**La vitesse d'oxydation est fonction exponentielle du pH et fonction linéaire de l'oxygène dissous.**

#### L'oxydation purement chimique nécessite

- pour le fer :

- un pH = 3 ou 4 mais la vitesse de réaction est très lente. Une augmentation d'une unité pH multiplie la vitesse de réaction par un facteur 100.

- si pH = 7 à 9, la réaction est rapide et visible dans l'aquifère.

- un eH supérieur à 250 mV (pour que la réaction soit observable) cf. Fig. 2.

- pour le manganèse :

- si pH = 4 et à eH = 220 mV, la réaction est très lente (observée en laboratoire),

- si pH = 7.2, la réaction est observable dans le milieu naturel,

- si pH = 8.6, la réaction est autocatalytique (ce sont les oxydes de fer et de manganèse qui catalysent la réaction en adsorbant les ions

divalents) cf.

Fig.1

#### L'oxydation biochimique nécessite

- pour le fer :

un pH compris entre 6 et 8,

un eH compris entre 100 et 400 mV,

un rH compris entre 14 et 20,

une température comprise entre 10 et 25°C,

peu d'oxygène dissous (0 à 2 mg par litre),

- pour le manganèse : un pH compris entre 7 et 8,

un eH minimum de 450 mV cf. Fig.1.

Quand la teneur en oxygène est supérieur à 4 mg/l, l'oxydation est majoritairement chimique et dès qu'elle descend en dessous de 2 mg/l, l'oxydation biochimique intervient et catalyse la réaction chimique.

### 1.4) La réduction et la solubilisation du fer et du manganèse

Avertissement :

Aussi bien pour le fer que pour le manganèse, la réduction se fait principalement pour des oxydes **amorphes** ou pseudo- amorphes, car l'absence de structure cristalline fragilise l'oxyde et facilite la rupture des liens Mn-O et Fe-O (Gounot *et al.*, 1986 ; Lovley, 1991).

Dans tous les raisonnements que l'on fera sur la réduction des oxydes de fer et de manganèse, il faudra tenir compte de l'origine de ceux-ci (origine bactérienne ou minérale) pour ne pas raisonner sur des constantes de réactions inadaptées. Ces dernières sont toujours définies pour des espèces cristallines.

### **I.4.1 Mécanismes thermodynamiques et cinétiques**

#### **a) Thermodynamique :**

La réduction est indirectement liée à de nombreux paramètres physico-chimiques, biologiques et lithologiques (Nealson *et al.*, 1988 ; Ghiorse, 1988 ; Lovley, 1991).

Lors de la réduction des oxydes de fer et de manganèse, il y a transfert d'électrons et par suite d'oxygène de l'oxyde vers le composé réducteur (matière organique..).

Il faut qu'il n'y ait plus d'oxydes de manganèse pour que les oxydes de fer soient réduits (cf. tableaux 1 & 2, Fig.3)(Sigg *et al.*, 1994).

#### **Le fer**

Les oxydes de fer peuvent être réduits par :

- la matière organique,
- les sulfures pour donner des sulfates.

#### **Le manganèse**

Les composés qui peuvent réduire les oxydes de manganèse sont :

- la matière organique,
- les sulfures d'origine bactérienne (Lovley, 1991 ; Nealson *et al.*, 1989),
- l'ion ferreux qui est oxydé avant le manganèse (Lovley *et al.*, 1988),
- l'ammoniaque pour son oxydation en nitrates (nitrification) (Lovley, 1991),
- un large éventail de produits de fermentation (Di Ruggiero *et al.*, 1990).

(il a été montré que la réduction du manganèse peu être couplée avec l'oxydation du méthane (Gounot, 1994)).

#### **b) Impact des bactéries :**

- Réduction biochimique du manganèse (ce sont les mêmes processus pour le fer):

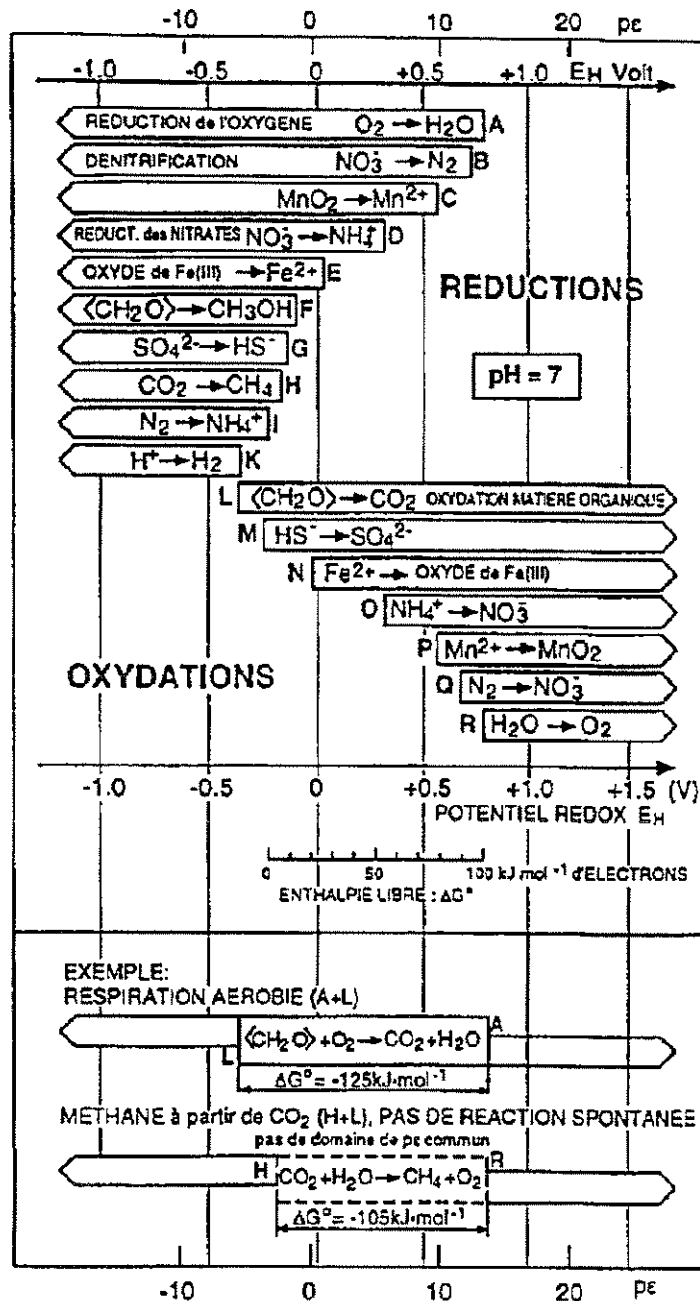
- Le mode d'action d'un grand nombre de bactéries est indirect. Elles font baisser le rH dans leur voisinage, ce qui entraîne la réduction chimique du fer et du manganèse (Di Ruggiero *et al.*, 1990). A ce propos, Gounot *et al* (1990) ont montré que sur 105 espèces prélevées dans l'aquifère, 82 étaient mangano-réductrices et la majorité de ces bactéries a fait diminuer les valeurs de pH et de eH fixées au début de l'expérience respectivement à 6.75 et 350 mV . La réduction biochimique peut donc se produire grâce à un grand nombre de bactéries. De plus, il a été montré que les quantités de fer et de manganèse dissous ne sont pas fonction du nombre de bactéries mais de leur activité (Gounot, 1994).

- la réduction peut aussi être liée à la production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans les sols par certaines bactéries (Dubinina, 1979).

#### **c) Cinétique :**

La réduction est beaucoup plus facile et rapide pour le manganèse que pour le fer (Gounot, 1994).

**Plus le pH et le eH sont faibles plus rapide est la réaction.**



La combinaison d'une réaction de réduction et d'une réaction d'oxydation (cf. également tableau 1 & 2) donne une réaction importante catalysée par l'intermédiaire des bactéries, dans les systèmes naturels.

Par exemple, si un système naturel contenant de l'oxygène contient des composants organiques (L) (pour simplifier on prend « CH<sub>2</sub>O » comme substrat organique), les réactions de réduction suivantes ont lieu, classées par ordre d'intensité de réduction croissante :

- (A+L) Consommation d'oxygène. Dès que tout l'oxygène est consommé, les réactions anaérobies de minéralisation suivent la séquence ci-après (diminution de l'enthalpie libre ΔG)
- (B+L) Réduction des nitrates (dénitrification)
- (C+L) Réduction des oxydes de manganèse
- (D+L) Réduction des nitrates en NH<sub>4</sub>
- (E+L) Réduction des hydroxydes de fer
- (F+L) Fermentation (par ex. fermentation alcoolique)
- (H+L) Fermentation méthanique

Fig. 3. Domaines de potentiel d'oxydoréduction pour des réactions catalysées par les bactéries (Sigg et al., 1994).

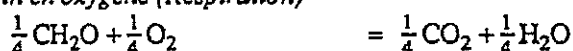


TABLEAU 1 Enthalpies libres de réaction standard,  $\Delta G^\circ$  à pH = 7, de réactions catalysées microbiologiquement (combinaison des réactions d'oxydation et de réduction notées dans la figure )

Exemple	Combinaison	$\Delta G^\circ_{\text{pH} = 7}$ kJ équivalent <sup>-1</sup>
Respiration aérobie	A + L	-125
Dénitrification	B + L	-119
Réduction des nitrates	D + L	-82
Réduction des sulfates	G + L	-25
Fermentation méthanique	H + L	-23
Fixation de N <sub>2</sub>	I + L	-20
Oxydation des sulfures	A + M	-99
Nitrification	A + O	-43
Oxydation de Fe(II)	A + N	-88
Oxydation de Mn(II)	A + P	-30

TABLEAU 2 Diminution progressive du potentiel rédox par les substances organiques. Séquence des réactions

*Besoin en oxygène (Respiration)*



*Dénitrification*



*Réduction des nitrates*



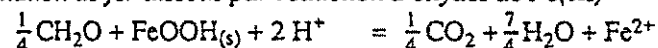
*Formation de manganèse dissous par réduction d'oxydes de manganèse*



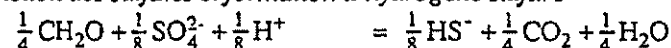
*Fermentation alcoolique*



*Formation de fer dissous par réduction d'oxydes de Fe(III)*



*Réduction des sulfates et formation d'hydrogène sulfuré*



*Fermentation méthanique*



Tableaux 1 & 2. Séquences de réactions d'oxydoréduction et leurs valeurs d'enthalpie libre (Sigg *et al.*, 1994).

## I.4.2 Facteurs chimiques favorisant la réduction du fer et du manganèse

### 1) pH :

La réduction chimique de ces métaux se fait à des pH acides. Il est théoriquement possible d'arrêter cette réaction en élevant le pH à la valeur 7 (la vitesse de réaction est alors très faible) à condition que le milieu soit oxydant.

### 2) eH, O<sub>2</sub> et NO<sub>3</sub><sup>2-</sup> :

Pour mémoire, le potentiel redox est lié à l'oxygène dissous (quand ce dernier est présent à des teneurs supérieures à 4 mg/l dans l'eau) et aux nitrates (quand O<sub>2</sub> < 4 mg/l). Les faibles valeurs (< 200 mV) correspondent à un milieu réducteur et donc à la solubilisation du fer et du manganèse. Pour qu'il y ait réduction du fer et du manganèse, il faut que la teneur en oxygène soit inférieure à 4 mg/l et que la teneur en nitrates soit inférieure à 10 mg/l.

Les nitrates sont le comburant utilisé par les bactéries pour leur respiration quand il ne reste plus d'oxygène. Quand la teneur en nitrates est inférieure à 10-20 mg/l, les oxydes de fer et de manganèse sont une source d'oxygène plus facilement mobilisable cf. Fig. 4).

### 3) rH :

Il semblerait que la baisse du rH en dessous de 27 soit nécessaire mais pas suffisante à la libération de Mn<sup>2+</sup> (Garcia *et al.*, 1994).

Si rH < 27, la réduction du fer et du manganèse est possible (d'autres facteurs entrent alors en jeu).

Si rH < 21, il y a réduction chimique du fer et du manganèse (Labarre, 1992).

### 4) La matière organique (cf. I.4.4) :

C'est un paramètre qui joue sur la diminution des teneurs en oxygène et en nitrates et donc sur la solubilisation du fer et du manganèse.

En fait, la matière organique est un réducteur car elle joue le rôle de donneur d'électron.

S'il n'y a pas de source de carbone organique, les bactéries hétérotrophes ne se développent pas. L'oxygène est alors encore disponible dans la nappe et les oxydes de fer et de manganèse sont stables.

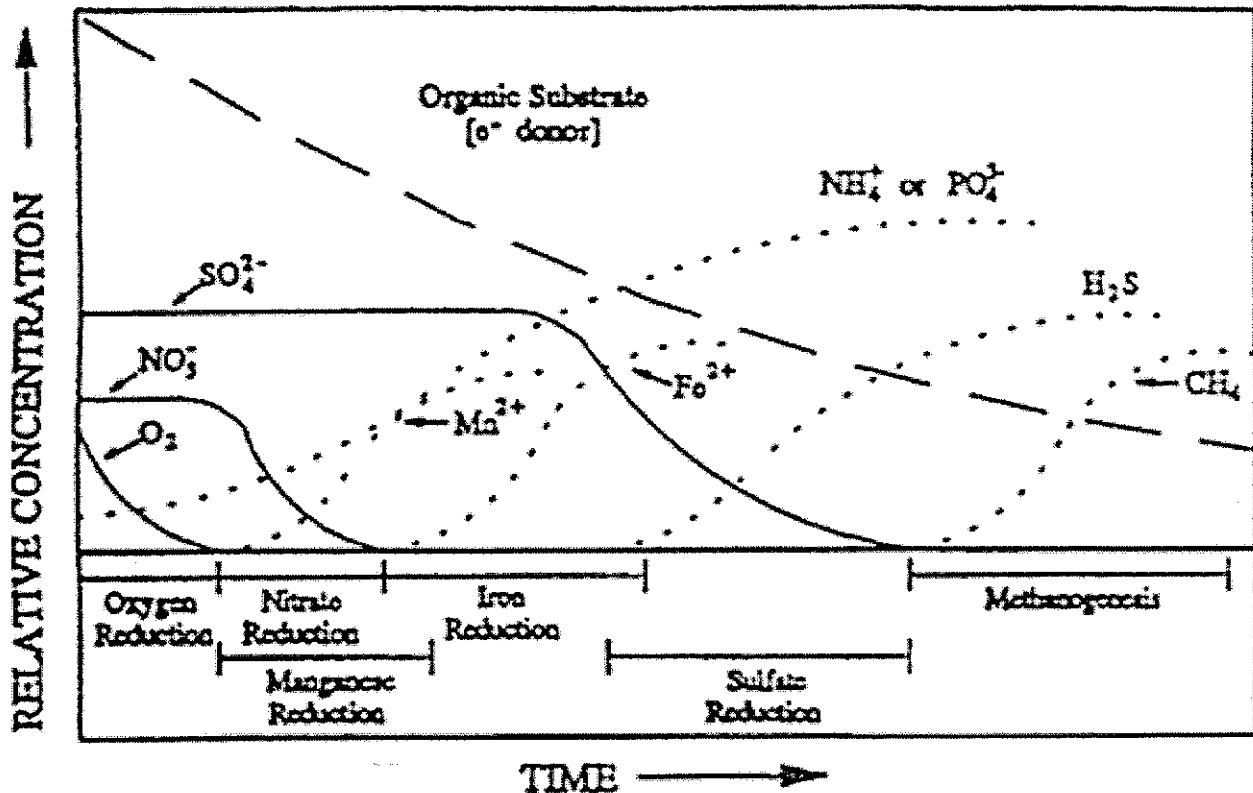


Fig. 4 : Séquence de respiration

### 1.5 Présence de fer et de manganèse : impact des facteurs géologiques, structuraux et hydrodynamiques.

Voyons maintenant l'influence de la géologie de l'aquifère sur l'apparition de fer et de manganèse dissous.

#### 1) Couche superficielle de limons :

Du fait de leur formation (divagation du lit du cours d'eau entraînant la formation de lentilles de sables puis d'argiles lors des crues), la majorité des aquifères alluviaux sont recouverts en surface, d'une couche de matériaux fins (limons ou argiles). Cette couche imperméable d'épaisseur variable (0 à 5 m) suffit à limiter les échanges entre la nappe et l'atmosphère (oxygène, polluants...). Cette couche est donc une protection naturelle pour la nappe.

Mais la présence de cette couverture de limons argileux au-dessus de la couche aquifère favorise l'installation des conditions réductrices en empêchant l'oxygénation de la nappe depuis l'atmosphère. Ce phénomène est accéléré quand la nappe est "noyée" et qu'elle devient captive. **Il a été montré que l'apparition du manganèse se produit lorsque le niveau piézométrique de la nappe atteint la couche de limons argileux.**

Si la couverture est constituée de limons sableux et à plus forte raison de sables, l'aération est possible et les conditions oxydantes sont conservées (Chauve *et al.*, 1986). La quantité de métaux dissous dans l'eau est moins fonction de l'épaisseur des limons que de leur composition granulométrique (Abiven, 1986).

Remarque : cette couche de limons superficiels n'a pas une épaisseur constante dans l'espace. Son épaisseur varie de 0 à quelques mètres.

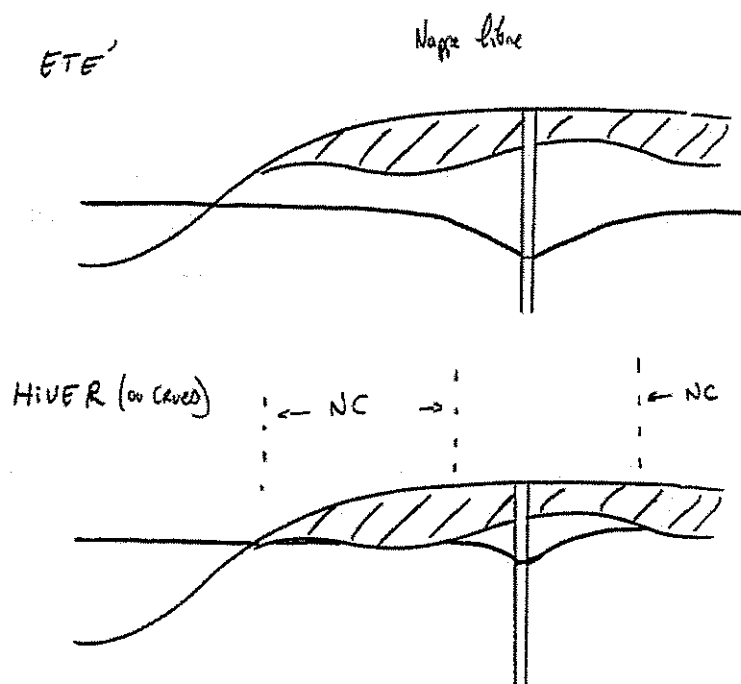
Il est possible de faire des cartes d'épaisseur des limons superficiels (cf. Diagnostic)

### Captivité liée à la présence de limons superficiels :

Cette captivité dépend :

- du niveau piézométrique qui est fonction du niveau dans la rivière et de la saison,
- de l'épaisseur des limons (plutôt de la profondeur qu'ils atteignent).

Le niveau piézométrique est haut en hiver, après les crues ou hors période de pompage (cf. schéma 1 & Variations temporelles).



**Schéma 1 : Battement été/hiver de la nappe.**

Il est possible d'avoir des cartes de captivité de la nappe en superposant une carte piézométrique avec la carte nivelée des épaisseurs des limons. On obtient alors une carte où sont visibles les zones les " plus captives ", zones où le risque de trouver du fer et du manganèse est le plus grand (cf. schéma 2).

Définition personnelle : l'expression " plus captive " signifie que la différence (niveau piézométrique - cote du mur des limons) est plus grande.

## REALISATION D'UNE CARTE DE CAPTIVITE' DE NAPPE

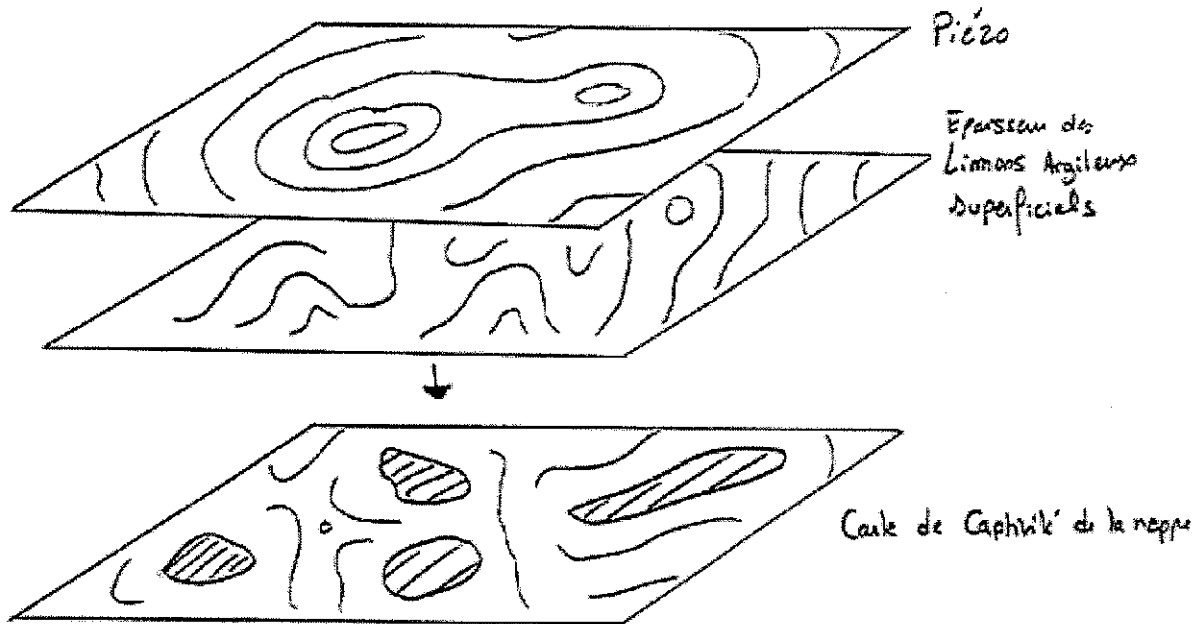


Schéma 2 : Réalisation d'une carte de captivité

La couverture de l'aquifère joue donc sur les apports d'oxygène et de nitrates depuis la surface, donc sur les conditions d'oxydoréduction de l'eau de la nappe. La captivité de la nappe entraîne également la dénitrification mais cette réduction des nitrates est immédiatement suivie de la libération de manganèse et de fer. Il faut donc trouver un compromis : pas de manganèse et peu de nitrates.

### 2) Lentilles argileuses :

Les lentilles argileuses fréquentes dans les aquifères alluviaux entraînent l'instauration de conditions réductrices de plusieurs manières :

- une baisse de la vitesse de circulation de l'eau et donc un recyclage moins rapide (cf. 3),
- une meilleure fixation des bactéries du fait de la petite taille des particules et donc d'une faible porosité (les bactéries fixées sont plus actives (cf. Annexe)),
- une plus ou moins grande richesse en matière organique qui sera décomposée par les bactéries,

Mais - une quantité importante de fer divalent peut être adsorbé ou directement inséré entre les feuillets des minéraux argileux (le manganèse n'est pas retenu par les lentilles argileuses silicatées) (Chauve et al, 1986).

Souvent, des conditions réductrices dominent sous les lentilles argileuses et si un forage traverse une de ces lentilles argileuses, on peut craindre la présence de fer et de manganèse dissous dans l'eau pompée.

### 3) Vitesse de circulation de l'eau dans l'aquifère :

La solubilisation du fer et du manganèse est favorisée à la fois par des vitesses trop fortes et par des vitesses trop faibles.

- La vitesse trop élevée semble être la cause d'un développement bactérien accéléré : lorsque la vitesse de circulation de l'eau dans l'aquifère dépasse 1 cm/s, il y a décrochages des particules fines (sur lesquelles sont fixées bactéries, métaux et divers nutriments). Il y a alors création d'un flux nourricier important (azote, phosphore, matière organique) permettant le développement en masse des bactéries aussi bien oxydantes que réductrices. En milieu oxydant, il y aura alors précipitation du fer et du

manganèse alors qu'en milieu réducteur c'est leur solubilisation qui se produira. Ainsi, Detay (1993) signale que dans les captages de l'Yprésien, il n'y a pas de biomasse colmatante aux endroits où la vitesse est inférieure à ce seuil de 1 cm/s. De même, en milieu réducteur, on remarque que les teneurs en métaux les plus élevées sont observées dans ces zones de fortes vitesses de circulation de l'eau).

Les vitesses de circulation élevées se produisent dans les aquifères très perméables, dans les zones de resserrement des isopièzes et donc à proximité des pompages.

Toutefois, une grande perméabilité :

- permet le passage d'acides organiques (depuis la surface) qui vont former des complexes avec le fer (un peu avec le manganèse) et le garder sous forme de cation divalent (Chauve *et al.*, 1986).
- permet une meilleure réoxygénation depuis la surface
- ne permet pas la fixation des bactéries (préférant les particules plus fines offrant plus de surface.

- Une vitesse de circulation trop faible de l'eau ne permet pas un recyclage rapide de l'eau. Le stock d'oxygène est alors vite épuisé.  
Les vitesses de circulation faibles sont présentes dans les lentilles argileuses et les aquifères avec un substratum en forme de cuvette (Abiven, 1986). Ce seront des lieux favorables à l'instauration de conditions réductrices.

#### Cas des bras morts des cours d'eau :

Les bras morts des cours d'eau sont des sites de stagnation des eaux. Cette stagnation entraîne une anoxie en profondeur et sur les berges. Il serait donc préférable de ne pas implanter de captages à proximité des bras morts des cours d'eau.

#### **4) Caractère carbonaté ou siliceux de l'aquifère :**

- Si l'aquifère est carbonaté, les teneurs en fer et manganèse dissous seront réduites par la formation et la précipitation de carbonates de fer et de manganèse  $\text{FeCO}_3$  (sidérite) et  $\text{MnCO}_3$  (rhodochrosite) (Abiven, 1986).  
Il semblerait toutefois que les carbonates aient seulement un rôle limitatif pour les concentrations élevées : ainsi, la dissolution du fer est possible jusqu'à une concentration de 2 mg/l car au-delà précipite la sidérite. Dans les milieux carbonatés, les concentrations en  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  ne dépassent donc pas quelques mg par litre (Labarre, 1992).
- Par contre, si l'aquifère est plutôt siliceux, son acidité naturelle favorisera la mise en solution du fer (Abiven, 1986). De plus, si le milieu redevient oxydant, le fer complexé avec la silice peut rester dissous dans l'eau.

#### **5) Envaselement du fond et des berges du cours d'eau :**

Les fonds des cours d'eau partiellement colmatés par des matériaux fins (argiles et limons) sont des lieux propices à l'installation de conditions réductrices. **La concentration en manganèse total est proportionnelle à la fraction (argile + limons) des vases des fonds des cours d'eau (Di Ruggiero, 1989).**

Les bords internes des méandres du cours d'eau, où la vitesse de l'eau est la plus faible, se colmatent préférentiellement.

Pendant une forte crue, le lit du cours d'eau peut être décolmaté naturellement.

Si ce n'est pas le cas, la berge devient alors un site favorable aux micro-organismes. Ceux-ci s'y développent en oxydant la matière organique sédimentée. Dès lors, la respiration des bactéries fait baisser l'oxygène et les nitrates. Le milieu devient anoxique et toute l'eau qui passera du cours d'eau à la nappe sera assez réductrice pour la libération du fer et du manganèse présents dans l'aquifère.

#### **6) La teneur en nitrates**

Dans un aquifère "pollué" par les nitrates (et à l'équilibre), le fer et le manganèse dissous sont inexistantes.

Dans les aquifères alluviaux, la teneur en nitrates est presque toujours très faible (car on a atteint le stade de la réduction des oxydes de fer et de manganèse) et inférieure à celle de l'eau de la rivière.

Suivre l'évolution de la teneur en nitrates dans la nappe peut donc permettre de prévoir l'apparition de fer et de manganèse dissous.

### ***1.6 Rôle de la matière organique***

Le niveau de pollution organique de l'aquifère est un facteur de solubilisation du fer et du manganèse (Gounot, 1994) :

- si la nappe est polluée (ex : une pollution a entraîné une eutrophisation des cours d'eau), l'activité bactérienne pourra entraîner l'installation de conditions réductrices.
- si l'aquifère est sain (oligotrophe), les bactéries sont presque inactives. Le risque de mise en solution du fer et du manganèse est alors très faible.

La matière organique peut avoir plusieurs origines : le cours d'eau, les sédiments (matière organique sédimentée), ou le sol :

- La matière organique apportée par le cours d'eau est parfois liée à la photosynthèse mais la plus grosse partie provient des rejets de stations d'épuration (ou des rejets "sauvages") dans le cours d'eau, rejets qui sont beaucoup moins dilués en basses eaux. Comme la photosynthèse et la forte concentration des rejets sont des phénomènes à pic printaniers voire estivaux, la quantité et la concentration de matière organique seront donc maximales pendant le printemps et le début de l'été (avec un regain en automne). La concentration en matière organique dans la nappe (due à l'infiltration depuis le cours d'eau) présentera un pic qui sera décalé dans le temps selon l'éloignement au cours d'eau. C'est probablement cette cyclicité d'apports de matière organique (bloom algal au printemps et feuilles mortes en automne) qui influence les variations saisonnières des teneurs en manganèse et en fer dissous.

- La matière organique présente dans les sédiments (au fond du cours d'eau) est "permanente" et non pas cyclique comme la matière organique phytoplanctonique.

Les sédiments seront donc, tout au long de l'année, un site de réduction de la matière organique.

Comme l'oxygène y aura, très vite, été consommé, il y aura réduction des nitrates, des oxydes de manganèse puis des oxydes de fer. Effectivement, les teneurs en fer et en manganèse dissous dans les sédiments de fond de rivière, sont élevées toute l'année.

Les sédiments sont donc un mini-environnement réducteur permanent où il faut éviter de pomper. Ces sédiments sont localisés dans les rives convexes formées par les méandres du cours d'eau (Garcia *et al.*, 1994).

- La matière organique sédimentaire peut aussi se présenter sous d'autres formes : niveaux tourbeux, bois en décomposition. Ces niveaux organiques ont souvent des concentrations en fer et manganèse très élevées (Chauve *et al.*, 1986).

- la matière organique du sol qui, lors d'épisodes pluvieux, rejoint la nappe pour y être oxydée par les micro-organismes.

### ***1.7 Conclusion***

**La réduction du manganèse est plus rapide que celle du fer et cette dernière ne débutera qu'après la disparition des oxydes réactifs de manganèse.**

**Pour les deux métaux, les oxydes réactifs, c'est-à-dire ceux susceptibles d'être réduits, sont préférentiellement les oxydes amorphes.**

**C'est la présence de matière organique qui entraîne dans un premier temps la disparition de l'oxygène et des nitrates puis les réductions du fer et du manganèse.**

**Dès que le rH est inférieur à 21, la réduction se produit et elle est de plus en plus rapide quand le rH baisse.**

## II) Concentration en fer et en manganèse : synthèse des phénomènes de l'aquifère jusqu'à la pompe

### II.1) Variabilité spatiale

Elle est due à :

- l'hétérogénéité de l'aquifère :

du fait de l'hétérogénéité de la granulométrie, de la texture et de la richesse en matière organique des aquifères alluviaux, les concentrations en fer et en manganèse varient beaucoup au sein de l'aquifère (Recoules, 1984).

Les concentrations en manganèse sont toutefois plus régulières que celles en fer.

On peut avoir simultanément les espèces dissoutes et les espèces précipitées à deux endroits très proches du fait de l'hétérogénéité des conditions réductrices : le stock d'oxydes réactifs n'est donc jamais épuisé.

- l'hétérogénéité des conditions hydrodynamiques :

Mallessard (1983) a constaté que les concentrations en fer et en manganèse sont plus élevées dans les zones d'écoulement convergent ou dans les zones de resserrement des isopièzes (circulation rapide de l'eau donc accroissement de l'activité bactérienne) (voir Impact des pompages et Facteurs géologiques).

- la distance au cours d'eau :

Lors de la mise en place du pompage, les conditions d'oxydoréduction varient en fonction de la distance au cours d'eau. En général, il y a plus de manganèse dissous à proximité du cours d'eau (cf. Fig.5) (Bourg, 1992). Les conditions réductrices créées au niveau de la berge se propagent dans la nappe mais seulement dans la partie noyée de la nappe.

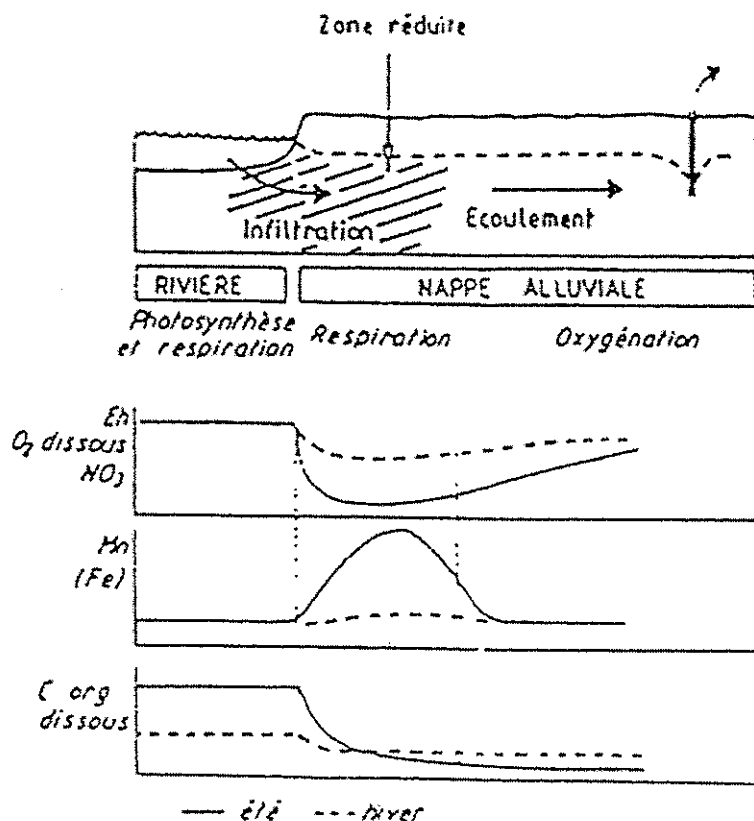


Fig. 5. Processus biogéochimiques observés en zone réduite (Bourg, 1992).



## II.2) Variabilité temporelle

On constate que les variations des teneurs en fer et en manganèse ne sont pas corrélées entre elles (Chauve *et al.*, 1986). Alors que le manganèse a des variations lentes et de faible amplitude, le fer varie rapidement avec une grande amplitude.

Les teneurs les plus élevées sont mesurées au printemps et en été. Toutefois, en période de crue, le niveau de la nappe peut remonter et entraîner la captivité de cette dernière (cf. Schéma 1).

La production primaire est plus grande au printemps, ce qui implique une plus forte concentration en carbone organique dissous dans l'eau à la fin du au début de l'été (Chauve *et al.*, 1986).

Toute modification du niveau de la nappe peut remobiliser les oxydes réactifs présents en grande quantité dans la zone de battement de la nappe (Labarre, 1992).

**Remarque :** Souvent, il existe un retard entre l'événement responsable de la réduction du fer et du manganèse et leur apparition dans l'eau pompée. Ce retard est proportionnel à la distance entre le puits et le cours d'eau. Il est dû au temps de transfert de la modification dans le cours d'eau (onde de crue, bloom algal). Ce retard peut aussi bien être de l'ordre de la journée que de l'ordre du mois.

## II.3) Facteurs anthropiques

L'apparition du fer et du manganèse est souvent liée à une modification survenue dans la bassin versant. On constate parfois que les problèmes de qualité ne surviennent qu'après plusieurs années d'exploitation. Nous verrons ci-dessus trois exemples de modification du bassin versant pouvant entraîner la réduction du fer et du manganèse

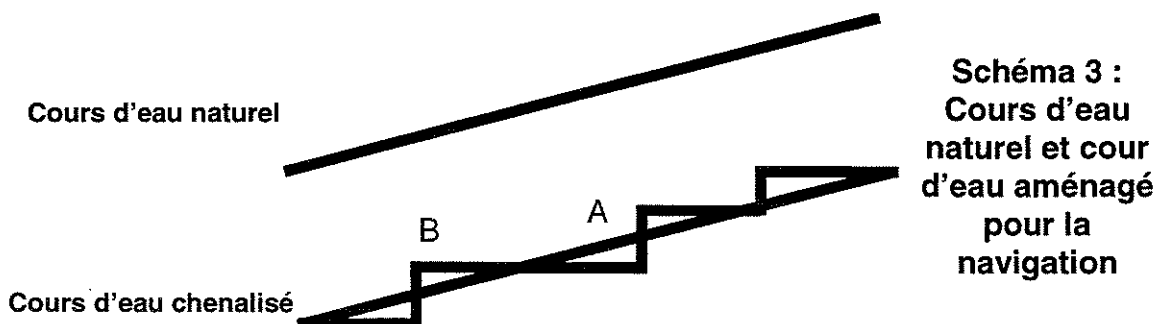
### 1) Construction d'une retenue :

- La construction d'une retenue d'eau (barrage réservoir..) peut provoquer en aval une baisse du débit du cours d'eau entraînant la sédimentation des particules fines et la formation de vases où les concentrations en fer et en manganèse dissous sont élevées.
- De même, cette baisse de débit est accompagnée d'une baisse du niveau du cours d'eau et de la création de bras morts et autres volumes d'eau stagnante favorables à l'installation de conditions réductrices. De nombreux auteurs ont d'ailleurs observé le lien entre la construction d'une retenue et l'apparition de manganèse dans la nappe en aval.

### 2) Chenalisation d'un cours d'eau :

A moins que son fond ne soit colmaté, le cours d'eau est en équilibre avec la nappe. Si le niveau d'eau varie (crue..) le niveau piézométrique varie aussi (avec un temps de retard proportionnel à la distance au cours d'eau).

La chenalisation du cours d'eau avec construction d'écluses entraîne en certains points une remontée du niveau dans le cours d'eau puis dans la nappe, favorisant la mise en captivité de celle-ci (cf. schéma 3). En A, le niveau final de la nappe sera inférieur au niveau initial alors qu'en B, le niveau de la nappe sera plus élevé. Ainsi, en B, si la nappe était dénoyée, elle pourra devenir captive à cause de cette élévation de son niveau.



### 3) Réalisation d'un champ captant (cf. Impact des pompages) :

La mise en place d'un pompage près d'un cours d'eau peut avoir des conséquences néfastes sur la qualité de l'eau de la nappe, surtout si la berge est colmatée par un dépôt de vase.

En effet, lors d'essais de pompage ou en exploitation, les variations brusques de régime entraînent des transferts de pression capable de décrocher des particules (colloïdes ou oxydes..) sur lesquelles sont adsorbées des substances indésirables dont le fer et le manganèse (cela est d'autant plus vrai que l'aquifère est perméable) (Labarre, 1992)(cf. Impact des pompages).

Eviter les changements brusques et fréquents de régimes en instaurant une montée progressive du débit peut être une solution au problème.

## **II.4) Impact des pompages**

### 1) Sur la qualité de l'eau :

L'impact des pompages sur la qualité de l'eau pompée a été montré par plusieurs auteurs dont Labarre en 1992.

- Localement, le pompage peut dénoyer la nappe et modifier les conditions d'oxydoréduction (cf. Facteurs géologiques de la réduction). Notons que le type de forage peut jouer sur la captivité de la nappe : en effet, pour un débit donné, un forage à drains rayonnants rabat moins la nappe qu'un forage à drain vertical classique.
- Si le puits est près d'un cours d'eau, les variations brusques de régime peuvent entraîner un décrochage des particules (colloïdes ou oxydes de fer et de manganèse) initialement fixées aux grains et ainsi modifier la qualité de l'eau (si le rabattement dû au pompage atteint le cours d'eau).

### 2) Sur l'état du puits :

- Le contact de l'eau avec l'air au niveau du puits peut charger cette eau en oxygène et entraîner la précipitation biochimique du fer et du manganèse. Il y a alors colmatage du puits par une bioglycée (mélange d'oxydes de fer et de manganèse et de colonies de bactéries).
- Le rabattement créé par le pompage entraîne un apport vers la pompe de nutriments, de matière organique dissoute et permet donc le développement bactérien au niveau de la crépine, à l'interface entre air-eau. Le résultat est le colmatage des ouvrages (crépine, tubage), de l'aquifère et du massif filtrant.

## **II.5) Conclusion**

**L'hétérogénéité de l'aquifère et des conditions hydrodynamiques semblent être responsables de l'hétérogénéité des teneurs en fer et manganèse dissous mesurées.**

**Les teneurs en fer et manganèse dissous ne sont pas corrélées entre elles : alors que les teneurs en fer dissous sont très variables dans l'espace et dans le temps, celles en manganèse évoluent plus lentement.**

**La saisonnalité de ces teneurs pourrait être liée aux apports de matière organique, mais dans beaucoup de cas la saisonnalité est « altérée » par d'autres phénomènes (captivité de la nappe en hiver, lessivage des sols humifères en automne...).**

**L'apparition de fer et de manganèse au bout de plusieurs années d'exploitation d'un captage peut être due : - à la lenteur de l'installation des conditions réductrices au sein de l'aquifère  
- à la modification du bassin versant (création d'une retenue, augmentation du débit pompé au captage..)**

Ces conditions réductrices arrivent comme un front de réduction qui se propage dans l'aquifère depuis le cours d'eau.

### III) Problèmes liés à la présence de fer et de manganèse dans l'eau destinée à l'alimentation en eau potable : Colmatage des aquifères et des équipements

#### 1) Colmatage chimique de la crépine, du massif filtrant et de l'aquifère par le fer et le manganèse (Detay, 1993) (cf. Fig. 7) :

Les causes d'un tel colmatage résident dans un apport d'oxygène (généralement au sommet des crépines ou au niveau de la partie supérieure de drains horizontaux). Celui-ci peut provenir de la surface dans le cas d'une nappe libre ou par le forage dans le cas d'une nappe captive ou semi-captive.

On peut distinguer trois types de dépôts :

- des composés d'hydroxydes de fer et de manganèse,
- des dépôts ferrugineux mélangés à des dépôts calcaires,
- des dépôts floconneux, granuleux et colloïdaux.

Dans le premier cas, il s'agit de concrétions fer-manganèse que l'on peut observer dans la zone de battement de la nappe quand la crépine est dénoyée. Alors, toute tentative de traitement est vouée à l'échec. L'impuissance des traitements est due à la complexation des hydroxydes avec de la matière organique ou des floccs bactériens : cette matière organique les protège contre tous les agresseurs chimiques.

Dans les deux autres cas, on peut traiter à l'acide comme pour les carbonates.

*Le mélange équilibré de différents produits (acide minéral + acide organique) permet un traitement simultané des incrustations et une désinfection de l'ouvrage, ce qui est nécessaire car la majorité de ces dépôts est favorisée par les bactéries.*

#### 2) Colmatage biologique (Detay, 1993):

Les signes de colmatage lié à une activité bactérienne sont maintenant bien connus.

Ils se manifestent par la présence de masses ou d'agglomérations gélatineuses ou visqueuses qui adhèrent indifféremment sur toute partie du captage et de la pompe.

Ces amas gélatineux sont constitués de bactéries et d'oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse. Les crépines s'obstruent progressivement, allant parfois jusqu'à entraîner une réduction du débit supérieure à 50 % de la productivité habituelle de l'ouvrage.

Bourguet et al. (1985) ont eux aussi conclu que le degré de colmatage biologique est lié à la vitesse de circulation de l'eau dans l'aquifère (cf. I.4.3).

Pour des vitesses inférieures à 1 cm/s, le colmatage est négligeable (par rapport à la durée de vie d'un captage). Par contre, si les vitesses dépassent le cm/s, le colmatage devient très important.

Ce colmatage une fois lancé provoque une perte de charge au niveau du puits.

Le fort rabattement engendré entraîne à son tour une accélération de la circulation de l'eau.

Le colmatage est alors auto-entretenu, autocatalytique.

Il convient donc de traiter les puits colmatés avant d'atteindre le point de non-retour.

Le colmatage va de paire avec une baisse de la productivité du captage. En mesurant régulièrement le débit pompé et le rabattement et en positionnant le point correspondant sur un graphe  $s(Q)$ , il est possible d'évaluer le colmatage à partir de la perte de charge (grâce à l'éloignement du point de la courbe caractéristique du forage).

La figure 7 résume le processus de colmatage d'un forage.

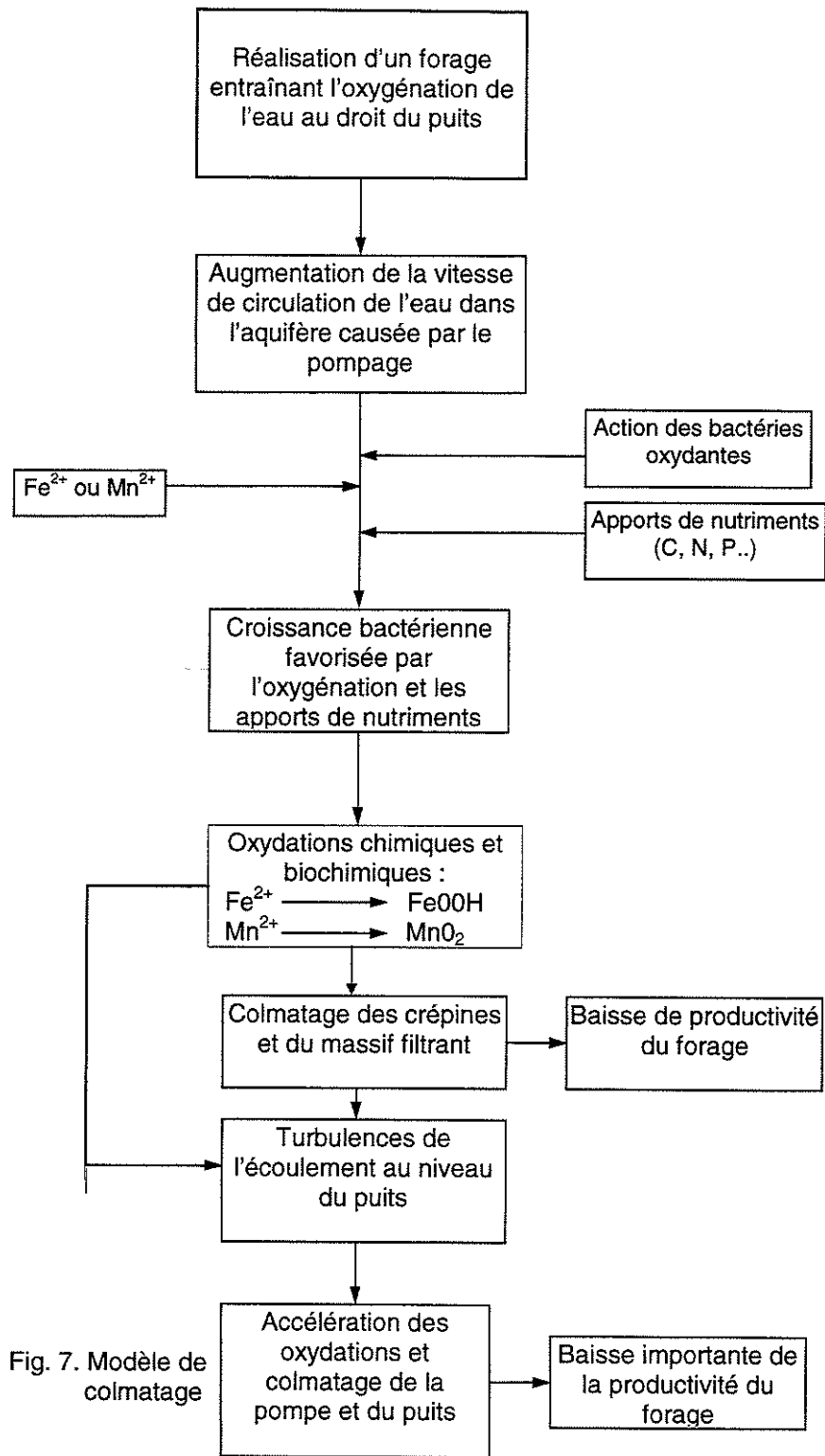


Fig. 7. Modèle de colmatage

## COLMATAGE

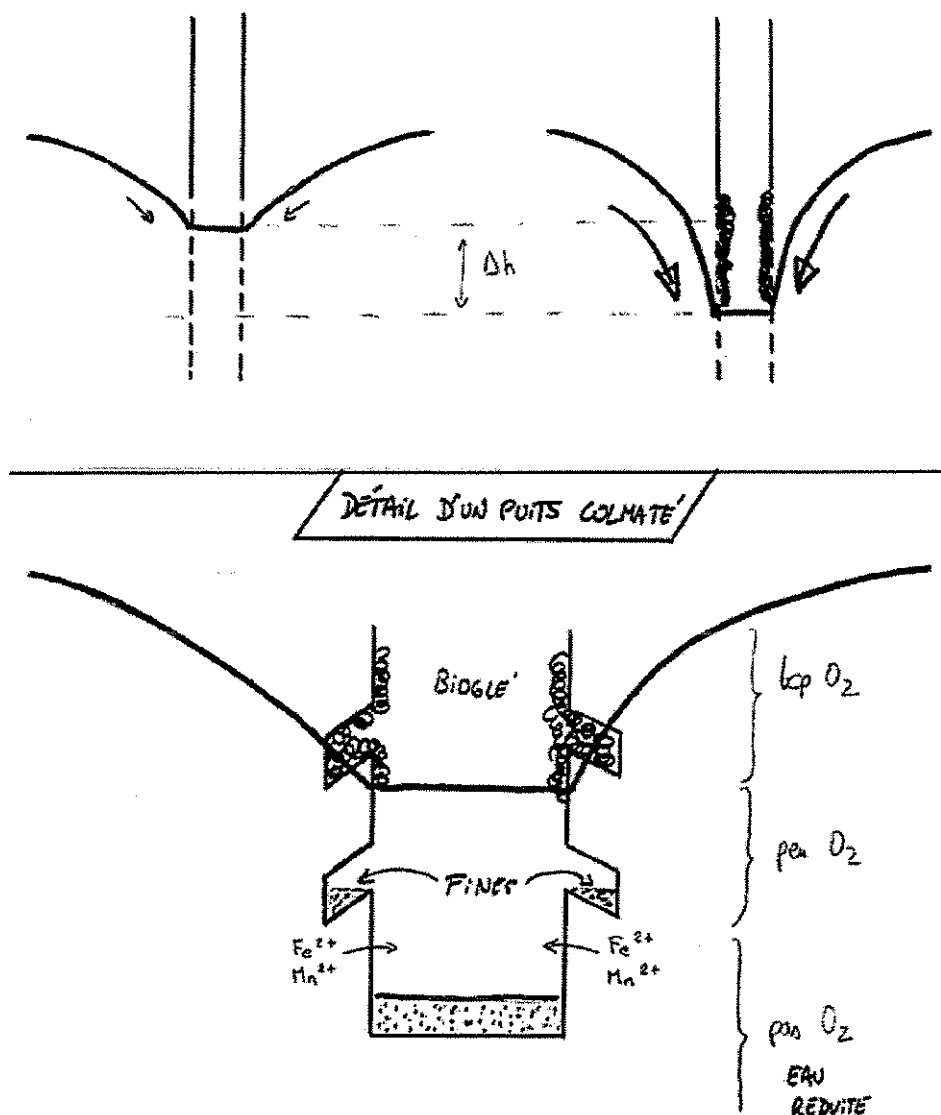


Schéma 4 : Exemple de colmatage d'un puits à barbicanes

Ce colmatage peut se produire :

- au droit de la crépine,
- au sein du massif filtrant,
- au sein de la formation aquifère.

Pour lutter contre ce colmatage biologique, il convient généralement d'injecter, sous pression ou par gravité, des produits stérilisants, type chlore (eau de javel...), de permanganate de potassium, de peroxyde d'hydrogène. La combinaison de ces produits avec un acide donne de meilleurs résultats

Quoi qu'il en soit, le traitement utilisé doit satisfaire à deux impératifs : la conservation de la potabilité des eaux (qui seront exploitées à la fin du traitement) et la conservation des équipements de captage et de pompage (crépine et tubage qui ne peuvent être remplacés).

Des traitements préventifs continus ou discontinus peuvent être mis en place quand on soupçonne un développement bactérien imminent. Grâce à l'étude des vitesses, on peut estimer le volume d'aquifère colmaté (donnée nécessaire pour la mise en place d'un traitement)

Le schéma 4 montre d'une part l'effet autocatalytique du colmatage (à cause de la perte de charge qui augmente) et d'autre part le colmatage d'un puits à barbacane. On distingue trois niveaux différents d'oxygénation de l'eau. Le colmatage biologique commence donc au contact air/eau et descend le long du puits en même temps que cette interface air/eau (à cause de la perte de charge engendrée).

## IV) Diagnostic d'un aquifère

Le problème du fer et du manganèse est très complexe mais en général, le degré de captivité et le taux de pollution organique de la nappe permet d'apprécier en partie le risque de contamination de l'eau pompée.

Les concentrations présentes dans les aquifères non pollués (bien oxygénés) sont très basses, et augmentent rapidement lors de l'installation des conditions anaérobies suite, par exemple, à une pollution organique (car tout l'oxygène sera consommé pour l'oxydation du carbone organique). La présence de matière organique est une condition nécessaire mais non suffisante à la contamination des aquifères par le fer et le manganèse. En effet, il faut un manque d'oxygène puis de nitrates pour que les oxydes de fer et de manganèse soient réduits.

### IV.1) Mesures physico-chimique à effectuer :

Ces mesures sont à effectuer au moins deux fois dans l'année (en été et en hiver) dans le puits et dans un piézomètre proche du cours d'eau.

Les mesures à faire sont (entre parenthèses les valeurs en dessous desquelles la réduction est susceptible de se produire) :

pH ( 7 )

O<sub>2</sub> ( 4 mg/l )

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ( 15 mg/l )

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

**Matière organique biodégradable**(à surveiller surtout dans le piézomètre proche du cours d'eau)

**Fe et Mn dissous**

**Fe et Mn**

**Silice ( à partir de 15 mg/l, la silice se complexe avec le fer ferreux )**

**CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (plus il y en a et mieux c'est !)**

**CO<sub>2</sub> libre**

Il est nécessaire de surveiller dans l'eau l'évolution des teneurs en l'oxygène, **en nitrates** et en sulfates.

La baisse de la concentration en nitrates dans la nappe est un très bon indicateur de milieu réducteur (à condition que la région soit « polluée » par les nitrates), l'autre indicateur qui est le pH étant très difficilement mesurable dans l'aquifère

**Si cette teneur baisse depuis un certain nombre d'année (à apport constant sur le BV), on peut penser qu'il y a dénitrification ou réduction des nitrates et donc que la réduction des oxydes de manganèse est imminente.**

La mesure du CO<sub>2</sub> dissous comparée à celle déduite de la valeur du pH permet de savoir s'il y a un excès de production de CO<sub>2</sub>, excès qui serait d'origine bactérienne et synonyme de conditions réductrices dans le milieu (Labarre, 1992) (en effet, on remarque que les fortes teneurs en CO<sub>2</sub> correspondent à des fortes concentrations en fer et manganèse dissous).

**En mesurant la proportion de fer et de manganèse total dans les sédiments de l'aquifère, on peut se faire une idée du rapport (fer dissous/manganèse dissous) que l'on aurait si les conditions étaient assez réductrices pour solubiliser tout le fer.**

## **IV.2) Analyse de la captivité de la nappe**

Pour cela, établir une carte de captivité de la nappe à l'aide d'une carte des épaisseurs des limons argileux de surface et d'une carte piézométrique pour différentes conditions aux limites (crue, arrêt d'exploitation, exploitation intensive...)( cf. Schéma 2).

Pour cela, il faut tout d'abord mesurer l'épaisseur de la couche aux noeuds d'un maillage prédéfini, en utilisant une tarière ou des méthodes géophysiques (mesure de la résistivité) puis déterminer cette valeur aux autres points en les estimant par n'importe quelle méthode d'interpolation (par exemple le krigeage). Les cartes obtenues permettent de savoir quelles sont les zones où la couverture limoneuse est très peu épaisse pour y implanter de nouveaux puits.

Cette méthode permet d'évaluer le risque de captivité de la nappe au niveau de chaque puits.

## **IV.3) Analyse du colmatage des berges du cours d'eau**

### **Mise en évidence du colmatage du lit du cours d'eau :**

Il existe au moins trois méthodes :

- Piézométrique, en mesurant le niveau de la nappe dans un piézomètre près de la berge et en le comparant au niveau du cours d'eau.
- Par traçage, en mettant un traceur (rhodamine, NaCl...) sous une cloche immergée et en suivant l'arrivée du traceur dans un piézomètre près de la berge.
- Hydrobiologique, en étudiant les espèces d'oligochètes présents dans les sédiments de berge

## **IV.4) Analyse du vieillissement du captage**

Il est nécessaire d'effectuer un suivi de l'état du captage en mesurant le rabattement en fonction du débit pompé. La courbe caractéristique initiale sert alors de référence pour savoir s'il y a eu perte de productivité.

# **V) Sur quoi pouvons-nous agir ?**

## **V.1) Sur l'implantation**

### **• Disposition des puits :**

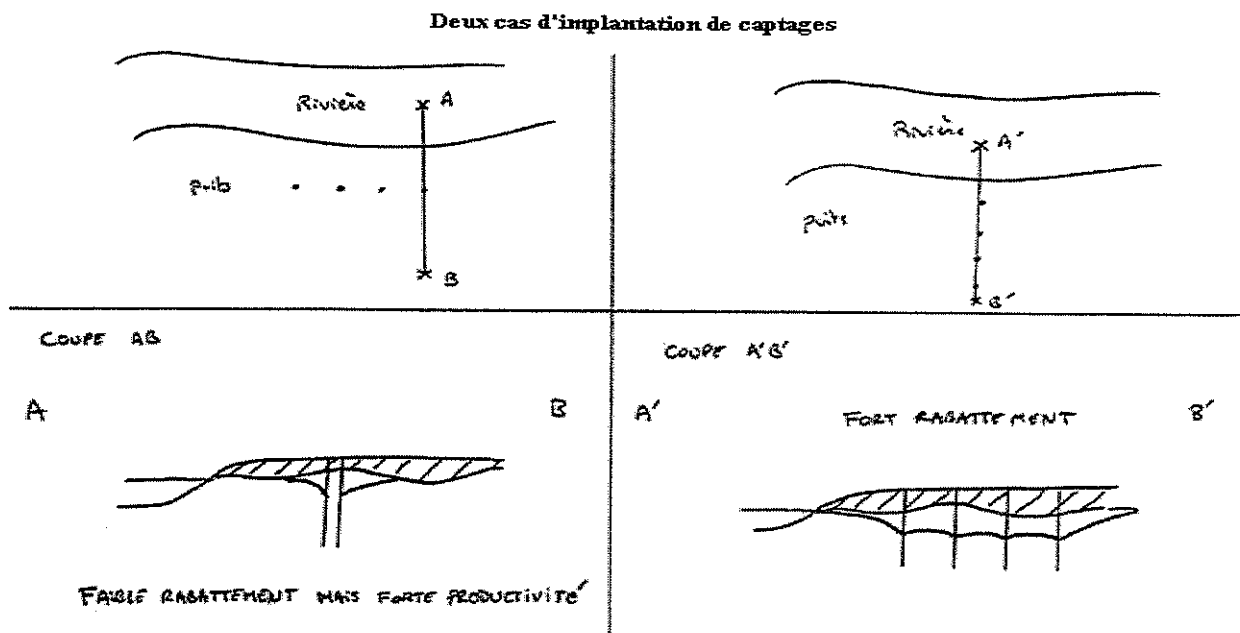
Du fait de la réalimentation induite de la nappe par le cours d'eau, la disposition des puits par rapport à ce dernier est très importante.

Soit quatre puits près d'un cours d'eau (cf. schéma 5) :

- s'ils sont placés parallèlement au cours d'eau, la réalimentation induite permet à la nappe de ne pas trop se dénoyer et de rester captive. La mise en place de conditions réductrices et la libération de manganèse sont alors plus "facile". Ici, on a misé sur la quantité.

- s'ils sont placés perpendiculairement au cours d'eau, celui-ci ne réalimentera que le puits le plus proche, les autres sollicitant plutôt les coteaux. Le rabattement général de la nappe est plus fort et elle peut être réoxygénée, entraînant ainsi la précipitation du fer et du manganèse. Ici, on a misé sur la qualité.





**Schéma 5 : Deux implantations possibles de captages**

- **Implantation des puits**

il faut choisir l'implantation du puits en vérifiant :

- qu'il n'y a pas de : limons argileux au-dessus de la couche aquifère (sinon, vérifier le risque captivité),  
lentilles argileuses le long du forage,  
couche de matière organique (argiles noires, bois en décomposition..),  
dépression du substratum,
- que le fond et les berges du cours d'eau ne sont pas envasés,
- que le captage ne se situe pas à proximité d'un bras mort du cours d'eau,
- que l'aquifère est plutôt carbonaté,
- qu'il n'y a pas beaucoup de silice dissoute dans l'eau de la nappe,
- que la proportion d'eau provenant des coteaux (chargée en oxygène et en nitrates) est suffisante pour ne pas avoir de conditions réductrices dans les puits.

Des solutions existent toutefois pour s'affranchir des problèmes de colmatage de berges

- Solution préventive : dimensionnement des puits, de la distance au cours d'eau et du débit optimal par la méthode de Hantush (1965) adaptée par Bouchard en 1985).

La méthode de Hantush permet aussi d'estimer le degré de colmatage des berges.

### **V.2) Sur la gestion du captage**

- **L'objectif prioritaire est de dénoyer la nappe** : pour cela, mieux vaut pomper un peu sur tous les puits d'une zone plutôt que pomper fortement dans un nombre restreint de puits. De plus, préférer les puits verticaux aux puits à drains rayonnants qui rabattent très peu.
- Un moyen pour faire diminuer les teneurs en fer et en manganèse est d'éviter les battements de nappe. Le fait de faire fonctionner une pompe pendant 16h et de la laisser au repos pendant 8h suffit pour qu'il y ait une remontée de la nappe remobilisant les oxydes amorphes de fer et de manganèse. C'est la raison pour laquelle on trouve souvent de fortes teneurs en fer et en manganèse dissous à la mise en marche d'un pompage.

La solution est de pomper moins mais en continu pour garder le niveau piézométrique constant.

- réhabiliter en prévention les captages pour ne pas atteindre le point de non-retour correspondant à un colmatage autocatalytique du puits.

### **V.3) La mise en place d'un traitement préventif ou curatif : principe des traitements de déferrisation et de démanganisation (Mouchet, 1989 ; Boudou et al., 1985) :**

- Le traitement in-situ du type Vyredox :

Le principe est simple : injecter de l'eau aérée dans le puits contaminé ou dans des puits autour de ce puits contaminé. L'oxygène contenu dans l'eau oxyde alors le fer ou le manganèse dissous et les fait précipiter dans l'aquifère. Il est généralement possible de pomper un volume d'eau " propre " plusieurs fois supérieur au volume d'eau injecté (ex : 14 fois plus d'eau pompée que d'eau injectée). Le traitement n'est concluant qu'après plusieurs cycles d'injection et de pompage.

#### **Rôle de l'adsorption dans les traitements de déferrisation in-situ :**

Le rôle de l'adsorption est bien connu dans les aquifères traités in-situ.

Le traitement in-situ est composé d'une succession de cycles (injection d'eau aérée, repos puis pompage d'un volume d'eau plus important).

Pour pouvoir oxyder le fer, les ions ferreux doivent être adsorbés à la surface des cellules bactériennes (elles-mêmes fixées aux grains de l'aquifère). Lors du pompage, le flux d'eau apporte ces ions divalents et permet l'adsorption. Une première couche d'oxydes de fer se dépose sur les grains lors de l'injection d'oxygène dans le (ou les) puits. Lors de la reprise du pompage, le courant radial créé amène avec lui de nouveaux ions ferreux qui s'adsorbent rapidement sur la couche d'oxydes précédemment construite.

L'oxydation est donc catalysée par les oxydes de fer et chaque cycle pompage/injection d'oxygène crée une nouvelle couche d'oxydes sur les grains (cf. Fig. 6).

Avantages : Précipitation in-situ du fer et du manganèse.

Inconvénients : peu de références en France, possibilité de colmatage de l'aquifère.

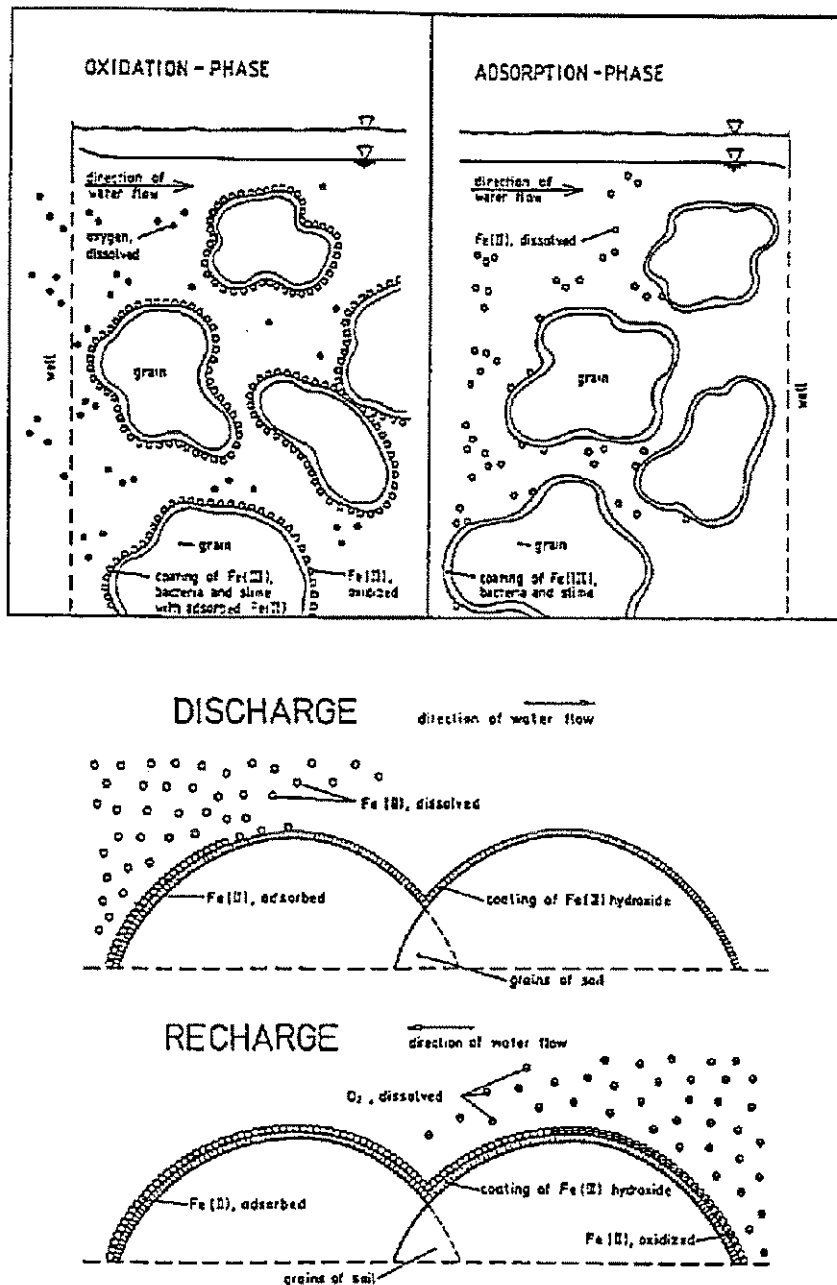
#### **Deux autres types de traitements in-situ :**

- La réalimentation artificielle de nappes :

Quand la nappe souterraine est recouverte d'une couche de limons argileux, l'oxygénation de la nappe depuis la surface est très réduite. Il est possible de la réoxygéner en l'alimentant artificiellement avec l'eau du cours d'eau préalablement filtrée et décantée. Cette réalimentation se fait soit par bassins soit par fossés. Le creusement du bassin ou des fossés devra éliminer la couche de limons superficiels : celle-ci sera remplacée par une couche de sable qui servira de filtre. Cette méthode n'est pas très onéreuse et est assez souple car on peut réguler les débits apportés à la nappe en fonction du débit pompé et du potentiel redox dans la nappe.

- La barrière de carbonates :

Les carbonates précipitent le fer et le manganèse en formant de la rhodochrosite  $MnCO_3$  et de la sidérite  $FeCO_3$ . Il est alors possible de provoquer la précipitation du fer et du manganèse dissous en créant une barrière de carbonates entre le point de captage et le cours d'eau (car l'eau " réduite " provient de la rivière). Cette solution n'est applicable que pour des aquifères peu profonds (10 m) à cause du terrassement nécessaire.



**Fig. 6 : Modèles simplifiés d'adsorption et d'oxydation à la surface des grains (Rott et al., 1985)**

### Les traitements hors-sol :

Le principe est de pomper l'eau contaminée et de la filtrer à travers une couche de sable. Il existe alors deux types de remèdes : chimique ou biologique. Ce dernier, de plus en plus répandu, consiste à favoriser le développement de bactéries oxydantes du fer ou du manganèse pour forcer l'oxydation biochimique.

L'avantage de ce type de traitement est l'absence de tout apport de produits chimiques.

Les traitements chimiques consistent à ajouter un oxydant puis à filtrer l'eau pour la rétention des oxydes précipités. Pour le fer l'oxydant peut être l'oxygène de l'air alors que pour le manganèse, il faut un oxydant plus puissant (ozone ou permanganate de potassium). Le coût d'un tel traitement est toujours supérieur à ceux d'un traitement biologique.

Il y a des domaines d'utilisation des deux méthodes (en fonction du eH et du pH).

Un traitement d'oxydation autocatalytique existe : il utilise le fort pouvoir d'adsorption du fer et du manganèse dissous sur leurs propres oxydes. Un oxyde de manganèse est alors ajouté dans le filtre à sable (nom commercial de l'oxyde : Mangagran™ ). Ce traitement est plus cher qu'une simple démanganisation biologique ou physico-chimique.

Remarque : un traitement simultané du fer et du manganèse n'est pas possible. Le fer, s'oxydant plus facilement que le manganèse, le traitement de ce dernier ne pourra être possible que lorsqu'il ne restera plus de fer ferreux.

Avantages : nombreuses références

Inconvénients : coûts élevés et risque de colmatage des équipements

**Solution curative contre le colmatage des berges du cours d'eau** : dragage de la berge.

Avantages : coût

Inconvénients : éventuellement insuffisant et à répéter régulièrement.

## ***Deuxième partie***

**L'objet de la deuxième partie sera la vérification de ces hypothèses dans les sites d'exploitation (essentiellement les nappes alluviales) de la C.G.E. en France.**

Le sujet du stage n'était pas d'étudier un site précis et d'y appliquer les solutions ci-dessus. C'est pourquoi cette deuxième partie comportera des études de cas où l'on essaiera, à partir des données disponibles, d'expliquer la présence de fer et/ou de manganèse.

Beaucoup de sites en France sont confrontés au problème du manganèse, mais la difficulté réside dans l'acquisition des données.

Nous avons essayé d'étudier un échantillon de sites représentatifs comprenant :

- un site avec du fer du manganèse
- un site avec du manganèse et des nitrates
- un site avec des nitrates mais sans manganèse ni fer
- un site avec un puits unique (deux cas : drain vertical et drains rayonnants)
- un site avec plusieurs puits
- un site près d'un cours d'eau non eutrophisé
- un site près d'un cours d'eau à niveau régulier et un à niveau irrégulier
- un site où l'on pompe 24h/24 et un site où l'on ne pompe qu'occasionnellement
- un site où le forage est colmaté par du fer et du manganèse

Les documents demandés aux exploitants étaient :

- des analyses d'eaux brutes où devaient figurer : pH, O<sub>2</sub>, Nitrates, nitrites, ammonium, fer dissous, manganèse dissous, silice dissoute, carbonates avec éventuellement les évolutions des nitrates, du fer et du manganèse.
- les coupes géologiques correspondants aux puits et la piézométrie (par exemple grâce au rapport de l'hydrogéologue agréé).
- la courbe hauteur d'eau fréquence de la nappe et du cours d'eau
- une carte d'implantation du ou des captages avec le type de captages (drains verticaux ou rayonnants) et les débits pompés
- l'historique des captages : colmatage, baisse de productivité..
- des informations sur le cours d'eau : colmatage des berges, teneur en matière organique, relation nappe rivière (sens d'écoulement de l'eau)...
- la partition de l'alimentation du puits : cours d'eau, coteaux et précipitations.

Sur une cinquantaine de sites visés, nous n'avons réussi à rassembler des informations suffisantes que sur quatre d'entre eux : Ajaccio, Samois/Seine, Cagnes/Mer et Château-Thierry.

## I) Etude de cas n°1 : Ajaccio

### Présentation :

Exploitant : Compagnie des Eaux et de l'Ozone (CEO), centre d'Ajaccio (Corse).  
Contact : J.P. Dumont.  
Informations disponibles : rapport de l'hydrogéologue agréé et analyses d'eau brute.

### Contexte :

- dans la plaine alluviale du Prunelli à 1 km de la mer.
- 2 puits verticaux d'une profondeur de 30 m distants de 50 m.
- les deux puits sont en bordure immédiate (à 10 m) d'une portion rectiligne de la rivière (cf. Schéma en annexe).
- le débit de chacun des deux puits est de 240 m<sup>3</sup>/h.
- la teneur en manganèse dissous (Mn<sup>2+</sup>) est élevée (320 µg/l)..

### **A) Caractéristiques de l'aquifère et captivité de la nappe :**

#### • Aquifère :

Aquifère à double niveaux séparés par un horizon limoneux imperméable.  
Le forage est donc crépiné à chacun des niveaux (cf. Coupe simplifiée).  
Les deux nappes sont captives. De plus, au niveau du puits n°2, on observe des couches de limons riches en MO, de la tourbe et des couches de bois en décomposition (>2 m).

#### • Captivité de la nappe :

base du niveau imperméable superficiel = 7 m (et 17 m) pour F1 et 11 m pour F2  
niveau statique de la nappe = - 2.10 m / sol  
niveau dynamique de la nappe = - 7.60 m / sol pour un débit d'exploitation de 240 m<sup>3</sup>/h.  
Les deux nappes sont donc captives sous différentes couches de limons imperméables même pendant le fonctionnement des pompes (en fait, c'est le niveau inférieur de la nappe qui est captif sous des couches de limons au dessus desquelles il y a une nappe libre).

Toutefois, la nappe sera beaucoup plus captive en F2, l'imperméable se situant à 11 m sous le sol.

#### • Etat de l'interface nappe/rievière :

Il n'y a apparemment pas de colmatage des berges car la réalimentation induite est très bonne.

#### • Partition de l'alimentation des puits :

La plus grosse part de l'eau recueillie dans les puits provient du Prunelli (dont le débit est soutenu en période d'étiage).

### **B) Etat des captages :**

Le colmatage des puits est inexistant pour le moment.

### **C) Chimie de l'eau de la nappe :**

#### 1) Espèces indésirables présentes dans l'eau :

0.32 mg/l de Mn<sup>2+</sup>

pas de Fe<sup>2+</sup>

Peu de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (< 1 mg/l) mais de l'ammonium (40 µg/l) probablement issu de la réduction des nitrates.

Des conditions réductrices règnent donc dans la nappe.

#### 2) Silice et carbonates :

La concentration de l'eau en silice dissoute est supérieure à 12 mg/l, ce qui laisse présager des problèmes de complexation du fer (la teneur en fer est toutefois très faible).

Compte tenu du pH égal à 6.4, la concentration en  $\text{CO}_3^{2-}$  est quasi nulle. On ne peut donc pas espérer de précipitation de carbonates de fer et de manganèse.

### 3) Présence de matière organique biodégradable :

La charge en carbone organique de l'eau de la rivière est peu connue. Toutefois, l'aquifère est entrecoupé d'horizons riches en matière organique (dont du bois en décomposition). On peut alors supposer que les bactéries présentes dans le milieu peuvent oxyder cette matière organique.

### D) Propositions :

- Du fait de la forte captivité des deux nappes, il paraît impossible de dénoyer la nappe (il faudrait un rabattement de plus de 10 m (qui provoquerait un régime turbulent à l'entrée de l'eau dans le puits).
- Il semble qu'il y ait deux possibilités de réduire in-situ les concentrations en manganèse dissous :
  1. mettre une barrière de carbonates entre le Prunelli et les puits (pb : il faut creuser une tranchée de 30 m de profondeur).
  2. réoxygéner la nappe en injectant de l'eau aérée dans des forages ou des piézomètre autour des puits.

### Conclusion :

La forte captivité de la nappe au droit des puits, la présence de matière organique (couches de bois, tourbe) et l'acidité de l'eau ont entraîné l'installation de conditions réductrices dans l'aquifère.

Le dénoyage de la nappe n'étant pas réalisable, il y aurait alors trois solutions envisageables :

In-situ :

- 1) augmenter le pH et faire précipiter le manganèse en mettant une barrière de carbonates entre le Prunelli et les captages,
- 2) réoxygéner la nappe en y injectant de l'eau aérée à travers des piézomètres situés autour des deux puits, cela provoquerait la précipitation du manganèse dans l'aquifère.

Ou mettre en place une unité de démanganisation (chimique, catalytique ou biologique) hors-sol.

### **Recommandations :**

il faut surveiller le colmatage des puits, avoir plus d'informations sur les variations de niveau du Prunelli, mesurer les teneurs en manganèse après une forte crue ou un fort épisode pluvieux. Une mesure mensuelle du manganèse est nécessaire pour observer les variations de teneurs.

Un étude granulométrique ou chimique permettrait de savoir si les berges de la rivière sont colmatées.

## II) Etude de cas n°2 : Samois

### Présentation :

Exploitant : Société des Eaux de Melun (Filiale de la CGE)

Contact : M. Delwarte.

Informations disponibles : rapport de l'hydrogéologue agréé, analyses d'eaux brutes et diverses études.

### Contexte :

-dans la plaine alluviale de la Seine au niveau de Samois.

-3 puits :

- 1 puits vertical profonds de 6 m (P0),
- 2 puits à drains rayonnants P1 et P2 (prof 6 m et longueur tot des drains = 80 m), pompant respectivement 240 et 140 m<sup>3</sup>/h.

-P1 et P2 sont à 90 m et à 140 m de la Seine. P0 est à 280 m de la Seine sur les coteaux (cf. Schéma en annexe).

- En P0, la teneur en nitrates de l'eau dépasse la norme (cf. carte).
- En P1, la teneur en manganèse dissous dépasse est élevée (dans les drains dirigés vers la Seine).
- En P2, il y a un peu de nitrates, mais pas encore de manganèse (en 1982, il y avait 45 mg/l de nitrates).

### **A) Caractéristiques de l'aquifère et captivité de la nappe (cf. coupes simplifiées):**

- **L'aquifère :**

L'aquifère est une couche d'alluvions (graviers et galets) de 2 m d'épaisseur surmontée de 3.5 m d'argiles et reposant sur les marnes de Saint Ouen. En P0, la couverture argileuse est absente.

- **Captivité de la nappe :**

**En P1**, l'aquifère est recouvert d'une couche de limons argileux superficiels.

Base de l'imperméable superficiel : 3.50 m /sol.

Niveau dynamique : 3.70 m /sol

la nappe est donc captive hors pompage et est dénoyée de 20 cm lors du pompage (en fait, on ne peut pas considérer qu'elle soit libre car cette liberté est restreinte à la zone autour du puits).

**En P2**, la nappe est légèrement captive mais elle redevient libre dès que l'on pompe.

Base de l'imperméable superficiel : 3 m

**En P0**, la nappe est libre.

- **Etat de l'interface nappe/rivière :**

En phase de pompage, la Seine réalimente bien la nappe et il n'y a apparemment pas de colmatage des berges.

- **Partition de l'alimentation des puits :**

Compte tenu des distances à la Seine et des teneurs de l'eau en nitrates, il est probable que :

Pour P1 : l'eau provient majoritairement de la Seine à travers les deux drains dirigés vers le fleuve.

Pour P2 : un tiers de l'eau provient des coteaux (d'où les nitrates) et deux tiers de la Seine

Pour P0 : l'eau provient presque exclusivement des coteaux (teneur élevée en nitrates) et des précipitations.

### **B) Etat des captages :**

Le colmatage des puits est inexistant pour le moment.

### **C) Chimie de l'eau de la nappe :**

#### **1) Espèces présentes dans l'eau :**

En P0 : NO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 60 mg/l.

En P1 : Mn<sup>2+</sup> = 0.6 mg/l, et présence d'ammonium.

En P2 : NO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 12 mg/l et pas de manganèse.

Il serait utile de surveiller la baisse des nitrates dans l'eau du puits P2 car elle sera accompagnée de l'apparition du manganèse.

#### **2) Silice et carbonates :**

La concentration de l'eau en silice dissoute est supérieure à 12 mg/l, ce qui laisse présager des problèmes de complexation du fer (la teneur en fer est toutefois très faible : les conditions ne sont probablement pas encore assez réductrices).

Compte tenu du pH égal à 7.5, la concentration en carbonates est quasi nulle. On ne peut donc pas espérer de fortes précipitations de carbonates de fer et de manganèse.

#### **3) Présence de matière organique biodégradable :**

La teneur en matière organique de l'eau de la Seine est sûrement élevée. C'est la fraction dissoute de cette matière organique qui contamine l'aquifère.



## **D) Propositions :**

- Du fait de la forte captivité de la nappe en P1, il est impossible de dénoyer la nappe (l'aquifère a une épaisseur de 2 m et même si l'on rabat la nappe de 1 m au puits, la réoxygénation de la nappe n'aurait pas lieu).
- Pour P1 : l'unique solution semble être l'injection d'eau aérée ou d'air dans la nappe avec éventuellement un dragage de la berge.
- Pour P2 : surveiller la baisse des nitrates qui serait normalement suivie de l'apparition du manganèse.

## **Conclusions :**

**P1 :** la nappe est très captive et l'eau est chargée en matière organique car elle provient majoritairement de la Seine. Ceci explique la présence de manganèse dissous dans les drains dirigés vers la Seine.

**P2 :** la nappe est légèrement captive hors période de pompage. L'éloignement du puits par rapport à la rivière entraîne une réalimentation du puits par de l'eau chargée en nitrates. La réduction des nitrates retarde donc la libération de manganèse dans l'eau.

**P3 :** la nappe est libre et exclusivement alimentée par les coteaux. La teneur en nitrates étant élevée, l'apparition de manganèse est improbable.

## ***Recommandations :***

En P2, la teneur en nitrates baisse et pourrait bientôt être inférieure à 10 mg/l. Dès lors le manganèse apparaîtrait. Il faut donc prévenir cette apparition de manganèse en injectant dans la nappe de l'eau aérée ou pourquoi pas de l'eau chargée en nitrates provenant de P0.

En P1, si rien n'est fait, la forte teneur en manganèse dissous va probablement entraîner un colmatage rapide du puits. Il serait donc judicieux de mettre en place un traitement préventif face au colmatage du puits (en fait, l'heure actuelle le puits est arrêté).

## **III) Etude de cas n°3 : Cagnes sur mer**

### **Présentation :**

Exploitant : Compagnie des Eaux et de l'Ozone (CEO), centre de Nice.

Contact : B. Finet.

Informations disponibles : carte d'implantation, coupes géologiques et analyses d'eau brute.

### **Contexte :**

- dans la plaine alluviale du Loup
- 5 forages verticaux (F1, F2, F4, F5 et F6) superficiels d'une profondeur moyenne de 9 m pompant chacun 100 m<sup>3</sup>/h.
- seuls F4, F5 et F6 donnent de l'eau très chargée en fer et un peu en manganèse.
- F1, F5 et F6 sont implantés en bordure immédiate du Loup alors que F4 et F2 sont à une trentaine de mètres de ce dernier (cf. carte d'implantation).
- Du fait de l'absence de pratiques agricoles dans la région, la teneur en nitrates dans les eaux pompées est très faible (< 10 mg/l).

## **A) Caractéristiques de l'aquifère et captivité de la nappe :**

### **• L'aquifère :**

Pour les forages 4, 5 et 6, l'aquifère est constitué d'une couche de sables et graviers de 6 à 8 m d'épaisseur reposant sur des argiles compactes et protégée en surface par une couche de 2 m d'argiles

limoneuses imperméables. On remarque pour F5 et F6 que les graviers sont enrobés d'une couche d'oxydes de fer. Le fer semble donc présent en grande quantité dans le sous-sol sous forme d'oxydes réactifs.

Pour F1 et F2, la couche de limons superficiels n'existe pas.

- **Captivité de la nappe :**

le niveau dynamique et le niveau statique de la nappe se trouvent au-dessus du mur du niveau argileux superficiel. De ce fait, la nappe est toujours captive. En fait, hors période de pompage, la nappe est très captive et on y mesure des teneurs en fer et manganèse dissous très importantes.

- **Etat de l'interface nappe/rivière :**

Selon l'exploitant, les berges du Loup ne sont pas colmatées et la réalimentation induite est très bonne.

- **Partition de l'alimentation des forages :**

Pour les forages F1, F5 et F6, la part d'eau provenant du Loup est majoritaire alors que pour les forages F4 et F2, l'alimentation par les coteaux semble plus importante. Cette répartition de l'alimentation jouera sur les teneurs en oxygène et en nitrates des eaux pompées. Les forages F2 et F4 donneront donc une eau plus "riche" en oxygène et en nitrates alors que les autres forages plus près de la rivière, donneront une eau dépourvue d'oxygène et chargée en fer et en manganèse.

## **B) Etat des captages :**

Seul le forage F4 est colmaté par des concrétions de fer et de manganèse. Ce colmatage est dû au fait que le forage était réalimenté pendant plusieurs années par l'eau d'un piézomètre voisin au moyen d'un simple tuyau d'arrosage. Les remous créés par la chute de l'eau provenant du piézomètre ont entraîné une oxygénation intense de l'eau du forage et une précipitation du fer et du manganèse colmatant ainsi la crépine.

Le colmatage "naturel" des forages F5 et F6 est à surveiller, car les teneurs en fer et en manganèse dans les eaux pompées sont très élevées (fer > 1,8 mg/l).

## **C) Chimie de l'eau de la nappe :**

### **1) Espèces indésirables présentes dans l'eau :**

Fer : teneur pouvant dépasser 1 mg/l dans F4, F5 et F6

Manganèse : teneur oscillant autour de la norme (0.05 mg/l) pour F4, F5 et F6

Nitrates : teneur inférieure à 10 mg/l pour F2 et F4 et quasi nulle pour F1, F5 et F6

**Remarque** : les teneurs en fer et manganèse ont été mesurées dans chaque forage, à différents moments : après un certain temps de fonctionnement ou d'arrêt du pompage... (cf. tableau joint en annexe). Les teneurs mesurées en fer et en manganèse sont élevées après les périodes d'arrêt du pompage. Pour F6, plus l'arrêt est long et plus la teneur en fer mesurée est élevée. Par contre pour F5, il n'en est pas de même. La teneur mesurée obtenue est la même pour un arrêt de 2 h que pour un arrêt de plusieurs jours.

**Interprétation** : l'arrêt du pompage entraîne une remontée du niveau piézométrique dans le puits et une captivité plus intense empêchant la réoxygénation de la nappe.

La nappe est donc "plus captive" et donc l'eau plus réductrice.

De plus on remarque que la température de l'eau pompée en F5 et F6 est élevée (18 °C), ce qui diminue fortement la solubilité de l'oxygène et facilite d'autant plus la solubilisation du fer et du manganèse.

### **2) Silice et carbonates :**

Aucune information précise mais forte présomption d'une concentration élevée en silice dissoute entraînant une complexation du fer.

### 3) Présence de matière organique biodégradable :

La concentration en matière organique dissoute dans la rivière est très peu connue mais selon l'exploitant elle serait très faible.

### **D) Propositions :**

La teneur en fer et en manganèse est élevée après chaque arrêt du pompage.

Les battements de la nappe entraînent la réduction des oxydes fortement réactifs déposés sur les grains de l'aquifère.

La meilleure solution serait donc de pomper à un débit constant en continu pour éviter les battements de la nappe et en même temps pouvoir la dénoyer.

Pour augmenter la durée de vie des pompes, on pourrait effectuer un roulement des forages, ce qui minimiserait le nombre d'arrêt de pompage par forage.

La quantité d'eau chargée en fer et en manganèse que l'on obtiendrait après la remise en marche du pompage serait limitée.

## **Conclusion**

Les forages captants dans les alluvions du Loup pompent chacun une eau de qualité différente, ceci à cause de leur distance à la rivière, de la présence ou non d'une couverture argileuse imperméable et de l'état des berges au niveau du pompage.

La gestion des pompages joue aussi sur les teneurs en fer et en manganèse. Tout au long du pompage, ces teneurs ont tendance à diminuer.

On peut donc espérer atténuer le problème du fer et du manganèse dans l'eau pompée en optant pour des cycles de pompage marche/arrêt de durées plus longues, ce qui limiterait le nombre de phase de repompage synonyme de teneurs élevées en fer et en manganèse. Par exemple, au lieu de pomper 18 heures d'affilée et arrêter la pompe pendant 6 h chaque jour (ce qui implique des teneurs en fer élevées lors de la remise en marche du pompage), le pompage durerait 10 jours et on aurait des teneurs élevées en fer seulement une fois tous les dix jours au lieu d'en avoir tous les jours.

## **IV) Etude de cas n°4 : Château-Thierry**

### **Présentation :**

Exploitant : Compagnie Générale des Eaux, Centre de Château-Thierry.

Contact : B. Cliche.

Informations disponibles : Divers rapports hydrogéologiques, carte d'implantation des captages, suivi de la qualité des eaux brutes et coupes géologiques, film vidéo de l'intérieur des puits.

### **Contexte :**

- Dans la plaine alluviale de la Marne.
- Trois zones de captages (cf. carte d'implantation) :
  - Plaine I (5 puits verticaux) : P1 à P5, placés perpendiculairement à la rivière
  - Plaine II (5 puits verticaux et un à drains rayonnants P11) : P6 à P11 placés parallèlement à la rivière
  - Chézy (2 puits à drains rayonnants)
- Chacun de ces puits pompe en moyenne 40 m<sup>3</sup>/h (sauf P11 qui donne 150 m<sup>3</sup>/h) pendant 17h chaque jour.
- Seuls les puits de Plaine II (P7 à P11) et un des puits de Chézy sont touchés par le problème du fer et du manganèse (cf. tableau d'analyses) y compris par un colmatage qui a fait baisser leur productivité.

## **A) Caractéristiques de l'aquifère et captivité de la nappe :**

- La coupe géologique pour les puits de Plaine II et Chézy est :

5 m d'argiles limoneuses imperméables

3 m de graviers

Substratum : Argiles noires du Sparnacien

Il faut noter la présence de niveaux tourbeux dans la couche de graviers.

- La coupe géologique pour les puits de Plaine I est :

1.5 m de limons imperméables

5 m de sables et graviers

Substratum : Argiles noires du Sparnacien.

- **Captivité :**

Pour Plaine II, le niveau dynamique de la nappe se situant toujours à environ à 3 m / sol, la nappe est partout captive sous les argiles de recouvrement.

Par contre, pour Plaine I, le niveau dynamique est plutôt situé 5 m sous le sol. La nappe est donc libre (dénoyée).

- **Etat de l'interface nappe/rivière :**

Selon l'exploitant, l'alimentation de la nappe par la rivière serait mauvaise sauf en période de crue.

Les berges seraient donc colmatées.

- **Partition de l'alimentation des puits :**

L'alimentation de la nappe par les coteaux amène de l'eau chargée en nitrates.

## **B) Etat des captages :**

Un colmatage biologique (observé grâce à une vidéo de l'intérieur des puits) a fait chuter la productivité des puits P7, P8, P9, P10 et P11.

Dans ces puits, la concentration en fer et en manganèse est très élevée et ne fait qu'augmenter.

## **C) Chimie de l'eau de la nappe :**

- 1) **Espèces indésirables présentes dans l'eau :**

**Plaine I** P1 à P3 : moins de 15 mg/l de nitrates

P4 et P5 : plus de 30 mg/l de nitrates (l'alimentation des puits par les coteaux est plus importante pour ces puits)

**Plaine II** : sauf pour P6 qui contient des nitrates, tous les puits sont chargés en fer et en manganèse (cf. Tableau).

- 2) **Silice et carbonates :**

La teneur en silice est de 14 mg/l et le pH de 7.33 fait que tous les carbonates sont sous forme  $\text{HCO}_3^-$  (environ 400 mg/l).

- 3) **Présence de matière organique biodégradable :**

A cet endroit, la Marne est assez chargée en matière organique.

De plus, on observe de temps en temps des niveaux tourbeux ou riches en matière organique.

## **D) Propositions et conclusion:**

Il paraît impossible de dénoyer la nappe au niveau de Plaine II.

Du fait des faibles débits pompés (40 m<sup>3</sup>/h) et du mauvais état des forages (colmatage biologique), il semblerait plus judicieux d'implanter de nouveaux captages dans des zones de faible captivité de la nappe.

La position des puits devra être plus en retrait de la Marne pour essayer de capter davantage d'eau venant des coteaux.

Il semble que le site soit assez grand pour effectuer une cartographie de l'épaisseur des limons superficiels (on sait déjà qu'elle varie entre 0 et 5 m).

Plaine II est un site favorable à la réduction du fer et du manganèse car :

- la nappe y est fortement captive,
- des niveaux tourbeux sont présents dans l'aquifère,
- les puits sont placés parallèlement à la Marne, ce qui renforce la captivité de la nappe,
- la part d'eau provenant des coteaux est assez réduite, limitant ainsi les apports de nitrates et d'oxygène,
- la Marne est colmatée au niveau des puits.

Sur Plaine I, les différences sont :

- une épaisseur de limons superficiels moindre,
- des puits disposés perpendiculairement à la Marne,
- une part plus importante d'eau provenant des coteaux.

Ces différences suffisent à rendre la nappe moins réductrice.

## Conclusion

Tous les aquifères alluviaux, ressources importantes en eau, sont susceptibles d'être contaminés par du fer et du manganèse. Ces métaux ne sont pas toxiques pour l'homme aux concentrations rencontrées dans les eaux. En fait, ces deux métaux sont présents dans beaucoup d'aliments (poisson, pain..).

Les normes de potabilité ont été fixées à 50 µg/l pour le manganèse et 200 µg/l pour le fer pour des raisons techniques et organoleptiques : dès un dépassement de 20 µg/l, il y a formation de dépôts et colmatages dans les conduites, coloration de l'eau en noir et taches sur le linge. De plus, la présence de manganèse dans un puits entraîne presque toujours un colmatage de la crépine ou des barbacanes de celui-ci.

La chimie du fer et du manganèse dans le milieu naturel est complexe car il y a interactions entre des phénomènes purement chimiques et des phénomènes biologiques.

Les réactions régissant le cycle du fer et du manganèse dans la nature sont principalement des réactions d'oxydoréduction. Dans la plupart des cas, les processus purement chimiques qui sont très lents, sont accélérés par des catalyseurs biologiques. Ce sont des bactéries dites du fer et du manganèse résidant dans l'aquifère, qui font passer ces métaux du degré d'oxydation +II, état dissous, à un degré plus élevé (+III pour le fer et +IV pour le manganèse), état précipité.

Ces bactéries ont besoin d'oxygène pour oxyder la matière organique : dès que tout le stock d'oxygène dissous est épuisé, ce sont les nitrates puis les oxydes de manganèse puis de fer qui sont oxydés.

En général, la réduction (donc la solubilisation) du fer et du manganèse se fait à des valeurs faibles de pH et de eH. Dans la plupart des aquifères, le pH est voisin de 7 et c'est l'oxygénation de la nappe qui contrôle les changements d'états de ces métaux.

L'oxygénation de la nappe dépend de plusieurs facteurs : la présence ou non de couverture imperméable superficielle limitant les échanges avec l'atmosphère, la partition de l'alimentation (cours d'eau, précipitations et coteaux), l'état de colmatage du fond et des berges du cours d'eau, la teneur en matière organique de l'eau...

D'autres facteurs jouent sur la cinétique des réactions : plus le pH est bas et plus la réduction des oxydes de fer et de manganèse est rapide, plus les vitesses de circulation de l'eau dans l'aquifère sont élevées et plus l'activité bactérienne est accrue.

Beaucoup de facteurs extérieurs agissent, par exemple sur l'oxygénation ou sur la captivité de la nappe : nombres d'auteurs ont ainsi remarqué le lien de cause à effet entre la construction d'un barrage et l'apparition du manganèse.

Du fait de la forte hétérogénéité des aquifères alluviaux, les teneurs en fer et manganèse dissous sont très variables dans l'espace et dans le temps. Il suffit d'une lentille argileuse pour que des conditions réductrices s'installent localement et entraînent la solubilisation de ces métaux.

D'ores et déjà, il est possible d'effectuer un diagnostic de captage pour déterminer si oui ou non le forage sera contaminé par du fer et du manganèse : ce diagnostic comporte des analyses physico-chimiques de l'eau de la nappe, une étude rapide de l'implantation du captage et de la géologie rencontrée.

Pour atténuer voire résoudre ces problèmes, il convient entre autres :

- pour l'implantation d'un nouveau forage, de trouver un site bien oxygéné où la nappe n'est pas captive
- pour un forage en exploitation, d'essayer de dénoyer la nappe et d'éviter les battements de la nappe

Il semble donc qu'il y ait des solutions pour atténuer le problème de l'apparition du fer et du manganèse dans les captages d'eau potable. Ces solutions portant sur l'implantation des captages ainsi que sur la gestion des pompages sont la preuve que les traitements hors-sol de démnanganisation et de déferrisation ne sont pas les seuls recours.

Faire disparaître la réduction du fer et du manganèse, c'est aussi arrêter la dénitrification naturelle. Il faut donc trouver un juste milieu, c'est-à-dire ne pas avoir de manganèse et être en dessous de 50 mg/l de nitrates.

## Annexe

### I) Rappels de bactériologie du fer et du manganèse :

**Les bactéries ne sont que des catalyseurs des réactions qui se font naturellement très lentement : aucune bactérie ne peut réaliser une réaction thermodynamiquement impossible.**

Voyons ce que nous savons à l'heure actuelle sur la vie bactérienne dans les aquifères.

- Les bactéries du fer et du manganèse ont la même physiologie.
- Les bactéries oxydantes et les bactéries réductrices du fer et du manganèse sont présentes dans tous les aquifères et donc l'absence de réaction n'est pas due à une absence de vie bactérienne : toutes les bactéries nécessaires sont disponibles (Gounot, 1994).

Gounot *et al* (1990) ont montré que sur 105 espèces prélevées dans l'aquifère, 82 étaient mangano-réductrices et la majorité de ces bactéries a fait diminuer les valeurs de pH et de eH fixées au début de l'expérience respectivement à 6.75 et 350 mV.

**Les bactéries les plus impliquées dans le cycle naturel du fer sont (Rott *et al.*, 1993) :**

- *Gallionella ferruginea* (bactérie pédonculée),
- *Leptothrix ochracea* (bactérie filamenteuse),
- *Siderocapsa*,
- *Sphaerotilus*,
- *Thiobacillus ferrooxidans*.

**Les bactéries les plus influentes sur les processus du manganèse sont (Rott *et al.*, 1993) :**

- *Hyphomicrobium mang.*,
- *Leptothrix discophorus* ou *lopholea*,
- *Bacillus*,
- *Metallogenium mang.*,
- *Pseudomonas fluorescens* ou *putida*,

- Dans le sol, il y a plus de réducteurs de manganèse que d'oxydants et tous les feroréducteurs sont aussi mangano-réducteurs, sans compter les bactéries qui réduisent le manganèse aux fortes valeurs de pH et de eH (Gounot, 1994 ; Nealson *et al.*, 1992).

- Les bactéries sont le plus souvent fixées aux grains dans l'aquifère et ce sont les plus actives ; celles qui se trouvent dans l'eau sont peu nombreuses et peu actives (Gounot, 1994).

- On constate que l'action bactérienne est possible dès que le rH est supérieur à 14 (condition toujours respectée dans les eaux naturelles) ce qui fait que les bactéries seront toujours actives dans les aquifères.

- Les bactéries peuvent s'adapter à des conditions de vie extrêmes, très différentes de celles où on les connaît habituellement (Gounot, 1994) : elles peuvent se développer dans des milieux (Gouy *et al.*, 1984) :

- aérobies ou anaérobies,
- avec une température allant de 5 à 65°C,
- très concentrés en fer et en manganèse (jusqu'à 300 mg par litre),
- salés,
- riches ou pauvres en matière organique.

- Ces bactéries sont autotrophes (utilisent le carbone et l'azote des composés minéraux) ou hétérotrophes (utilisent le carbone et l'azote des composés organiques) (Mouchet, 1989).

- Il existe des bactéries réductrices et des bactéries oxydantes.

- Certaines peuvent aussi bien oxyder que réduire le fer et le manganèse (Gounot, 1994).

- Les espèces présentes dans le milieu ne sont pas les mêmes selon les conditions de pH et de eH et selon la saison (Mouchet, 1989) :

- En été, une espèce dominante est *Leptothrix* alors qu'au printemps et en hiver les bactéries à appendices sont les plus actives (Gounot, 1994).

- On a montré que la plupart des bactéries ne sont actives que si le rH est supérieur à 14 (Mouchet, 1989). Ce qui donne un pH limite de 5.35 pour un eH de 100 mV ou un pH de 0.5 pour un eH de 400 mV (valeurs de eH courantes mais valeurs de pH très largement dépassées dans les eaux souterraines) : on voit tout de suite que l'on sera au-dessus de ces limites et **que les bactéries seront donc toujours actives dans l'aquifère**, sous réserve qu'il y ait aussi de la matière organique dans le milieu.

- L'activité bactérienne diminue localement le rH et crée ainsi des conditions réductrices, ce qui déclenche la réduction chimique des oxydes de manganèse (Di Ruggiero *et al.*, 1990). C'est une réduction chimique

provoquée par les micro-organismes. Lors d'expériences en laboratoire, cette réduction chimique peut être stoppée dès que le pH dépasse 7 ou dès que le eH dépasse 400 mV (Di Ruggiero *et al.*, 1990).

(en fait, l'activité des bactéries provoque aussi des changements de solubilité, de réactions d'oxydoréduction, d'adsorption-désorption et de complexation (Gounot, 1994'))

- La quantité de métaux en solution n'est pas fonction du nombre mais de l'activité des bactéries (Dumousseau *et al.*, 1990) qui est elle-même fonction de la quantité de matière organique présente dans le milieu.

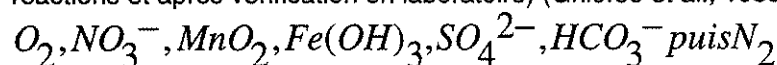
- Il peut se produire une oxydation et une réduction simultanées du fait de la présence de micro-environnements autour des souches bactériennes (Di Ruggiero *et al.*, 1990).

- La plupart de ces bactéries sont aussi dénitrifiantes (Gounot, 1994') et font donc baisser les taux de nitrates et de matière organique dans l'eau.

## **II) Oxydation et réduction du fer et du manganèse**

### **1) Séquence de réduction lors de la respiration des bactéries et de la décomposition de la matière organique :**

Les composés utilisés par les bactéries sont dans l'ordre (défini par les variations d'énergie libre des réactions et après vérification en laboratoire) (Ghiorse *et al.*, 1988 ; Patrick *et al.*, 1992) :



(en théorie, la réduction des sulfates doit se produire avant celle du fer ; cela est dû au fait que la théorie considère des oxydes de fer qui ne sont pas ceux effectivement réactifs dans le milieu naturel).

C'est la quantité de matière organique dans le milieu qui déterminera le niveau d'avancement dans la séquence et la diminution du potentiel redox (cf. tableau 1&2 ; Fig.4) (Sigg *et al.*, 1992).

L'oxygène est donc le premier à être réduit en eau, puis les nitrates en azote N<sub>2</sub> quand le taux d'oxygène est inférieur à 1 mg/l, puis les oxydes de manganèse, puis les oxydes de fer

### **2) Oxydation du manganèse :**

Il est bon de savoir que la réduction des oxydes de manganèse ne se fait pas de la même façon que celle des nitrates ou des sulfates car la solubilisation n'est pas possible, les oxydes de manganèse ne diffusent pas à travers la paroi cellulaire des bactéries il faut donc que les oxydes soient en contact avec la paroi pour que s'effectue le transfert d'électron (Gounot, 1994.)

**Attention :** La connaissance des oxydes de manganèse les plus réactifs n'est que partielle : ce sont surtout des oxydes amorphes. On sait que l'oxydation bactérienne donne des oxydes amorphes, ce qui peut permettre de retrouver leur origine (Gounot, 1994).

### **Rôle secondaire de l'oxydation du manganèse :**

Pour les bactéries l'ion manganeux et les oxydants sont très toxiques (Ghiorse, 1984 ; Dubinina, 1979 ; Archibald *et al.*, 1981) et un moyen de combattre cette toxicité est d'assembler ces deux éléments.

L'utilisation énergétique de la réaction d'oxydation du manganèse étant rarement démontrée, **on suppose que la réaction d'oxydation joue un rôle de détoxication des peroxydes ou superoxydes**

(On peut penser que le manganèse est utilisé comme une source d'énergie inorganique pour la croissance des bactéries autotrophes (Nealson *et al.*, 1989 ; Ghiorse, 1984) même si le phénomène est très peu connu)

### **Exemples d'oxydes de manganèse issus de l'action bactérienne :**

- Une filtration rapide par du sable et en présence de *Leptothrix* donne des oxydes amorphes alors qu'une filtration lente peut donner de la Birnessite.

- *Bacillus* et *Leptothrix* donnent aussi de la Vernadite  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> (Tipping *et al.*, 1984) et Haussmannite Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

- Il semblerait que *Bacillus polymyxa* réduise rapidement la pyrolusite MnO<sub>2</sub> alors que *Pseudomonas* seulement les oxydes amorphes (Di Ruggiero, 1989).

Le problème est la reconnaissance de l'oxyde qui est parfois le résultat de différents types d'oxydations qui se sont succédées dans le temps (Nealson *et al.*, 1989).

### **Réduction indirecte du manganèse :**



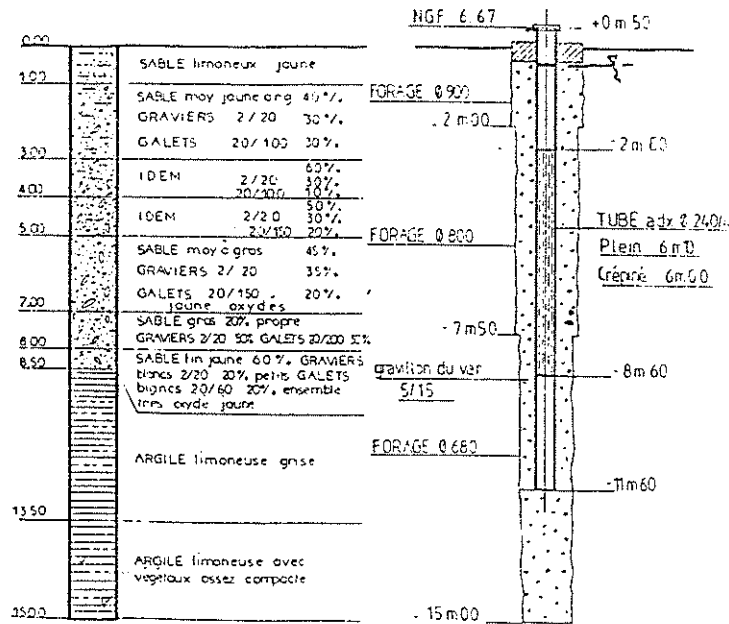
La réduction indirecte est imputable à la production de peroxyde d'hydrogène (vérifié chez 7 groupes de bactéries dont *Leptothrix* et *Arthrobacter*) et elle servirait à protéger les cellules contre les effets nocifs de l'hydrogène produit par elles mêmes.

# CAGNES / MER

Sur

## SONDAGE N° 88.1

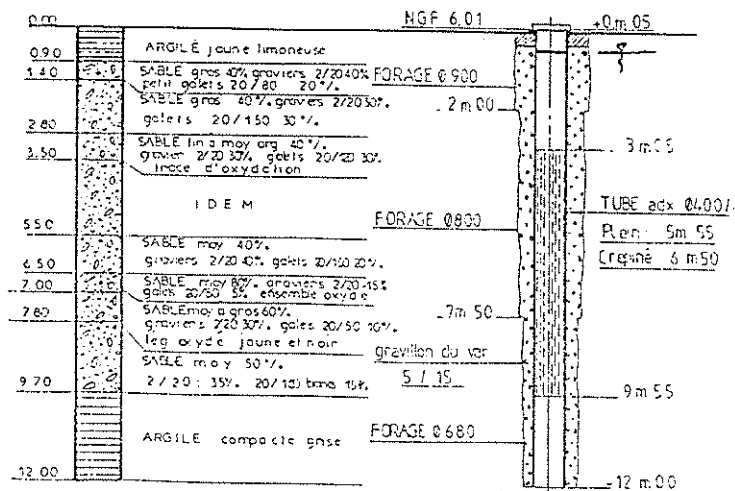
implantation du Puits FS 5/88

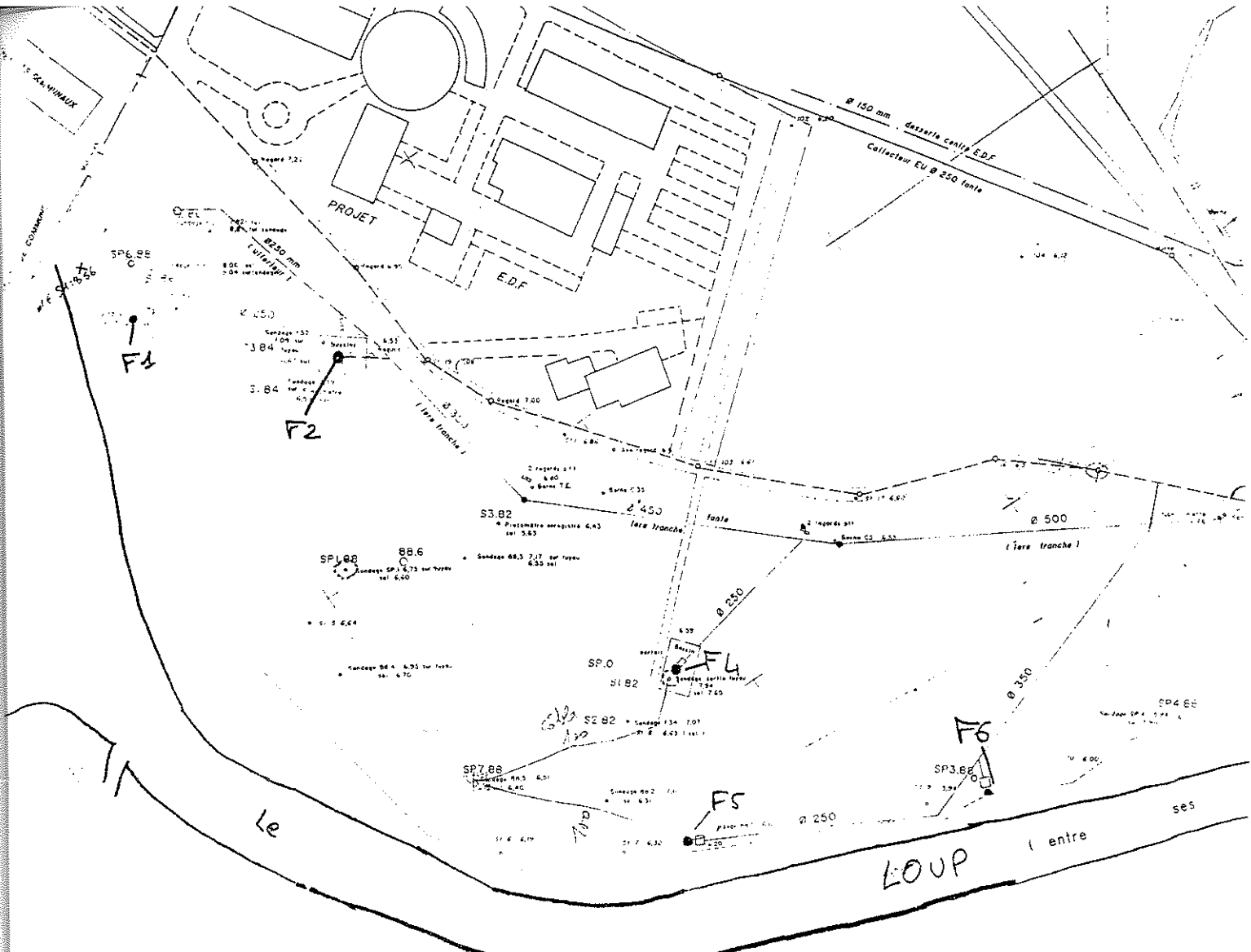


Sur

## SONDAGE N° SP. 3.88

implantation du Puits FS 6/88



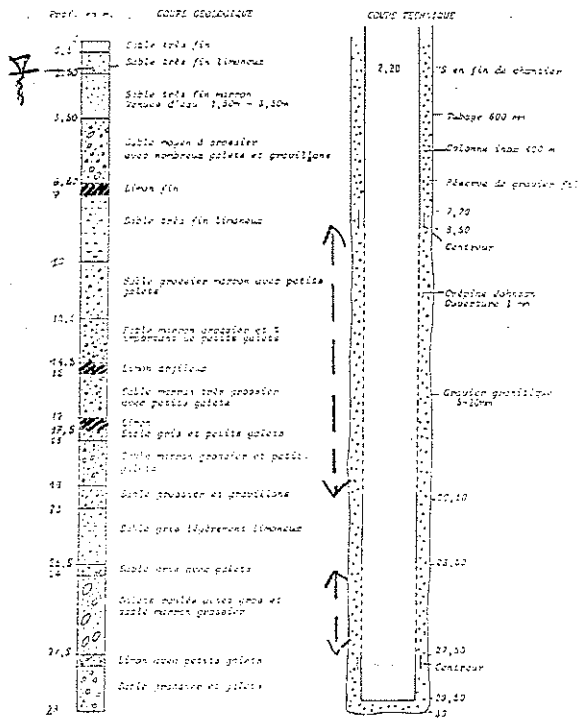


## BILAN DES RESSOURCES USINE DES TINES DE CAGNES-SUR-MER

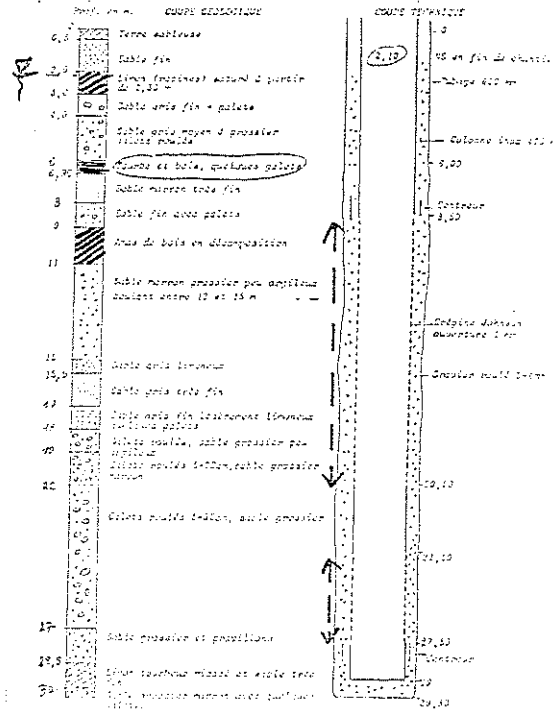
Ressource	Situation	Date	T°C	pH	pH éq.	Conductivité µ S/cm	Turbidité NTU	TAC °F	TH Ca °F	Fer total mg/L	Mn mg/L	Cl- mg/L	SO42- mg/L
Puits n°1	1h30 de marche	17.07.96	15,6	7,41	7,35	831	0,46	21,3	24,0	0,02	0,019	149,0	145
	3h30 d'arrêt	24.07.96	15,6	7,33	7,35	889	0,22	21,1	23,8	0,00	0,027	112,0	140
	2h00 d'arrêt	31.07.96	14,8	7,42	7,36	897	0,22	21,6	24,1	0,02	0,028	109,0	134
	3h d'arrêt	07.08.96	14,5	7,45	7,38	875	0,61	20,6	24,3	0,10	0,028	90,0	142
Puits n°2	1 mois d'arrêt	17.07.96	19,2	7,71	7,30	941	3,58	20,5	23,0	0,32	0,030	147,0	138
	2 jours d'arrêt	24.07.96	19,0	7,42	7,29	956	1,87	20,5	23,7	0,23	0,033	177,0	126
	2h d'arrêt	31.07.96	14,8	7,49	7,39	985	0,27	20,2	24,0	0,02	0,028	137,0	138
	5 jours d'arrêt	07.08.96	17,2	7,53	7,33	961	0,65	20,5	23,8	0,13	0,028	100,0	142
Puits n°3	1h30 de marche	17.07.96	15,5	7,49	7,35	959	0,29	20,7	24,0	0,12	0,015	172,0	148
	2h00 d'arrêt	24.07.96	15,4	7,47	7,36	967	0,13	20,6	24,1	0,05	0,031	156,0	142
	3h00 d'arrêt	31.07.96	15,1	7,28	7,39	972	0,13	20,0	23,8	0,07	0,028	136,0	142
	1h00 de marche	07.08.96	14,3	7,54	7,39	962	0,23	20,6	23,9	0,03	0,025	103,0	138
Forage profond	2h d'arrêt	17.07.96	15,0	7,51	7,41	493	0,43	20,5	22,0	0,12	0,015	5,2	112
	2h30 de marche	24.07.96	14,2	7,37	7,44	494	0,36	20,0	22,1	0,16	0,025	4,9	104
	1h30 d'arrêt	31.07.96	13,6	7,30	7,45	497	0,31	20,0	22,4	0,04	0,019	4,1	105
	0h30 d'arrêt	07.08.96	13,6	7,26	7,44	497	0,30	20,5	22,2	0,06	0,030	4,4	106
FS n°1	1h30 de marche	17.07.96	16,5	7,48	7,36	484	0,16	19,5	24,0	0,11	0,011	5,7	118
	4h30 de marche	24.07.96	17,1	7,34	7,35	505	0,22	19,5	23,9	0,04	0,022	3,1	142
	2h00 d'arrêt	31.07.96	15,4	7,30	7,40	515	0,40	19,4	23,5	0,11	0,025	3,9	132
	6h00 d'arrêt	07.08.96	17,6	7,27	7,32	520	0,24	19,8	24,4	0,12	0,026	3,3	136
FS n°2	4 jours d'arrêt	17.07.96	15,8	7,50	7,37	503	1,18	20,3	23,5	0,20	0,016	5,8	126
	0h30 de marche	24.07.96	15,9	7,32	7,38	509	0,12	19,5	24,0	0,03	0,019	4,2	122
	3h00 d'arrêt	31.07.96	15,5	7,36	7,37	517	0,30	19,9	24,1	0,07	0,030	4,4	128
	6h00 d'arrêt	07.08.96	16,1	7,29	7,36	515	0,21	20,0	24,1	0,04	0,024	3,8	134
FS n°5	1h30 de marche	17.07.96	15,6	7,41	7,35	881	0,45	21,3	24,0	0,02	0,019	4,9	145
	6 jours d'arrêt	24.07.96	18,6	7,33	7,30	517	8,15	20,0	24,0	0,70	0,042	3,2	134
	2h00 d'arrêt	31.07.96	16,2	7,29	7,35	523	0,22	19,9	24,5	0,02	0,025	4,4	132
	2h00 d'arrêt	07.08.96	18,8	7,38	7,30	525	11,30	19,9	24,2	0,99	0,055	4,4	130
FS n°6	8 jours d'arrêt	17.07.96	19,4	7,55	7,28	505	5,40	20,8	23,1	1,82	0,099	7,4	98
	3h00 d'arrêt	24.07.96	16,7	7,39	7,34	510	3,48	20,8	23,5	0,39	0,029	3,8	94
	3h00 d'arrêt	31.07.96	15,5	7,35	7,33	521	0,27	21,3	25,0	0,10	0,032	3,8	120
	6h00 d'arrêt	07.08.96	16,4	7,41	7,30	529	4,72	22,0	24,8	0,41	0,044	3,1	108

# ASACCIO

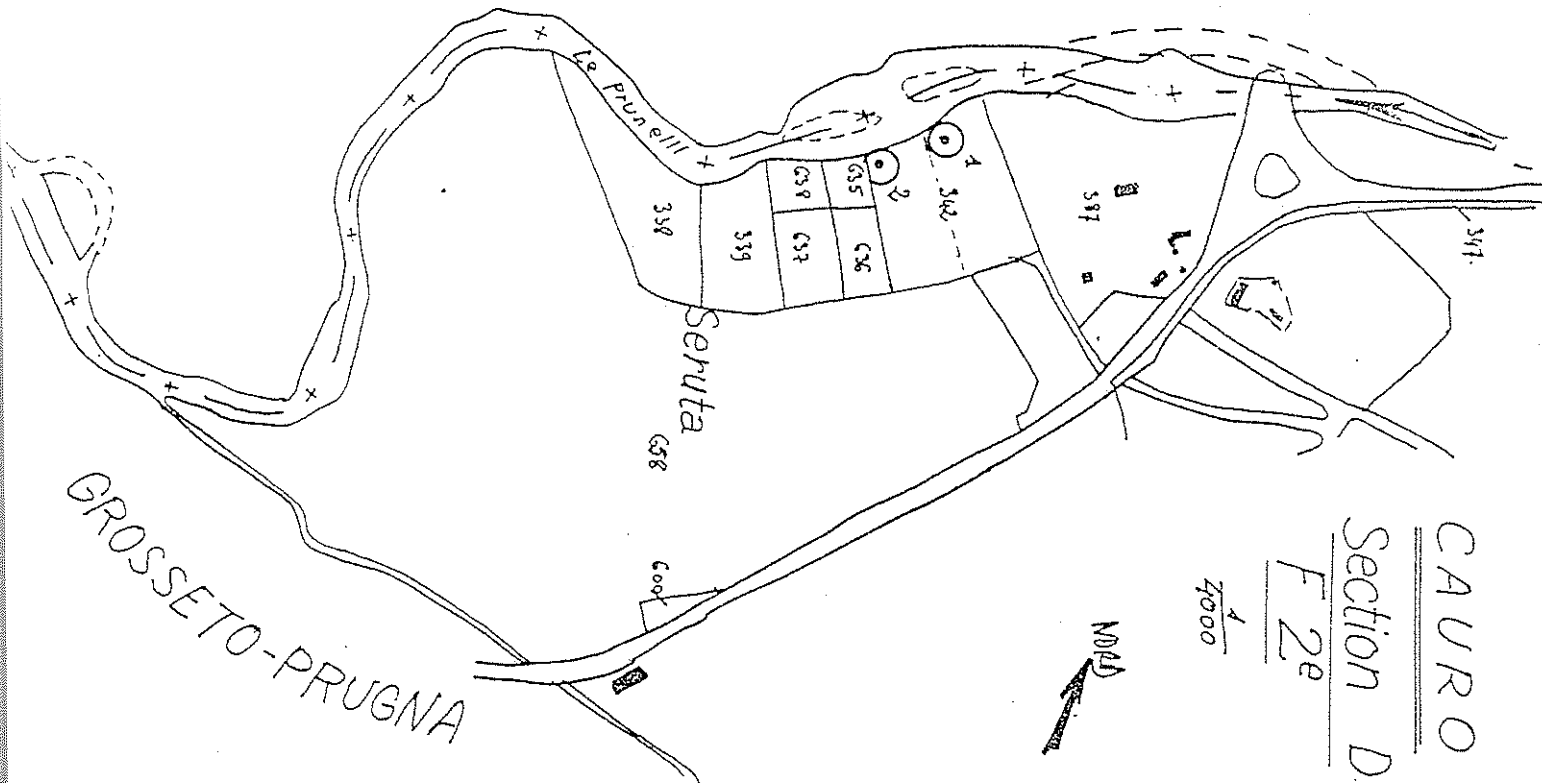
CAPTAJE PRUNELLI  
FORAGE F1

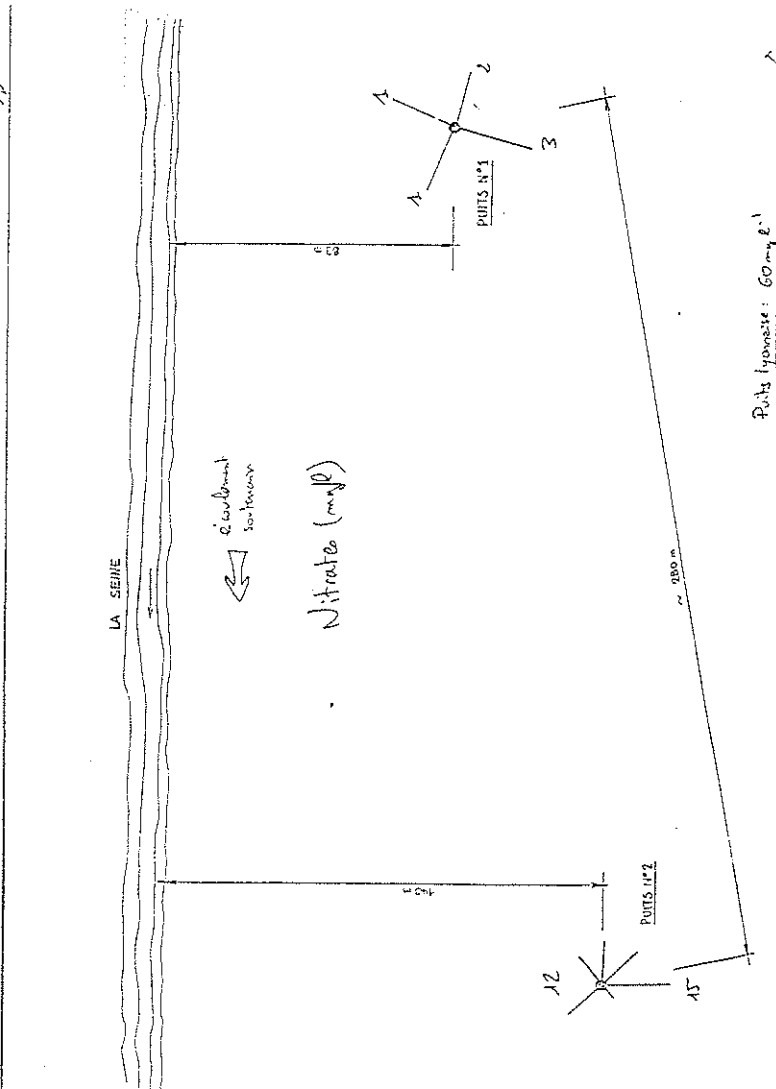
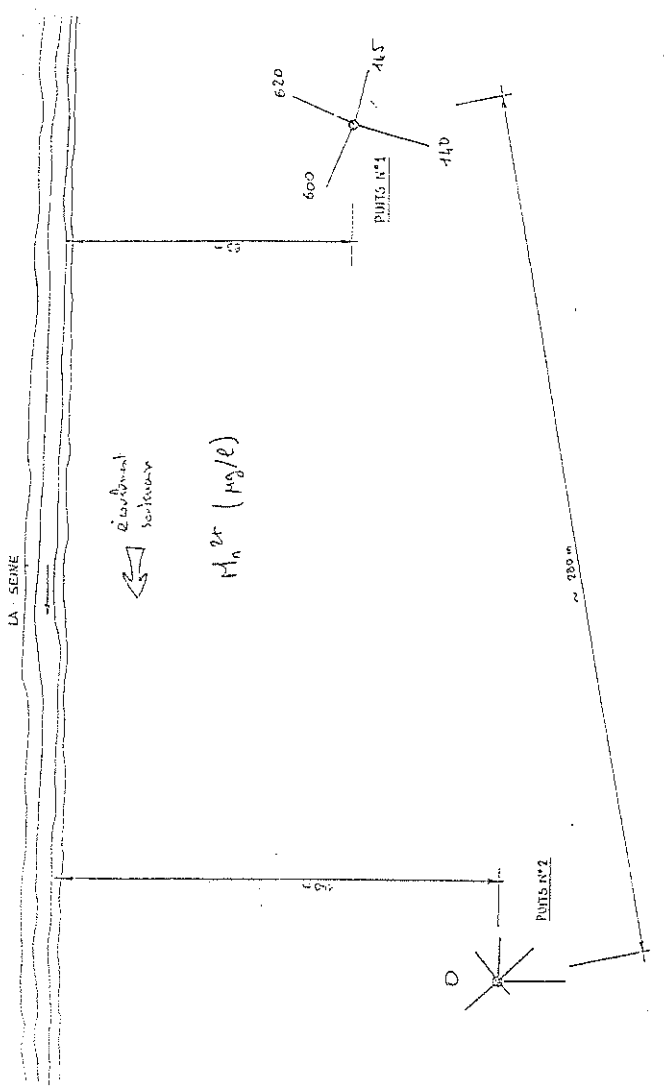
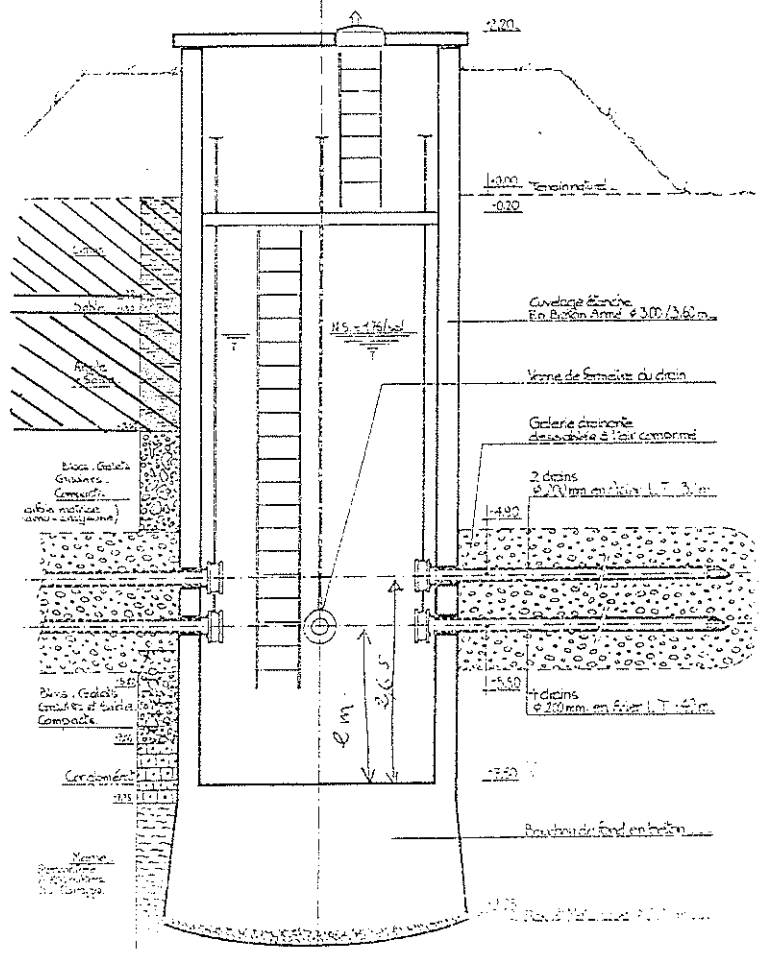
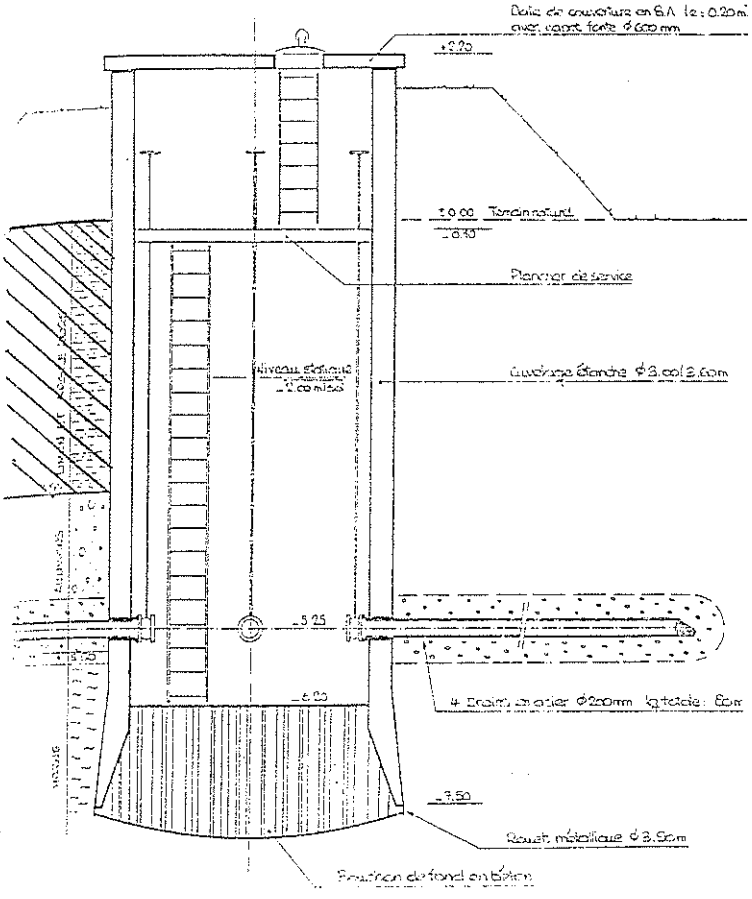


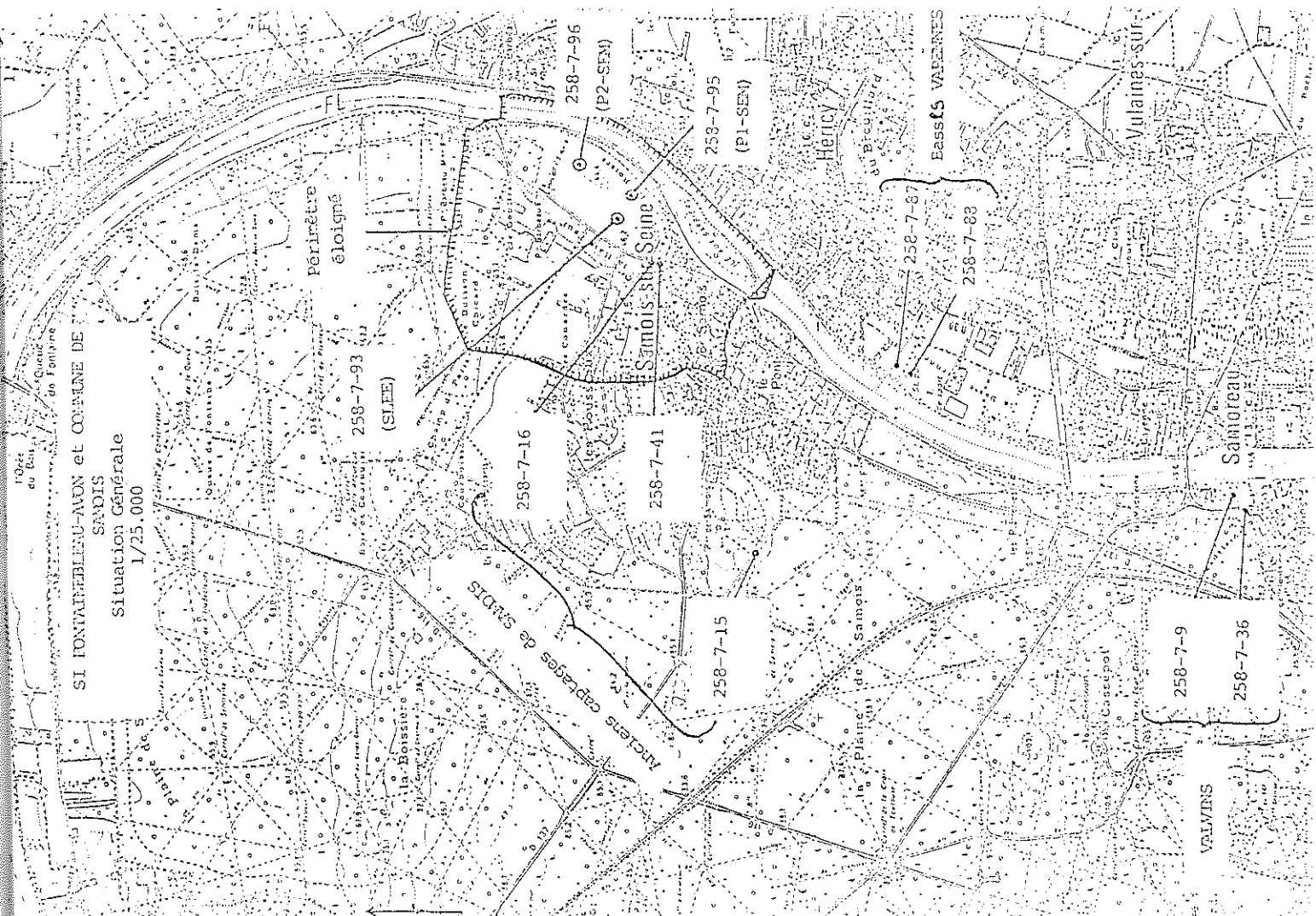
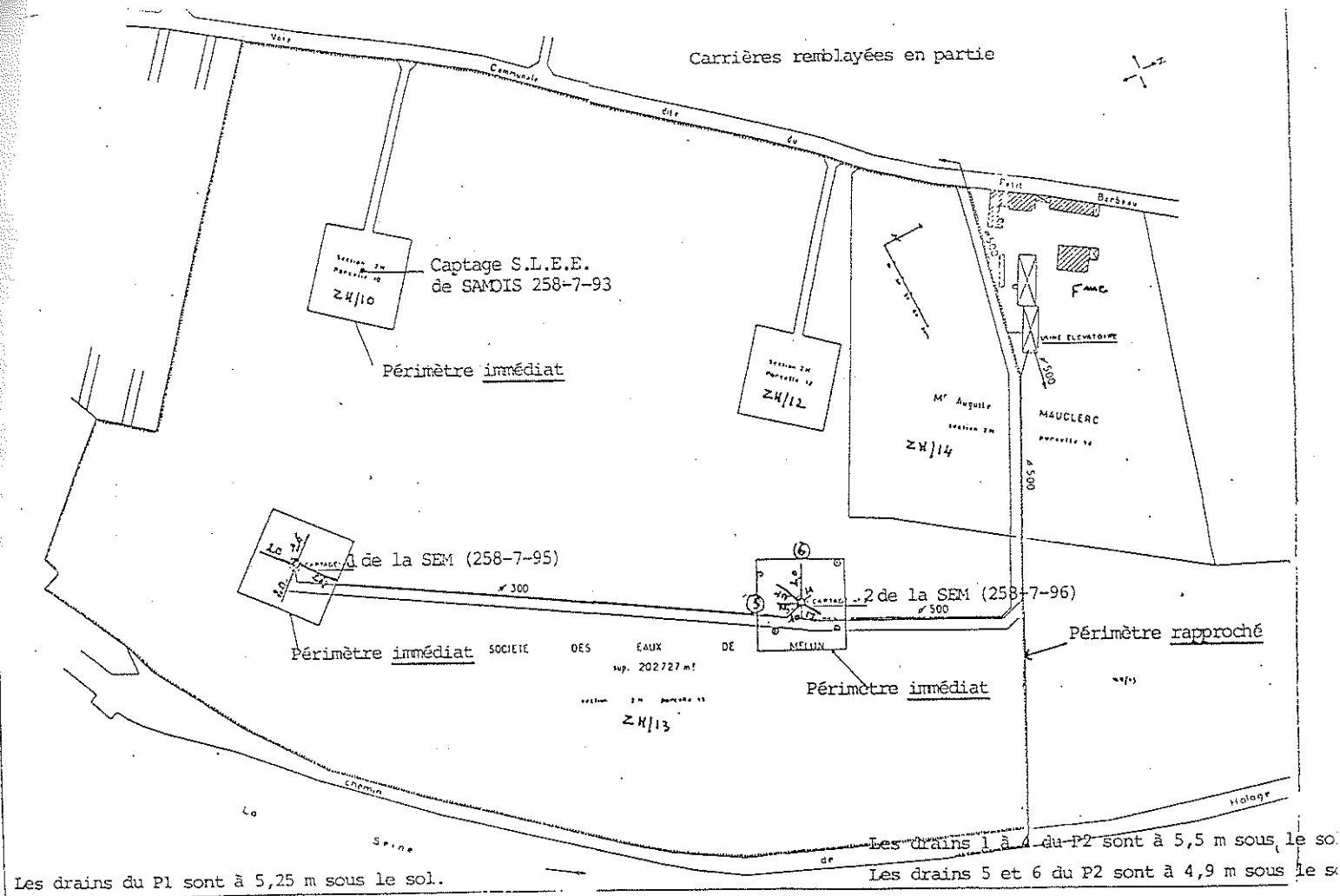
CAPTAJE PRUNELLI  
FORAGE F2



# BASTELIOACCIA







## Références

- HANTUSH M.S., 1965. Pompages d'essais dans un puits à proximité d'un cours d'eau colmaté. In : Bulletin du BRGM (2), III, n° 3/4, pp 139-149.
- SCHINDLER P.W., FÜRST B., DICK R. and WOLF P.U., 1976. In : J. Colloid Interf. Sci. 55, 469.
- BUFFLE J.P., 1977. Les substances humiques et leurs interactions avec les ions minéraux. T.S.M. In : Eau, 72(1).
- DUBININA G.A., 1979. Mechanisms of the oxidation of divalent iron and manganese by iron bacteria growing at a neutral pH of medium. In : Microbiology USSR 47, pp 471-478.
- ARCHIBALD F.S. and FRIDOVICH I., 1981. Manganese and defenses against oxygen toxicity in *Lactobacillus plantarium*. In : J. Bacteriol. 145, pp 442-451.
- NEMBRINI J.P., RAPIN F., GARCIA J.L. and FORSTNER U., 1982. Speciation of Fe and Mn in a sediment core of the baie de Villefranche (Mediterranean sea, France). In : Environ. Technol. Letters, 3, pp 545-552.
- MALLESSARD G., 1983. Sur la présence de fer et de manganèse dans l'aquifère alluvial de la plaine d'Avignon (Vaucluse). Mémoire de thèse. Univ. Avignon.
- GHIORSE W.C., 1984. Biology of iron and manganese-depositing bacteria. In : Annu. Rev. Microbiol. 38, pp 515-550.
- GOUY J.L. and LABROUE L., 1984. Sur quelques ferrobactéries isolées dans le sud-ouest de la France : écologie et rôle dans l'environnement. In : Anns. Limnol. 20(3), pp 147-156.
- KEPKAY P.E., BURDIDGE D.J. and NEALSON K.H., 1984. Kinetics of bacterial manganese binding and oxidation in the chemostat. In : Geomicrobiology Journal. 3, pp 245-261.
- RECOULES A., 1984. Evolution des teneurs en fer et en manganèse dans la nappe alluviale de la Saône aux environs de Gray (Haute Saône). Mémoire de thèse. Univ. de Franche-Comté, Besançon.
- TIPPING E., THOMPSON D.W. and DAVISON W., 1984. Oxidation products of Mn(II) in lake waters. In : Chem. Geol. 44, pp 359-383.
- BOUCHARD J.P., 1985. Sûreté des captages d'eau souterraine à proximité de rivière : abaques pour déterminer l'évolution du débit de réalimentation. In : La Houille Blanche, n° 1, pp 53-71.
- BOUDOU J.P., KAISER P., and PHILIPOT J.M., 1985. Elimination du Fe et du Mn : intérêts des procédés biologiques. In : Wat. Supply, Vol. 3, Berlin 'B', pp 151-155.
- BOURGUET L., GATELLIER C. and HERMIN M. -N., 1985. Colmatage microbien des forages et circulation de l'eau. In : Revue des sciences de l'eau 1, n°1-2, pp 3-21.
- MOUCHET P., MAGNIN J., MAZOUNIE P., PUIL A. and FRESSONNET B., 1985. Elimination du fer et du manganèse dans les eaux souterraines : problèmes classiques, progrès récents. In : Wat. Supply, Vol. 3, Berlin 'B', pp 137-149.
- ROTT U., 1985. Physical, chemical and biological aspects of the removal of iron and manganese underground. In : Wat. Supply, vol 3, Berlin 'A', pp 143-150.
- ABIVEN R., 1986. Etude hydrochimique du fer et du manganèse dans l'aquifère alluvial d'Avignon. Mémoire de thèse. Univ. Avignon.
- CHAUVE P., MANIA J., MIGNOT C., RECOULES A., REMY F. and TRUCHE C., 1986. Paramètres physico-chimiques, lithologiques et hydrologiques influençant l'évolution dans le temps des teneurs en

- fer et en manganèse ; critique des résultats obtenus sur des champs expérimentaux de la plaine alluviale de la Saône (Franche-comté). In : *Journal of Hydrology*, 86, pp 367-390.
- GOUNOT A.M. et HAROUX C., 1986. Manganese transformations in aquiferous sediments. In : *Microbial communities in soil*, Jensen J.V.
  - GHORSE N.C., 1988. Microbial reduction of manganese and iron. In *Biology of anaerobes* (Zehnder, A.J.B., Ed), pp 305-331. John Wiley&Sons, New York.
  - GHORSE W.C. and WILSON J.T., 1988. Microbial ecology of the terrestrial subsurface. In : *Adv. Appl. Microbiol.* 33, pp 107-172.
  - LOVLEY D.R. and PHILLIPS E.J.P., 1988. Manganese inhibition of microbial iron reduction in anaerobic sediments. In : *Geomicrobiol.* 5.6, pp 145-155.
  - NEALSON K.H., TEBO B.M. and ROSSON R.A., 1988. Occurrence and mechanisms of microbial oxidation of manganese. In : *Adv. Appl. Microbiol.* 33, pp 279-319.
  - DI RUGGIERO J., 1989. Ecologie et physiologie des bactéries réduisant le manganèse. Exemple de la nappe alluviale du Rhône, Avignon (Vaucluse). Mémoire de thèse. Univ. Lyon I.
  - MOUCHET P., 1989. Développement de la déferrisation biologique en France. In : *T.S.M. L'Eau* 84, Nos 7-8, pp 401-412.
  - NEALSON K.H., ROSSON R.A. and MYERS C.R., 1989. Mechanisms of oxidation and reduction of manganese. In : *Metal Ions and Bacteria* (Beveridge T.J. and Doyle R.J., Eds), pp 383-411, Wiley-Interscience, New York.
  - DI RUGGIERO J. and GOUNOT A.M., 1990. Microbial manganese reduction mediated by bacterial strains isolated from aquifer sediments. In : *Microb. Ecol.* 20, pp 53-63.
  - DUMOUSSEAU B., JAUDON P., MASSIANI C., VACELET E. et CLAIRE Y., 1990. Origine du manganèse de la nappe alluviale de Beaucaire (Gard, France). Essai de démanganisation in situ (procédé Vyredox). In : *Rev. Sci. Eau* 3, pp 21-36.
  - LOVLEY D.R., 1991. Dissimilatory Fe[III] and Mn[IV] reduction. In : *Microbial Rev.* 55, pp 259-287.
  - BOURG A., 1992. Effet filtre des berges et qualité de l'eau pompée en nappe alluviale. In : *Revue Courants* n° 14 - Mars -Avril 1992.
  - ERHARDT B., 1992. Laborversuche zur kombinierten autotrophen Denitrifikation und Enteisung in der Wasseraufbereitung. Diplomarbeit am Institut für Siedlungswasserbau der Universität Stuttgart.
  - LABARRE F., 1992. Evolution des concentrations en fer et manganèse sur un aquifère alluvial : îles de la Motte (Gard) et de la Barthelasse (Vaucluse). Mémoire de thèse. Univ. Avignon.
  - NEALSON K.H. and MYERS C.R., 1992. Microbial reduction of manganese and iron : new approaches to carbon cycling. In : *Appl. Environ. Microbiol.* 58, pp 439-443.
  - PATRICK W.H. and JUGSUJINDA A., 1992. Sequential reduction and oxidation of inorganic nitrogen, manganese and iron in flooded soil. In : *Soil Sci. Am. J.* 56, pp 1071-1073.
  - SIGG L., STUMM W. and BEHRA P., 1992. Chimie des milieux aquatiques : chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. *Masson*, Paris. 390 p.
  - DETAY M., 1993. Le forage d'eau. Collection Ingénierie de l'environnement. *Masson*, Paris. 380 p.
  - ROTT U. AND LAMBERTH B., 1993. Groundwater clean up by in-situ treatment of nitrate, iron and manganese. In : *Wat. Supply*, vol 11, Nos 3/4, Berlin, pp 143-156.



- GARCIA B., BERTIN C., RICARD J., BOURG A., LAVANDIER P. and LABROUE L., 1994. Effet de berge, effet de vase, deux facteurs différents de mobilisation du manganèse : un exemple dans un champ captant de la vallée du Lot (France). In : *Annls. Limnol.* 30 (1), pp 67-85.
- GOUNOT A.M., 1994. Microbial oxidation and reduction of manganese : consequences in groundwater and applications. In : *FEMS Microbiology Review*, 14, pp 339-350.
- GOUNOT A.M., 1994. Microbial ecology of groundwaters. In : *Groundwater ecology*. 7, pp 189-215.

### Liste des figures, tableaux et schémas :

Fig. 1 : Diagramme eH/pH de stabilité du manganèse.

Fig. 2 : Diagramme eH/pH de stabilité du fer.

Fig. 3 : Domaines de potentiel d'oxydoréduction pour des réactions catalysées par les bactéries (Sigg *et al.*, 1994).

Fig. 4 : Séquences des composés servant à la respiration des bactéries (?)

Fig. 5 : Processus biogéochimiques observés en zone réduite (Bourg, 1992).

Fig. 6 : Modèles simplifiés d'adsorption et d'oxydation à la surface des grains (Rott *et al.*, 1985).

Fig. 7 : Modèle de processus de corrosion biologique (Detay, 1993).

Tableaux 1 & 2 : Séquences de réactions d'oxydoréduction et leurs valeurs d'enthalpie libre (Sigg *et al.*, 1994).

Schéma 1 : Battements été/hiver de la nappe

Schéma 2 : Réalisation d'une carte de captivité

Schéma 3 : Cours d'eau naturel et cours d'eau aménagé pour la navigation

Schéma 4 : Colmatage d'un puits

Schéma 5 : Deux implantations possibles de captages par rapport au cours d'eau