

Manganèse 54

et environnement

FICHE RADIONUCLÉIDE

Cette fiche résume le comportement de l'élément chimique dans les principaux compartiments des écosystèmes terrestres et aquatiques, sous les deux hypothèses suivantes.

- La discrimination isotopique est négligeable, ce qui est vérifié pour la plupart des éléments traités.
- Lorsque l'élément possède des isotopes stables, l'analogie de comportement entre ses isotopes stables et radioactifs est admise implicitement, sachant toutefois que pour les éléments existant à l'état naturel, la forme chimique et le milieu d'émission des rejets anthropiques sont susceptibles d'impliquer des voies et processus de transfert autres que ceux identifiés pour l'élément stable naturel.

Le ou les isotopes radioactifs désignés dans l'intitulé de la fiche correspondent aux radionucléides d'importance radioécologique majeure, au sens des quantités et de la rémanence dans l'environnement, d'autres isotopes, radioactifs ou stables, pouvant être cités à titre complémentaire. Les informations, volontairement simplifiées, sont destinées à refléter l'état des connaissances sur le sujet à la date de mise à jour et à proposer des valeurs pour les principaux paramètres radioécologiques usuels permettant une estimation des transferts dans l'environnement et plus particulièrement au sein de la chaîne alimentaire.

54
25 **Mn**

RÉDACTION :

**C. Adam,
K. Beaugelin-Seiller**

VÉRIFICATION :

P. Henner

DATE DE RÉDACTION :

30/09/01

RÉVISION :

K. Beaugelin-Seiller

VÉRIFICATION :

C. Colle

DATE DE RÉVISION :

10/12/05

CARACTÉRISTIQUES

CHIMIQUES

Le manganèse est un métal lourd, faisant partie des éléments de transition. Argenté, dur et cassant, il possède des propriétés magnétiques. Le métal est chimiquement réactif : il s'oxyde à l'air mais il ne réagit pas avec l'eau en conditions normales. Son électronégativité le conduit à former des liaisons ioniques avec les oxydes, les hydroxydes et les carbonates (Schäfer, 2004). Il forme ainsi des complexes peu stables (oxydes, silicates, carbonates) dont la plupart sont moins solubles que ses hydroxydes. Le manganèse possède des propriétés communes avec le cobalt et le fer et les similitudes entre leurs comportements respectifs sont nombreuses (Lide, 1999).

NUCLÉAIRES

Le manganèse possède 29 isotopes radioactifs, compris entre le ^{44}Mn et le ^{67}Mn . Les plus importants parmi eux en termes de rejets et d'applications sont le ^{54}Mn et le ^{56}Mn . Le premier est notamment utilisé pour prévoir le comportement d'autres métaux lourds dans les effluents miniers et le second, en raison de sa courte période, est parfois utilisé comme radiotraceur (Kelly et Thorne, 2003), dans les domaines de la biologie, de la métallurgie...

	^{54}Mn	^{56}Mn
Période radioactive	312,5 jours	2,5 heures
Activité massique	$2,87 \times 10^{14} \text{ Bq.g}^{-1}$	$8,04 \times 10^{17} \text{ Bq.g}^{-1}$
Émission(s) principale(s) par désintégration (rendement d'émission %)	β^+ 542 keV (100) γ 835 keV (99,9)	β^- 2848 keV (100) γ 847 keV (98,9)

(Nuclides.net, 2003)

ORIGINES

NATURELLE

L'isotope 55 stable du manganèse figure parmi les métaux les plus abondants naturellement après le fer, puisque sa concentration moyenne est de 716 ppm dans l'écorce terrestre continentale, avec un minimum de 325 ppm dans les granites et un maximum de 1390 ppm dans les roches basaltiques (Wedepohl, 2004). Les principaux minerais du manganèse sont la pyrolusite (MnO_2) et la rhodochrosite (MnCO_3). Le manganèse est également présent dans les eaux naturelles, à raison de 0,01 ppb dans les océans et de l'ordre de 4 ppb dans les rivières.

Reconnu comme l'un des 10 éléments essentiels à la vie, il participe largement à l'activité enzymatique, notamment relative au métabolisme des lipides et du glucose. Il joue ainsi un rôle dans la photosynthèse, la synthèse biologique des protéoglycanes et dans les actions anti-oxydantes (Schäfer, 2004).

ARTIFICIELLE

Production industrielle

Dans les réacteurs, le ^{54}Mn est un produit d'activation du fer stable des structures (réaction n, p sur le ^{54}Fe). Il est entraîné à la suite de phénomènes de corrosion-érosion sous forme particulaire dans le flux neutronique du réacteur. Actuellement, le radio-manganèse représente 1 à 2 % de l'activité gamma totale (hors tritium) rejetée sous forme liquide par le parc électronucléaire EdF, soit de l'ordre de 1 GBq par an (Florence et Hartmann, 2002).

Dans le cas des usines de retraitement, le manganèse provient des assemblages combustibles sur lesquels se fixent des produits d'activation, sous forme d'oxydes. Lors de l'opération de dissolution du combustible, le manganèse est remis en solution. L'activité rejetée en ^{54}Mn se présente essentiellement sous forme liquide, elle s'élevait à 12 GBq en 1999 pour l'usine de La Hague (Van der Stricht et Janssens, 2001) et à 20 GBq en 2002 pour l'usine de Sellafield (BNFL, 2003).

CONCENTRATIONS DANS L'ENVIRONNEMENT ET MÉTROLOGIE

En milieu terrestre, le bruit de fond engendré par le radio-manganèse est négligeable et les connaissances relatives à son comportement sont essentiellement de nature expérimentale ou dérivées de celles acquises sur le manganèse naturel. La plupart des mesures *in situ* supérieures aux limites de détection concernent le milieu aquatique continental, et plus particulièrement les mousses aquatiques situées dans des zones soumises à l'influence de rejets d'effluents liquides radioactifs par les installations nucléaires.

Le ^{54}Mn se mesure aisément par spectrométrie gamma (835 keV).

MOBILITÉ ET BIODISPONIBILITÉ EN MILIEU TERRESTRE

SOLS

La chimie de l'élément et donc celle du ^{54}Mn est étroitement liée à celle du fer et du cobalt. Parmi ses 7 degrés d'oxydation connus (0 à + 7, à l'exclusion de + 1), le manganèse se trouve généralement à l'état Mn^{2+} mais il est susceptible d'être oxydé ou réduit selon le pH et le potentiel d'oxydoréduction du sol qui sont les paramètres clés de sa disponibilité ; d'autres paramètres tels que la température et l'humidité du sol jouent un rôle moins important (Schäfer, 2004). Le fonctionnement de la rhizosphère, et notamment la production d'exsudats racinaires, joue également sur la mobilité du manganèse, tout comme à moindre titre la structure du sol ou son aération (Loué, 1993 ; Schäfer, 2004). La solubilité du manganèse est augmentée en milieu acide, jusqu'à générer un effet toxique pour les végétaux pour un pH inférieur à 4,5 environ (Loué, 1993). Au-dessus de pH 7, le manganèse est immobilisé dans le sol, sous forme d'oxydes tri- et tétravalents très peu solubles (Perrono, 1999), ce qui peut générer des carences pour les végétaux. Tout facteur favorisant l'anoxie, et donc les formes réduites du manganèse, augmente sa mobilité (Loué, 1993 ; Schäfer, 2004 ; WHO, 2005). La température provoque les mêmes effets. *A contrario*, sa mobilité diminue avec l'alcalinité du sol. L'activité microbienne du sol peut aussi altérer l'état d'oxydation du manganèse et modifier ainsi sa mobilité (Loué, 1993 ; WHO, 2005). L'oxydation du manganèse par les micro-organismes (bactéries, champignons) joue également un rôle non négligeable dans les cycles biogéochimiques d'autres éléments, dont le fer, l'azote, le carbone... (Tebo *et al.*, 2005).

Le manganèse est moyennement mobile dans les sols, comparativement à des éléments fortement fixés tels que le césium. La plus grande partie du manganèse se trouve sous forme d'oxydes en équilibre avec les ions Mn^{2+} , adsorbés sur le complexe argilo-humique ou en solution (10^{-6} à $10^{-4}M$) (Loué, 1993 ; Perrono, 1999). La fraction facilement extractible du manganèse total d'un sol est de l'ordre du pour cent. La migration dépend des caractéristiques du sol : dans les sols à faible capacité d'échange cationique (sablonneux acides, par exemple), le lessivage est modéré ; les sols ou horizons riches en matière organique fixeraient faiblement le manganèse, en revanche, les sols riches en argiles fixeraient assez fortement le manganèse. De ce fait, les concentrations en manganèse des sols varient de 270 à 2000 ppm en sols sableux pour atteindre de 525 à 9200 ppm dans les sols argilo-limoneux (Kabata-Pendias et Sadurski, 2004).

En raison de la tendance des composés solubles du manganèse à s'adsorber selon la capacité d'échange cationique du sol et sa concentration en matière organique, le K_d peut varier de cinq ordres de grandeur : entre $2 \cdot 10^{-1}$ et $10^4 l.kg^{-1}$, augmentant avec la CEC et la teneur en matière organique du sol (ATSDR, 2000). La réversibilité de l'adsorption semble corrélée positivement avec la concentration en manganèse du sol.

VÉGÉTAUX

Le rôle du manganèse dans le métabolisme des plantes est lié à l'activation de certaines enzymes, la synthèse de la chlorophylle, la photosynthèse, la réduction des nitrates, la synthèse des acides aminés et des protéines (Loué, 1933).

Les teneurs moyennes dans la matière sèche des plantes cultivées vont de 50 à 150 ppm. Du fait de l'antagonisme entre fer et manganèse chez les organismes vivants, la présence de manganèse peut induire une carence en fer, auquel cas les teneurs de manganèse mesurées dans les feuilles peuvent atteindre pour certaines plantes 6 000 ppm (Smith *et al.*, 1997). L'absorption racinaire augmente avec la diminution du pH du sol. Aluminium, cadmium, calcium et fer sont des compétiteurs du manganèse pour les sites d'échange du sol (capacité d'échange) et peuvent ainsi influencer sur son absorption par les végétaux. De façon moins sensible, la texture du sol peut également, *via* la capacité de sorption du sol modifier l'intensité des transferts racinaires (Schäfer, 2004). Le processus d'absorption du manganèse par les plantes est caractéristique de l'absorption ionique, conjuguant une phase rapide passive suivie d'une phase lente métabolique (Loué, 1993). Ce processus passif semble également se produire à forte concentration du métal dans le sol. L'absorption globale dépend du gradient électrochimique du sol dans la rhizosphère (Schäfer, 2004). Le manganèse passerait dans le cytoplasme pour s'accumuler dans la vacuole des cellules racinaires, d'où il est ensuite distribué dans la plante, et plus particulièrement dans le méristème, ce qui génère des concentrations plus fortes dans les tissus jeunes (Loué, 1993). Toutefois, il existe une très grande disparité de concentration entre espèces, stades de croissance et parties de la plante (Schäfer, 2004), même si une relation inverse a été généralement observée entre ce paramètre et l'âge des plantes. Les feuilles contiennent plus de manganèse que n'importe quel autre organe ou partie de plantes, les légumes feuilles présentent donc logiquement des concentrations plus élevées que les autres organes tels que les fruits, les racines, les tubercules (Schäfer, 2004).

Les facteurs de transfert racinaire sont de l'ordre de 0,3 ($kg_{sec}.kg^{-1}_{sec}$). Leur gamme de variation pour l'ensemble des végétaux est de 5×10^{-2} à 1×10^1 , une même plante présentant en moyenne une variabilité de l'ordre d'un facteur 2, qui peut augmenter significativement en fonction du type de sol. Les monocotylédones présentent un transfert 4 fois plus important en moyenne que les dicotylédones (IAEA, 1994). En considérant que les composés de manganèse biodisponibles correspondent à la fraction extractible du sol par une solution de citrate, et en rapportant la concentration en métal de la plante à cette fraction, Chojnacka *et al.* (2005) ont évalué un facteur de transfert sol-plante de 43,79 ($mg.kg^{-1}$ de plante par $mg.kg^{-1}$ de sol).

Le transfert par voie foliaire est peu documenté, du fait que les rejets sont effectués par voie liquide et que peu d'expérimentations ont donc été réalisées. Parmi les quelques valeurs expérimentales répertoriées, le facteur de transfert global (résultante du transfert foliaire, du transfert racinaire et de la translocation suite à un dépôt) a été mesuré pour une contamination par aspersion de haricots par apport chronique (10^{-3} à $10^{-2} m^2.kg^{-1}$; Réal

et Roussel-Debet, 1995). Choi *et al.* (2002) ont travaillé sur le riz et le radis, pour lesquels l'interception décroît respectivement en fonction du délai contamination-récolte de 5 à moins de 1 m².kg⁻¹ et 15 à 5 m².kg⁻¹. L'AIEA (1994) mentionne des valeurs de translocation entre 10⁻³ et 10⁻¹ m².kg⁻¹, obtenues sur des céréales.

Les pertes dues au vent et au lessivage des feuillages par la pluie sont caractérisées par une demi-vie, de l'ordre de 15 à 50 jours pour le riz, de 10 à 25 jours pour le radis. La translocation (concentration totale dans l'organe rapportée à la concentration totale dans la plante, exprimées dans la même unité) varie de deux ordres de grandeur pour le riz, entre 10⁻⁴ et 10⁻², pour un ordre de grandeur dans le radis (10⁻³ à 10⁻²) (Choi *et al.* 2002).

ANIMAUX

Le manganèse intervient chez les animaux dans la minéralisation osseuse, le métabolisme énergétique, la synthèse et l'activation d'enzymes, notamment les métallo-enzymes (superoxyde-dismutase mitochondriale, pyruvate carboxylase, arginase du rein...), la protection cellulaire contre les radicaux libres, etc. (ATSDR, 2000).

Le manganèse est généralement soumis à une régulation homéostatique qui conduit à des teneurs de l'ordre de 0,3 ppm dans les muscles des animaux (Coughtrey et Thorne, 1982), avec une concentration de 200 ppb dans le corps humain, dont 25 % dans les os (Schäfer, 2004). Ces valeurs évoluent relativement peu au cours de la vie. En général, les tissus présentant les concentrations les plus élevées sont également ceux possédant le plus de mitochondries (foie, pancréas, reins...). Le manganèse est aussi très présent dans les tissus pigmentés, du fait de son incorporation dans la mélanine.

La voie majeure d'incorporation du manganèse chez les animaux semble être l'ingestion (Schäfer, 2004). Le tractus gastro-intestinal apparaît alors comme le principal lieu d'absorption de ce métal qui, une fois dans le sang, se lie aux protéines du plasma (albumine, transferrines). Celles-ci aident à sa diffusion entre les tissus cibles, dont les reins constituent l'archétype en tant qu'organe du métabolisme du manganèse.

PRODUITS TRANSFORMÉS

Le traitement technologique des végétaux et produits dérivés en vue de leur consommation, tels que le pelage, le raffinage, le polissage (riz), la mouture (céréales), en réduit la teneur en manganèse (Schäfer, 2004). A l'opposé, les techniques biologiques de culture et de préparation (céréales consommées complètes, etc.) des végétaux contribuent plutôt à une augmentation des concentrations en manganèse, par rapport aux produits des filières classiques.

Le transfert du manganèse au cours des transformations agroalimentaires des produits animaux n'est pas documenté.

MOBILITÉ ET BIODISPONIBILITÉ EN MILIEU AQUATIQUE CONTINENTAL

EAUX

Le transport et la partition du manganèse dans l'eau sont contrôlés par sa spéciation, déterminée essentiellement par le pH et le potentiel redox. L'activité microbienne intervient également dans les processus d'oxydation (ATSDR, 2000 ; WHO, 2005). Dans l'environnement naturel, le manganèse peut exister aux états d'oxydation + II, + III et + IV, le premier et le dernier étant les plus fréquents (WHO, 2005).

Pour les eaux de surface aux pH proches de 7, l'ion Mn^{2+} est l'espèce dissoute dominante, tandis que les complexes inorganiques les plus importants sont $Mn(HCO_3)^+$ et $Mn(SO_4)$ (Chiswell et Mokhtar, 1986). Outre ces complexes de sphère interne, dans lesquels les liaisons métal-ligand sont fortes, le Mn(II) peut former des complexes de sphère externe, peu stables. Pour les fortes concentrations de carbonates et/ou de manganèse et à partir de pH 7,5, le $MnCO_3$ est également susceptible de précipiter, du fait de sa faible solubilité (Chiswell et Mokhtar, 1986 ; ATSDR, 2000). Les autres formes insolubles proviennent essentiellement de l'adsorption du manganèse sur les hydroxydes de fer, les argiles, le MnO_2 ou de la matière organique particulaire, ce dernier type de complexation étant mineur (Chiswell et Mokhtar, 1986 ; WHO, 2005). L'affinité du manganèse pour la phase solide diminue avec le pH. En conditions normales, les formes dissoutes du manganèse présentent généralement des concentrations inférieures à $200 \mu g.l^{-1}$.

L'existence de complexes stables de Mn(III) a été récemment démontrée du fait des interactions des sidérophores avec la manganite, ainsi qu'avec l'oxydation de Mn(II) soluble (Duckworth et Sposito, 2005a, 2005b).

La forme insoluble la plus stable est le dioxyde de manganèse, présent au-delà de pH 8 (Chiswell et Mokhtar, 1986). La réaction d'oxydation du manganèse conduisant à la précipitation de MnO_2 , de cinétique lente (quelques jours), est accélérée par une augmentation du pH, la présence du dioxyde de manganèse lui-même ou celle de micro-organismes (Chiswell et Mokhtar, 1986 ; Hatje *et al.*, 2003 ; WHO, 2005), cette dernière modifiant de plusieurs ordres de grandeur le processus (Tebo *et al.*, 2005).

Finalement, la mobilité du manganèse est faible en raison de l'importance des processus de sorption et de précipitation.

SÉDIMENTS

Une corrélation positive a été établie entre concentrations en manganèse et charge en matières en suspension pour de nombreuses rivières au Royaume Uni (WHO, 2005). En fait, la tendance du manganèse à s'adsorber est fortement variable, en fonction notamment de la capacité d'échange cationique et de la teneur en matière organique de la phase solide (WHO, 2005). Trois facteurs contrôlent principalement le cycle du manganèse dans les sédiments : la teneur en oxygène de l'eau surnageante, l'oxygénation des sédiments superficiels et les apports benthiques en carbone organique (WHO, 2005).

La forme du manganèse à l'interface eau-sédiment est en effet liée à une frontière redox qui, située dans le sédiment, génère en conditions oxydées la précipitation d'oxydes, alors que située dans la colonne d'eau, elle permet la dissolution des oxydes et l'apparition de Mn(II) soluble. Le Mn(II) soluble, libéré en conditions anoxiques, diffuse ensuite dans l'eau selon un fort gradient décroissant vers la surface (Chadwick *et al.*, sous presse). Le lien entre oxydation du manganèse et matière organique provient de ce que le métal constitue un accepteur d'électron lors de l'oxydation biologique de la matière organique qui, de ce fait, peut contrôler la forme chimique et physique du métal (Chadwick *et al.*, sous presse). Cela contribue notamment à expliquer la sensibilité de l'adsorption aux conditions saisonnières, le K_d mesuré étant plus élevé en été, du fait d'une activité biologique accrue et de teneurs supérieures en carbone organique (Ciffroy *et al.*, 2001, 2003). Ce phénomène joue sur la phase rapide de l'adsorption, la phase à plus long terme n'étant pas modifiée. Cette seconde phase, lente, correspondrait à une fixation faiblement réversible, voire irréversible, du manganèse sur des sites spécifiques (Ciffroy *et al.*, 2003 ; Hatje *et al.*, 2003). Cela a été prouvé par une désorption inversement proportionnelle au temps de contact initial entre le manganèse et la phase solide (Ciffroy *et al.*, 2001 ; Hatje *et al.*, 2003). La désorption est également fonction de la charge en MES et de la salinité (Hatje *et al.*, 2003). Par ailleurs, un processus de ré-adsorption du manganèse désorbé a également été observé. Le jeu complexe de ces processus fait qu'une période de 7 jours n'est pas suffisante à l'établissement d'un équilibre pour les échanges de manganèse entre eau et sédiment (Hatje *et al.*, 2003).

L'existence d'une fraction hydrophobique des formes dissoutes et particulières du manganèse a été mise en évidence, qui posséderait la propriété de pénétrer l'enveloppe lipidique des cellules (Turner et Mawji, 2005). Cette fraction entrerait ainsi dans la part de manganèse biodisponible, au même titre que sa fraction ionique. La

fraction hydrophobique du manganèse semble facilement déplacée par compétition avec d'autres métaux, comme Al, Cu et Pb (Turner et Mawji, 2005).

La concentration moyenne du manganèse dans les sédiments de fond est estimée à $300 \mu\text{g.g}^{-1}$ (poids sec), et peut atteindre jusqu'à $6700 \mu\text{g.g}^{-1}$ (WHO, 2005). Ce compartiment constitue un réservoir important de manganèse puisque 95 % de l'élément total lui sont associés, tandis que les matières en suspension n'en représentent que 3 %. L'affinité du manganèse pour le sédiment est très variable en fonction des conditions chimiques. Notamment, sa remobilisation est favorisée par la salinité, puisque 70 % du manganèse lié au sédiment seraient échangeables en conditions de forte salinité. Ainsi, un K_d mesuré pour une salinité de 22 ‰ est apparu inférieur d'un ordre de grandeur au K_d à salinité nulle (Ciffroy *et al.*, 2003). L'adsorption est également conditionnée par la granulométrie du sédiment : elle est inversement corrélée au diamètre des particules solides (Borovec, 2000). Cet auteur a également montré que le manganèse fixé l'est préférentiellement sur les carbonates (35 % dans la fraction inférieure à $63 \mu\text{m}$, 51 % dans la fraction inférieure à $4 \mu\text{m}$), puis sur les oxydes et hydroxydes de manganèse (25 % dans la fraction inférieure à $63 \mu\text{m}$, 21 % dans la fraction inférieure à $4 \mu\text{m}$). Les processus d'adsorption du manganèse sont également liés à l'association du métal aux oxydes et hydroxydes de fer (17 % en dessous de $63 \mu\text{m}$, 7 % en dessous de $4 \mu\text{m}$), ainsi qu'aux liaisons avec la matière organique (12 % en dessous de $63 \mu\text{m}$, 6 % en dessous de $4 \mu\text{m}$). Le processus d'échange ionique ne représente quant à lui que 6 à 8 % du manganèse fixé, quelle que soit la fraction. Enfin, l'adsorption est pH – dépendante : au delà de pH 7, elle atteint rapidement de l'ordre de 90 % quand elle était inférieure à 25 % en deçà de ce pH (Hatje *et al.*, 2003).

De nombreuses données de K_d sont disponibles, mesurées *in situ* ou expérimentalement en conditions variées, d'où une grande variabilité des résultats. Ainsi, Turner et Mawji (2005) font état d'un K_d variant de 21,4 à 3420l.kg^{-1} entre deux rivières de Grande Bretagne. Ciffroy *et al.* (2001, 2003) mentionnent des K_d évoluant selon la saison et la salinité du milieu entre 10^4 et $5 \times 10^6 \text{l.kg}^{-1}$. Une analyse de la distribution statistique de ce paramètre a conduit Ciffroy *et al.* (2005) à conclure qu'il suit une loi log-normale de 5^{ème} percentile 0,02 et de 95^{ème} percentile 70, d'où une valeur médiane de l'ordre de $1,2 \times 10^6 \text{l.kg}^{-1}$.

VÉGÉTAUX

La concentration moyenne de manganèse dans les végétaux aquatiques est de l'ordre de $50 \mu\text{g.g}^{-1}$ (poids sec). L'accumulation de cet élément a été très peu étudiée chez les macrophytes et les plantes. En revanche, les mousses ont fait l'objet d'études plus poussées, en raison de leur utilisation comme bio-indicateurs de contamination. Parmi les radionucléides rejetés dans les effluents liquides lors du fonctionnement normal des centrales nucléaires, le ^{54}Mn est celui qui présente les facteurs de concentration les plus élevés chez les mousses. Les niveaux d'accumulation ne sont pas significativement différents pour trois espèces de mousses étudiées (*Fontinalis*, *Cinclidotus* et *Platyhypnidium*). L'obscurité et l'émersion diminuent l'adsorption du manganèse, tandis qu'un accroissement de température la favorise. Le facteur de concentration (exprimé par rapport au poids frais) varie de 15 000 à 25 000 (Beaugelin-Seiller, 1994).

ANIMAUX

La concentration moyenne du manganèse dans les organismes aquatiques (crustacés, mollusques, poissons) est de l'ordre de $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ (poids frais). La forme biodisponible du manganèse est le Mn(II), qui pénètre majoritairement dans les organismes aquatiques par les branchies (Rouleau *et al.*, 1995 ; Garnier-Laplace *et al.*, 2000 ; WHO, 2005). Après un court séjour dans le sang, le manganèse est distribué dans les organes. L'accumulation du manganèse par les animaux augmente avec la température mais décroît avec le pH et la salinité (WHO, 2005).

Chez les crustacés, les tissus mous ne contiennent que 20 % du manganèse total. L'hépatopancréas constitue un organe cible à partir duquel le manganèse accumulé est redistribué dans le sang et éliminé *via* l'urine (Adam *et al.*, 2001a, 2001b). Dans le cas des mollusques, la coquille et le byssus représentent plus de 90 % de la contamination totale. Certains auteurs (Markich *et al.*, 2001) mentionnent chez ces animaux la présence de granules extra-cellulaires pouvant contenir jusqu'à 90 % du manganèse total présent dans les tissus mous, qu'ils

expliquent par la forte affinité des phosphates, constituants majeurs des granules, pour les métaux lourds. La variabilité inter-individuelle observée dans les concentrations en manganèse des mollusques serait liée à leur concentration en calcium. En fait, le calcium et le manganèse, co-localisés de façon prédominante dans les granules, seraient métabolisés de la même manière par les bivalves. Le taux d'accumulation du manganèse dans les granules serait linéairement inversement proportionnel à sa solubilité.

Chez les poissons, le manganèse est retrouvé essentiellement dans les tissus osseux et cartilagineux et, dans le cas d'un transfert direct, dans la peau (Rouleau *et al.*, 1995 ; Garnier-Laplace *et al.*, 2000). Muscle, squelette et peau constituent un compartiment réservoir quand le système digestif et les reins représentent le pool excréteur du manganèse (Garnier-Laplace *et al.*, 2000). Après une contamination par voie trophique, les reins, le foie et le tube digestif contribuent également fortement à la contamination totale (Baudin *et al.*, 2000). Quelle que soit la voie de transfert, le muscle ne représente que 10 à 15 % du manganèse total (Chevreuil *et al.*, 1995 ; Adam, 1997).

La bio-accumulation du ^{54}Mn est gouvernée par les processus de régulation de l'élément total par homéostasie, ce qui peut expliquer l'importante variabilité des facteurs de concentration dans la littérature. Ainsi, selon cette hypothèse de co-régulation, le ^{54}Mn est d'autant moins accumulé que la concentration de manganèse stable est élevée dans le vecteur de contamination. Le transfert du manganèse 54 par la voie alimentaire est généralement faible, hormis pour les espèces phytoplanctonophages. La co-régulation du ^{54}Mn avec son isotope stable permet d'écarter la possibilité d'une bioamplification de cet élément le long des chaînes trophiques. Toutefois, le manganèse peut être significativement concentré aux niveaux trophiques inférieurs, qui présentent les facteurs de concentration les plus élevés (ATSDR, 2000). Chez les mollusques, des facteurs de concentration de l'ordre de $1,3 \cdot 10^4$ à $1,7 \cdot 10^4 \text{ l.kg}^{-1}$ de poids frais ont été reportés (Markich *et al.*, 2001). Pour le transfert direct de l'eau au poisson, Ciffroy *et al.* (2005) ont adopté une distribution log-uniforme variant de 10^{-2} à 1, ce qui donne une valeur médiane de 10^2 l.kg^{-1} . Les facteurs de concentration reportés par ailleurs pour l'organisme entier sont assez homogènes : 12 à $22,6 \text{ l.kg}^{-1}$ (Rouleau *et al.*, 1995), 8 l.kg^{-1} (Garnier-Laplace *et al.*, 2000), 13 l.kg^{-1} (Adam *et al.*, 1997).

EN RÉSUMÉ...

Le manganèse 54 est un radionucléide émis principalement par voie liquide, avec les rejets de routine des installations nucléaires

En milieu terrestre, la mobilité du manganèse est très liée au pH du sol : accrue dans les milieux acides, elle est faible au-delà de pH 7, principalement en raison de son oxydation. Les paramètres radioécologiques caractérisant son transfert au long de la chaîne sol → plante → aliment sont assez bien connus, contrairement au transfert foliaire, quasiment non étudié pour cet élément.

Dans les eaux douces, la mobilité du manganèse augmente avec la diminution du pH mais reste faible, en raison de l'importance des réactions de précipitation (MnO_2) et de sorption sur les oxydes de fer et de manganèse, les argiles et la matière organique. Les principales caractéristiques du transfert du ^{54}Mn au sein des chaînes trophiques aquatiques continentales ont été déterminées. Toutefois, à l'exception des mousses, la bio-accumulation chez les végétaux aquatiques n'a pratiquement pas été abordée. Dans le cas des organismes aquatiques, les principales lacunes résident dans la connaissance du transfert du ^{54}Mn sous forme particulière (matières en suspension et sédiment), qui n'a pas été étudié en dépit de l'importance de ce terme source, notamment chez les organismes filtreurs.

PARAMÈTRES RADIOÉCOLOGIQUES USUELS : MILIEU TERRESTRE

Coefficient de distribution eau-sol Kd (Bq.kg⁻¹ de sol sec par Bq.l⁻¹ d'eau)

Sol sableux et/ou acide	50
Sol argileux	750
Sol limoneux ou texture moyenne	180
Sol organique (> 30 % de M.O.)	150

(IAEA, 1994)

Facteur de transfert racinaire (Bq.kg⁻¹ de végétal sec par Bq.kg⁻¹ de sol sec)

Céréales (grain)	3,0 x 10 ⁻¹
Légumes feuilles (épinard)	5,6 x 10 ⁻¹
Légumes fruits (pois, haricots)	1,9 x 10 ⁻¹
Légumes racines (betterave, radis)	2,6 x 10 ⁻¹
Tubercules (pomme de terre)	4,7 x 10 ⁻²
Fourrage (légumineuse)	1,5
Herbe	6,8 x 10 ⁻¹

(IAEA, 1994)

Facteur de transfert foliaire - Facteur de transfert global suite à un dépôt chronique (Bq.kg⁻¹ de végétal sec par Bq.m⁻²)

Haricot vert	
• feuilles	1,4 x 10 ⁻²
• gousses	3,0 x 10 ⁻³

Translocation suite à un dépôt unique (Bq.kg⁻¹ de végétal sec par Bq.m⁻² de surface foliaire)

Céréales	2 x 10 ⁻³ – 9 x 10 ⁻²
----------	---

(IAEA, 1994 ; Réal et Roussel, 1995)

Facteur de transfert aux produits d'origine animale (j.kg⁻¹ ou j.l⁻¹)

Lait de vache	3,0 x 10 ⁻⁵
Viande de bœuf	5,0 x 10 ⁻⁴
Viande de mouton	5,9 x 10 ⁻³
Viande de porc	3,6 x 10 ⁻³
Viande de volaille	5,0 x 10 ⁻²
Œufs	6,0 x 10 ⁻²

(IAEA, 1994)

Facteur de transfert par transformation alimentaire

Aucune valeur

PARAMÈTRES RADIOÉCOLOGIQUES USUELS : EAUX DOUCES

Coefficient de distribution eau-MES, Kd (Bq.kg⁻¹ de solide sec par Bq.l⁻¹ d'eau)

Valeur générale	1 x 10 ⁴
Conditions oxydantes	1 x 10 ³
Matières en suspension organiques (avec 50 % de matières organiques)	5,5 x 10 ⁴
Médiane (distribution statistique des valeurs)	1,2 x 10 ⁶

(Fournier-Bidoz et Garnier-Laplace, 1994 ; Ciffroy *et al.*, 2005)

Facteur de concentration dans les végétaux (Bq.kg⁻¹ de végétal frais par Bq.l⁻¹ d'eau)

Phytoplancton	
• Chlorophycée (<i>Scenedesmus</i>)	1 455
• Diatomée (<i>Cyclotella</i>)	1 036
Mousses	20 000
Plantes supérieures en général	1 000

(Adam, 1997 ; Beaugelin *et al.*, 1995 ; Coughtrey et Thorne, 1982)

Facteur de concentration dans les animaux (Bq.kg⁻¹ d'animal frais par Bq.l⁻¹ d'eau)

Crustacés : daphnie	321
Bivalves (<i>Dreissena polymorpha</i>)	
• Eau très dure :	
- organisme entier	1 700
- partie molle	140
• Eau très douce :	
- organisme entier	5 300
- partie molle	200
Poissons	
• Vairon (<i>Phoxinus phoxinus</i>)	50
• Carpe (<i>Cyprinus carpio</i>) :	
- organisme entier	107
- muscle	38
• Truite (<i>Oncorhynchus mikiss</i>) :	
- organisme entier	13
- muscle	3
• Médiane (distribution statistique des valeurs)	100

(Adam, 1997 ; Adam *et al.*, 1997, 2001 ; Ciffroy *et al.*, 2005 ; Coughtrey et Thorne, 1982)

Facteur de transfert trophique (Bq.kg⁻¹ de prédateur frais par Bq.kg⁻¹ de proie fraîche)

Crustacés (chlorophycée → daphnie)	0,5
Crustacés (diatomée → daphnie)	0,11
Poisson juvénile (daphnie → carpe)	0,05
Poisson adulte (carpe → truite)	0,08

(Adam, 1997 ; Adam *et al.*, 2001 ; Baudin *et al.*, 2000)

BIBLIOGRAPHIE

- Adam C (1997). *Cinétiques de transfert le long d'une chaîne trophique d'eau douce des principaux radionucléides rejetés par les centrales nucléaires en fonctionnement normal (^{137}Cs , ^{60}Co , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{54}Mn)*. Application au site de Civaux sur la Vienne. Thèse doct. Univ. Aix Marseille I.
- Adam C, Garnier-Laplace J, Baudin JP (1997). Uptake from water, release and tissue distribution of ^{54}Mn in the rainbow trout (*Oncorhynchus mikiss* Walbaum). *Environ Pollut* **97**(1-2): 29-38.
- Adam C, Baudin JP, Garnier-Laplace J (2001). Kinetics of $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{60}Co , ^{137}Cs and ^{54}Mn bioaccumulation from water and depuration by the crustacean *Daphnia magna*. *Water Air Soil Poll* **125** : 171-188.
- Adam C, Garnier-Laplace J, Baudin JP (2001). Bioaccumulation of $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{60}Co , ^{137}Cs and ^{54}Mn by the freshwater crustacean *Daphnia magna* from dietary sources (*Scenedesmus obliquus* and *Cyclotella meneghiana*). *Water Air Soil Poll* **136** : 125-146.
- ATSDR (2000). *Toxicological profile for manganese*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Department for Health and Human Services, Atlanta (USA), 466 p.
- Baudin JP, Adam C, Garnier-Laplace J (2000). Dietary uptake, retention and tissue distribution of ^{54}Mn , ^{60}Co and ^{137}Cs in the rainbow trout (*Oncorhynchus mikiss* Walbaum). *Water Res* **34**(11) : 2869-2878.
- Beaugelin-Seiller K (1995). *Caractérisation de mousses dulçaquicoles comme indicateurs de contamination radioactive*. Thèse doct. Univ. Montpellier II.
- BNFL (2003). Discharges and Monitoring of the Environment in the UK. Annual report 2002, 148 p. (Sellafield - Radioactive discharges to the Irish Sea via the pipeline, <http://www.bnfl.com/dischargesreport2002/18.htm#t2>, page consultée le 18 octobre 2005).
- Borovec Z (2000). Elements in size-fractionated bottom sediments of the Elbe River in its Czech part. *Aquat Sci* **62** : 232-251.
- Chadwik SP, Babiarz CL, Hurley JP, Armstrong DE (sous presse). Influence of iron, manganese, and dissolved organic carbon on the hypolimnetic cycling of amended mercury. *Sci Total Environ*.
- Chevreuil M, Carru AM, Chesterikoff A, Boët P, Tales E, Allardi J (1995). Contamination of fish from different areas of the river Seine (France) By organic (PCB and pesticides) and metallic (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn) micropollutants. *Sci Total Environ* **162** : 31-42.
- Chiswell B, Mazlin BM (1986). The speciation of manganese in freshwaters. *Talanta* **33**(8) : 669-677.
- Choi YH, Lim KM, Yu D, Park HG, Choi YG, Lee CM (2002). Transfer pathways of ^{54}Mn , ^{57}Co , ^{85}Sr , ^{103}Ru and ^{134}Cs in rice and radish plants directly contaminated at different growth stages. *Ann Nucl Energy* **29** : 429-446.
- Chojnacka K, Chojnacki A, Gorecka H, Gorecki H (2005). Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants. *Sci Total Environ* **337** : 175-182.
- Ciffroy P, Garnier JM, Pham MK (2001). Kinetics of the adsorption and desorption of radionuclides of Co, Mn, Cs, Fe, Ag and Cd in freshwater systems: experimental and modelling approaches. *J Environ Radioactiv* **55** : 71-91.
- Ciffroy P, Garnier JM, Benyahya L (2003). Kinetic partitioning of Co, Mn, Cs, Fe, Ag, Zn and Cd in fresh waters (Loire) mixed with brackish waters (Loire estuary): experimental and modelling approaches. *Mar Pollut Bull* **46** : 626-641.
- Ciffroy P, Siclet F, Damois C, Luck M, Duboudin C (2005). A dynamic model for assessing radiological consequences of routine releases in the Loire River: Parameterisation and uncertainty/sensitivity analysis. *J Environ Radioactiv* **83** : 9-48.
- Coughtrey PJ, Thorne MC (1982). *Radionuclide distribution and transport in terrestrial and aquatic ecosystems*. Vol 2. Balkema AA (eds), Rotterdam/Boston.
- Duckworth OW, Sposito G (2005a). Siderophore-Manganese(III) Interactions. I. Air-Oxidation of Manganese(II) Promoted by Desferrioxamine B. *Environ Sci Technol* **39** : 6037-6044.
- Duckworth OW, Sposito G (2005b). Siderophore-Manganese(III) Interactions. II. Manganite Dissolution Promoted by Desferrioxamine B. *Environ Sci Technol* **39** : 6045-6051.
- Florence D, Hartmann P (2002). Les rejets radioactifs des centrales nucléaires et leur impact radiologique. Journées SFRP « L'évaluation et la surveillance des rejets radioactifs des installations nucléaires », 13-14 novembre 2002, Strasbourg (France).
- Fournier-Bidoz V, Garnier-Laplace J (1994). *Étude bibliographique sur les échanges entre l'eau, les matières en suspension et les sédiments des principaux radionucléides rejetés par les centrales nucléaires*. Rapport IPSN, SERE 94/073, Cadarache.

- Garnier-Laplace J, Adam C, Lathuillière T, Baudin JP, Clabaut M (2000). A simple fish physiological model for radioecologists exemplified for ^{54}Mn direct transfer and rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss* W.). *J Environ Radioactiv* **49** : 35-53.
- Hatje V, Payne TE, Hill DM, McOrist G, Birch GF, Szymczak R (2003). Kinetics of trace elements uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity, and particle loading. *Environ, Int* **29** : 619-629.
- IAEA (1994). *Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in temperate environments*. Technical reports series 364, IAEA, Vienne ed.
- Kabata-Pendias A, Sadurski W (2004). Trace Elements and Compounds in Soil. In: *Elements and their Compounds in the Environment*. Eds. Merian, Anke, Ilnat et Stoepler. 2^{ème} édition, Wiley-VCH Weinheim (D). Vol1, General aspects, 79-99.
- Kelly M, Thorne M (2003). *Radionuclides Handbook*. R&D Technical report P3-101/SP1b, Environment Agency, Bristol (UK), 211 p.
- Loué A (1993). *Oligo-éléments en agriculture*. 2^{ème} édition. Editions Nathan, Paris, 577 p.
- Markich SJ, Brown PL, Jeffree RA (2001). Divalent metal accumulation in freshwater bivalves: an inverse relationship with metal phosphate solubility. *Sci Total Environ* **275** : 27-41.
- Nuclides.net (2003). *Web Based Computation on Radionuclides and their Radiation*. Version 1.0. Institute for Transuranium Elements, Joint Research Center, European Commission.
- Perrono P (1999). *Les micropolluants métalliques des boues de stations d'épuration urbaine et l'épandage agricole*. Mém. DUESS, D.E.P. Univ. Picardie, Amiens.
- Réal J, Roussel-Debet S (1995). *Paramètres mesurés en laboratoire lors d'expérimentations d'étude du transfert foliaire de radioéléments à des végétaux terrestres*. Rapport IPSN/SERE/95- 024.
- Reilhes O (1997). *Caractérisation de la moule zébrée, Dreissena polymorpha, comme bioindicateur de pollution radioactive*. Rapport de DEA Toxicologie de l'Environnement. Univ. de Metz.
- Rouleau C, Tjälve H, Gottofrey J, Pelletier E (1995). Uptake, distribution and elimination of $^{54}\text{Mn}(\text{II})$ in the brown trout (*Salmo trutta*). *Environ Toxicol Chem* **14** : 483-490.
- Schäfer U (2004). Manganèse. In: *Elements and their Compounds in the Environment*. Eds. Merian, Anke, Ilnat et Stoepler. 2^{ème} édition, Wiley-VCH Weinheim (D). Vol2, Metals and their Compounds, 901-930.
- Tebo BM, Johnson HA, McCarthy JK, Templeton AS (2005). Geomicrobiology of manganese (II) oxidation. *Trends Microbiol* **13**(9) : 421-428.
- Turner A, Mawji E (2005). Octanol-solubility of dissolved and particulate trace metals in contaminated rivers: implications for metal reactivity and availability. *Environ Pollut* **135** : 235-244.
- Van der Stricht S, Janssens A (2001). Radioactive effluents from nuclear power stations and nuclear fuel reprocessing plants in the European Union, 1995-1999. *Radiation Protection*, **127**, European Commission, 91 p.
- Wedepohl KH (2004). The Composition of Earth's Upper Crust, Natural Cycles of Elements, Natural Resources. In: *Elements and their Compounds in the Environment*. Eds. Merian, Anke, Ilnat et Stoepler. 2^{ème} édition, Wiley-VCH Weinheim (D). Vol1, General aspects, 3-16.
- WHO (2005). Manganese and its compounds: environmental aspects. *Concise International Chemical Assessment Document – CICAD- 63*, World Health Organization, Genève (CH).