Document generated on 04/24/2024 5:22 a.m.

VertigO
La revue électronique en sciences de l'environnement

Évaluation de la contamination métallique d'une ressource en eau de la ville de Curitiba, Brésil

Didier Marie Jacques Joel Pitrat and Maria Cristina Borba Braga

Volume 12, Number 1, May 2012

URI: https://id.erudit.org/iderudit/1015108ar

See table of contents

Publisher(s)

Université du Québec à Montréal
Éditions en environnement VertigO

ISSN

1492-8442 (digital)

Explore this journal

Cite this article

Pitrat, D. M. J. J. & Borba Braga, M. C. (2012). Évaluation de la contamination métallique d'une ressource en eau de la ville de Curitiba, Brésil. *VertigO*, *12*(1).

Article abstract

Like many watercourses close to urbanized areas in Brazil, the Passauna River and its reservoir supplying the city of Curitiba suffers from organic pollution due to growing anthropogenic pressure. However, a recent study has detected a surprising enrichment of the sediments by Pb (> 100 ppm) and Cr (> 200 ppm), despite this basin's protection against industrial pollution. The objective of this study was to assess the reality of this pollution and to understand the nature of the polluting sources. Measurements of trace metals were performed in water and sediments sampled in this basin, using trace-metal clean techniques and supplemented by grain-size and total organic carbon (TOC) analysis for sediments samples. The interpretation of the results has been supported by the calculation of contamination indexes (Enrichment Factor, Geo-accumulation Index) and the use of statistical analysis tools (correlation, PCA). This work showed that a former municipal landfill, located along the bank of the river, had a light and localized impact on the sediments with Cu, Pb and Zn. No impact with Pb has been recorded in the rest of the study area, but a geogenic source explaining the enrichment of superficial sediments with Cr has been detected in the lower part of the river and entrance of the reservoir.

Tous droits réservés © Université du Québec à Montréal et Éditions en environnement VertigO, 2012

This document is protected by copyright law. Use of the services of Érudit (including reproduction) is subject to its terms and conditions, which can be viewed online.

https://apropos.erudit.org/en/users/policy-on-use/

This article is disseminated and preserved by Érudit.

Érudit is a non-profit inter-university consortium of the Université de Montréal, Université Laval, and the Université du Québec à Montréal. Its mission is to promote and disseminate research.

https://www.erudit.org/en/

Didier Marie Jacques Joel Pitrat et Maria Cristina Borba Braga

Évaluation de la contamination métallique d'une ressource en eau de la ville de Curitiba, Brésil

Introduction

1 La zone urbaine de la ville de Curitiba (3,3 millions d'habitants en 2009), capitale de l'état du Paraná dans le sud du Brésil, fait face à un rapide développement démographique et urbain depuis plusieurs décennies. Ainsi, sa population a augmenté de 34 % entre les années 1970 et 2002 (Zirkl, 2003). Ce développement est en partie lié à la politique de développement économique de cet État, traditionnellement agricole, qui s'est axée sur le développement d'une industrie manufacturière créatrice d'emplois et de valeurs ajoutées. La vitesse de ce développement a provoqué des tensions très fortes sur les ressources en eau potable et sur les réseaux de collecte et de traitement des eaux usées de la région (Xavier, 2005). Les autorités locales ont alors décidé de créer plusieurs réservoirs artificiels à usage d'eau potable dans des régions rurales situées en périphérie de Curitiba. Ces régions seraient préservées de l'expansion urbanistique de la capitale pour garantir une bonne qualité de l'eau : réservoirs de l'IRAI et de PIRAQUARA à l'est, réservoirs du PASSAUNA et du RIO VERDE à l'ouest. Ces mesures de préservations se sont traduites par la création de zones environnementales protégées (APA *: Area de Preservação Ambiental*) visant à limiter l'urbanisation de ces zones et à contrôler les usages du sol grâce aux règles d'urbanisme et à la création de comités de bassin.

2 Cette étude a été lancée suite à la découverte en 2006 de concentrations élevées de plomb (jusqu'à 268 mg/kg de matière sèche ; Bocalon, 2007) et de chrome (jusqu'à 493 mg/kg de matière sèche) dans plusieurs échantillons de sédiments de la rivière Passauna qui alimente le réservoir du même nom. La nature de ces deux éléments traces métalliques (ETM) et l'homogénéité des concentrations trouvées, bien supérieures au bruit de fond géochimique (Tableau 1) des sédiments de la région, laissent en premier abord penser à l'existence de source(s) polluante(s) anthropique(s) (Bocalon, 2007). La rivière Passauna fait régulièrement l'objet de campagnes de mesures des polluants organiques dans l'eau par les autorités environnementales locales depuis la création du réservoir en 1989. Bien que la surveillance des polluants métalliques dans les sédiments soit plus représentative de la pollution métallique historique ou récurrente que celle faite dans la colonne d'eau plutôt destinée à détecter une pollution instantanée (Chapman, 1992), une telle surveillance n'avait jamais fait partie de ces contrôles de routines ou d'études portant sur ce bassin versant. La pollution organique des ressources en eau reste en effet le principal problème de qualité de l'eau au Brésil. Ceci est dû aux faiblesses des réseaux de collecte des eaux usées dans les régions urbanisées (couverture et capacité de traitement), mais aussi à l'usage intensif d'engrais et à la déforestation accélérant l'érosion des sols dans les régions agricoles. Malgré les mesures protectrices prises dès la création du réservoir, le bassin de la rivière Passauna est touché par ces phénomènes : urbanisation non maîtrisée dans sa partie centrale prés du réservoir (favelas en bordure de rivière), déforestation à usage agricole menant à une forte érosion et usage intensif des engrais minéraux et pesticides dans l'environnement (Xavier, 2005 ; Meger , 2007). La récurrence d'épisodes ponctuels d'eutrophisation du réservoir depuis 10 ans atteste d'ailleurs de l'accroissement de cette pollution organique, phénomène qui touche aussi les autres réservoirs de la région de Curitiba (Xavier, 2005 ; Vasconcelo , 2010). Par ailleurs, le coût et la sensibilité des mesures des ETM dans l'eau et les sédiments (risque important de contamination des échantillons) n'ont pas incité les autorités environnementales et les universités locales à développer ce type de surveillance, souvent faute de matériels adéquats et de moyens financiers.

Tableau 1 : Bruit de fond géochimique dans les sédiments de rivière de la zone d'étude pour les 6 ETM retenus. *Geochemical background in river sediment of the study area for the 6 trace metal of interest*

Élément trace métallique (mg/kg)	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Concentrations dans les sédiments de fond Bassin du Passauna - Source : MINEROPAR (2001)	/	0.8-2	9-15	1.7-2.9	4-7.5	4.8-20

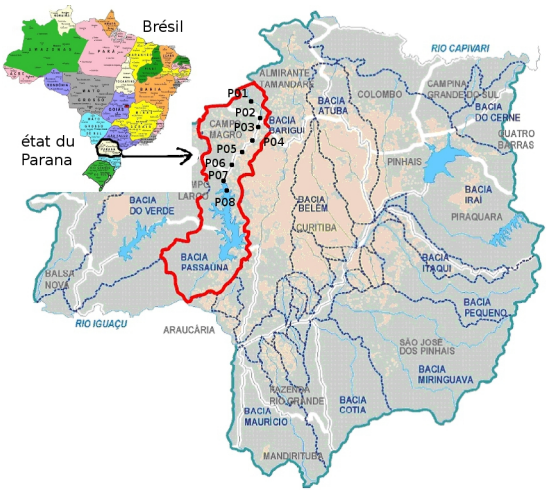
3 Pourtant, si cette pollution organique était connue et suivie depuis deux décennies, la découverte en 2006/2007 de teneurs élevées en plomb et en chrome dans les sédiments de la rivière avait de quoi surprendre, d'autant qu'elles dépassaient les limites d'effets toxiques (*T.E.L)* brésiliennes pour les sédiments de rivière (Conama, 2004). En effet, le bassin versant étudié était historiquement une zone agricole et les quelques industries susceptibles de polluer la rivière qui s'étaient installées dans la deuxième moitié du 20^{e} siècle avaient été relocalisées par les autorités locales dans d'autres bassins versants moins vulnérables à la pollution industrielle entre 1989 et 1992. De plus, une étude récente sur la composition géochimique de l'eau de cette rivière n'avait pas révélé de pollution métallique (teneurs en ETM < 2,8 μg/L), sauf en quelques points particuliers du réservoir situés à proximité de favelas (Meger, 2007). Les objectifs de la présente étude étaient de vérifier les concentrations des sédiments en Cd, Cr , Cu, Ni, Pb et Zn ; de vérifier la réalité de leur contamination par du Cr et Pb, et finalement de comprendre son origine : source fixe ou diffuse, anthropique ou géogénique. Ces résultats ont pour vocation à orienter les autorités locales quant aux mesures à prendre pour préserver la qualité de cette ressource en eau essentielle pour la ville de Curitiba.

Matériels et méthodes

Sites d'étude

4 La rivière Passauna est un affluent de la partie supérieure du fleuve Iguaçu, son bassin versant est délimité par celui Rio Verde et du Rio Barigui dans la partie ouest de Curitiba. Il est situé entre 875 à 1 050 m d'altitude et draine une superficie de 214 km ² (Figure 1). La rivière prend sa source dans une zone karstique, au nord de Curitiba, et rejoint le fleuve Iguaçu avec un débit régulé de 2m ³/s, après avoir parcouru 57 km. Le réservoir, d'une capacité de 48 millions de m³, alimente 22 % de la population de Curitiba (environ 390 000 personnes). Le climat est de type subtropical humide, avec une pluviométrie annuelle moyenne de 1 500 mm. Ce bassin versant est subdivisé en trois groupes géologiques distincts : (1) le complexe *Apiru* dans la partie nord, formé par le calcaire magnésien, avec la plus forte déclivité de la zone (2) le complexe *Atuba* dans la partie centrale, composé de roches métamorphiques, essentiellement de gneiss et de granit, et formé de collines ondulées (3) le complexe *Guabirotuba*, composé d'argiles limoneuses et formé de petites collines au sommet plat. Les fonds de vallées présentent de faibles déclivités et concentrent les sédiments alluviaux. En 2005, la population totale vivant dans le bassin de la rivière était 57 300 habitants environ, dont 70 % sur le territoire de la ville de Curitiba. Plus de 3 000 familles vivent dans des habitats précaires (favelas) dans des zones occupées irrégulièrement (Vasconcelo, 2010). Toute la population de ce bassin est alimentée en eau potable, mais seulement 26 % des eaux usées étaient collectées et traitées en 2004 (Xavier, 2005).

Figure 1. Localisation de la zone étudiée et des points de collecte (P01 à P08*). Location of the investigated area and sampling points (P01 to P08)*



Échantillonnage des eaux de surface et des sédiments

Le choix des huit points de collecte des échantillons d'eau et de sédiments a été basé sur la possibilité de comparer les résultats de cette étude avec ceux des autres études réalisées dans la même zone, sachant que les conditions hydrodynamiques sont globalement comparables d'un point à l'autre (sauf au dernier), car le débit de la rivière augmente très progressivement jusqu'au réservoir. L'usage prédominant du sol présenté dans le Tableau 2 a aussi été pris en compte en tant que source potentielle de métaux tels que les routes (ETM issus de la combustion de carburants fossiles, usure des carrosseries et plaquettes de frein), les zones agricoles (ETM présents dans les engrais et pesticides), les zones urbanisées sans collecte des eaux résiduaires, une décharge municipale désaffectée (ETM apportés par les lixiviats). Les points de collectes sont espacés de 2 à 4 km le long des 17,2 km du lit de la rivière entre sa source et son arrivée dans le réservoir (Figure 1).

Tableau 2. Coordonnées des points de collecte. *Sampling points coordinates*

Localisation et commune	Identification	Coordonnées géographiques		Justification du choix
		Latitude (S)	Longitude (O)	
Source de la rivière *Almirante Tamandaré*	P01	25°19'06,3"	49°21'31,9"	Point de référence pour le bruit de fond géochimique naturel dans les sédiments
Amont de la décharge *Curitiba*	P02	25°21'1,44"	49°20'24,3"	Points de collecte choisis pour les contrôles de routine de qualité d'eau par l'organisme de surveillance de l'environnement et par l'étude préliminaire (Bocalon, 2007)
Aval de la décharge *Curitiba*	P03	25° 21'7,00"	49°20'26,0"	
Quartier de *Lamenha Pequena Curitiba*	P04	25°22'07,1"	49°20'32,7"	Présence de petites favelas en bordure de rivière et sans collecte des eaux usées
Route du *Cerne Campo Magro*	P05	25°23'02,6"	49°21'32,2"	Point de collecte choisie pour les contrôles de routine de qualité d'eau par l'organisme de surveillance de l'environnement et par l'étude préliminaire (2007)
Quartier de *Butiatuvinha Curitiba*	P06	25°24'11,7"	49°22'33,5"	Zone urbanisée avec faible taux de collecte des eaux usées
Pont autoroutier sur la *BR 277 Campo Largo*	P07	25°25'40,1"	49°23'17,5"	Points de collecte choisis pour les contrôles de routine de qualité d'eau par l'organisme de surveillance de l'environnement et par l'étude préliminaire (Bocalon, 2007)
Entrée du réservoir *Curitiba*	P08	25°27'20,9"	49°22'54,7"	

6 Pour minimiser la contamination des échantillons pendant les étapes de collecte et d'analyse, des méthodes « propres » ont été employées, telles que la méthode n° 1639 (US-EPA, 1996) pour les échantillons d'eau : prélavage au détergent du matériel, trempage pendant 72 h dans un bain d'acide nitrique de degré analytique (concentration résiduelle en ETM < 0,2 ppm) dilué à 10 % avec de l'eau distillée, trempage additionnel pendant 48 h dans un bain d'acide chlorhydrique ultra-pur (concentration résiduelle en ETM < 1 ppb) dilué à 1 % avec de l'eau ultra-pure type I ASTM pour le matériel de collecte et d'analyse des échantillons d'eau, séchage en atmosphère protégée, conditionnement en sac de polyéthylène avant usage, port de gant en latex sans talc par le collecteur et son assistant (Figure 2), mise en sac plastique étanche de type Ziplock© du conteneur de chaque échantillon d'eau ou de sédiment, conservation à 4°C maximum pendant le transport et au laboratoire avant analyse sous 48h. À chaque point de collecte, un litre d'eau a été prélevé manuellement à mi-profondeur dans une bouteille en polyéthylène décontaminée selon la méthode décrite ci-dessus. Près des berges, quatre sous-échantillons de 250 ml de sédiments superficiels ont été prélevés dans le lit de la rivière avec une drague de type Petersen, puis homogénéisés. La moitié de l'échantillon a été mis de côté pour l'analyse des éléments trace métalliques (ETM). Cette moitié d'échantillon humide a ensuite été tamisée sur place avec un tamis en nylon (maille de 1,18 mm), puis transférée dans un sac plastique de type Ziplock© préalablement décontaminé selon la méthode décrite ci-dessus. L'autre moitié de l'échantillon a été réservée aux analyses de granulométrie et COT. Trois campagnes de collecte d'échantillons ont été effectuées entre septembre 2009 et février 2010. À leur arrivée au laboratoire, tous les échantillons d'eau et de sédiments prélevés ont été conservés à une température maximale de 4°C. Les échantillons d'eau ont en outre été

préservés en milieu acide (pH<2 avec de l'acide nitrique ultra-pur, concentration résiduelle en ETM < 10 ppb).

Figure 2. Prélèvement des échantillons de sédiments en utilisant des méthodes propres.
Sediment sampling with clean techniques

Analyse physique des sédiments

7 Tous les échantillons bruts de sédiments ont été soumis à une analyse granulométrique selon la norme brésilienne NBR 7181/1982 (ABNT, 1982). Ces analyses ont été effectuées selon la technique du tamisage humide intégré (pour les grains de diamètre > 177 μm) et par diffraction laser (pour les autres diamètres). Tous les échantillons ont été séchés à 70°C dans un four céramique puis divisés en fractions granulométriques représentatives et analysés. L'analyse granulométrique permet de quantifier la fraction fine des sédiments (< 63 μm) qui présente la meilleure capacité d'adsorption des ETM (Forstner et Salomon, 1980).

Analyse chimique des sédiments

8 La teneur en Carbone organique total (COT) des sédiments a été mesurée selon la technique de combustion décrite dans le manuel pour l'analyse des sols, des plantes et des engrais édité par la Société brésilienne de recherche agricole (Embrapa, 2009). Les échantillons de sédiments ont été séchés à 40°C puis broyés pour atteindre une granulométrie fine (<0,2 mm). Leur teneur en matière organique a été mesurée par un analyseur de COT de la marque LECO, modèle C-144. Cette technique d'analyse est basée sur la combustion totale de l'échantillon, qui convertit la fraction organique en CO_2 mesuré par les capteurs infrarouges.

9 La préparation des échantillons de sédiments pour l'analyse des ETM a consisté en une deuxième étape de tamisage humide (maille de 177μm), suivi d'un séchage à 70°C pendant cinq jours dans une étuve. Les échantillons où prédominait la fraction grossière (> 40 % de leur composition) ont été tamisés à 1,18 mm seulement afin de préserver leur représentativité. Les échantillons séchés ont ensuite été soumis à une digestion acide forte sur plaque chauffante selon la méthode 3050B de l'US-EPA (1997) : 1 g de chaque échantillon sec de sédiment est placé dans un pot fermé en Téflon après addition de 10 ml de HNO3 concentré puis chauffé à 95°C pendant 15 minutes sans ébullition. Après refroidissement, le mélange reçoit 5 ml de HNO3 avec chauffe de 30 minutes tant que des vapeurs rousses sont émises par le mélange. Puis le volume est ramené à 5 ml par évaporation lente et refroidit, avant de recevoir 2 ml d'eau ultra-pure et 3 ml de H202 à 30 % et être chauffé à nouveau à 95°C. L'addition de 1 ml de H202 est répétée tant que le mélange reste effervescent (le volume total de H202 ajouté ne doit pas dépasser 10 ml). Le volume total est ensuite ramené à 5 ml par évaporation lente, puis

reçoit 10 ml de HCl avant d'être chauffé à 95°C pendant 15 minutes. Le volume final digéré est ensuite refroidi avant d'être dilué à 100 ml avec de l'eau ultra-pure. Les matériaux particulaires restant dans le volume final sont filtrés à 20 μm, puis celui-ci est dilué à nouveau à 100 ml avec de l'eau ultra-pure avant d'être stocké pour analyse. Afin de détecter et réduire les risques de contamination en laboratoire, chaque échantillon ainsi que deux blancs analytiques ont été digérés en trois exemplaires dans des pots en Téflon et en utilisant des réactifs de grande pureté (concentration résiduelle en ETM < 0,2 ppm). Un appareil d'absorption atomique à flamme (FAAS) de la marque GBC, modèle Aventa, a été utilisé pour l'analyse des ETM. Les limites de détection calculées ont été de 1 mg/kg pour le Cd et le Zn, de 5 mg/kg pour le Cr / Cu / Ni et de 10 mg/kg pour le plomb. L'appareil a été calibré avec des solutions certifiées selon la norme NIST. Les concentrations totales en ETM ont été exprimées en mg/kg de sédiment sec, avec valeur moyenne et écart type (Tableau 3). L'exactitude et la précision des résultats ont été vérifiées au moyen d'une analyse croisée sur deux échantillons de sédiments préparés de la même façon (P01 représentant le bruit de fond et P03 représentant la contamination de la décharge municipale) menée par le laboratoire d'analyse de l'institut de l'environnement du Paraná (I.A.P).

Tableau 3. Concentrations totales moyennes et écart-type (mg/kg) des six éléments traces métalliques dans les échantillons de sédiment pour les trois campagnes de collectes (l'écart-type est affiché entre parenthèses). *Total trace metals mean concentrations and standard deviation (mg/kg) measured in sediment samples collected along the three campaigns (standard deviation in brackets)*

ETM (mg/kg)	N° de campagne	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
P01	C1	< 1	< 5	28.5 *(3)*	< 6	< 10	12 *(3)*
	C2	<1	46 *(7)*	46 *(10)*	< 6	< 10	28.5 *(4)*
	C3	<1	45 *(4)*	96 *(15)*	12 *(3)*	< 10	35.5 *(14)*
P02	C1	<1	10 *(5)*	33 *(2)*	< 6	10 *(9)*	17.5 *(1)*
	C2	<1	23 *(3)*	47 *(5)*	< 6	12 *(8)*	34.5 *(0)*
	C3	<1	30 *(3)*	68 *(1)*	10 *(2)*	< 10	47 *(3)*
P03	C1	<1	12. *(10)*	172 *(82)*	7 *(1)*	45 *(37)*	43 *(7)*
	C2	<1	19.5 *(1)*	102 *(76)*	< 6	<10	51 *(3)*
	C3	<1	30 *(4)*	144 *(8)*	10 *(4)*	< 10	89 *(8)*
P04	C1	<1	< 5	40 *(1)*	< 6	< 10	21.5 *(1)*
	C2	<1	31 **(2)**	50 *(3)*	< 6	< 10	35 *(1)*
	C3	<1	26 *(4)*	70 *(4)*	7 *(0)*	< 10	45 *(3)*
P05	C1	<1	23 *(10)*	27 *(2)*	13 *(1)*	13.5 *(5)*	25 *(1)*
	C2	<1	36 *(1)*	33 *(3)*	< 6	13 *(6)*	32.5 *(2)*
	C3	<1	37 *(4)*	36 *(2)*	12.5 *(4)*	< 10	49.5 *(3)*
P06	C1	<1	22 *(11)*	15 *(1)*	< 6	29 *(16)*	17 *(1)*
	C2	<1	59 *(3)*	15 *(4)*	8 *(4)*	< 10	28 *(2)*
	C3	<1	73 *(4)*	21 *(3)*	11 *(2)*	<10	36 *(2)*
P07	C1	<1	12 *(9)*	15 *(1)*	< 6	16.5 *(11)*	19 *(2)*
	C2	<1	34 *(3)*	13 *(1)*	< 6	< 10	26 *(3)*
	C3	<1	43 *(3)*	26.5 *(0)*	8.4 *(4)*	< 10	42 *(2)*
P08	C1	<1	**243 *(20)***	85 *(7)*	**48 *(25)***	< 10	43 *(4)*
	C2	<1	**242 *(19)***	54 *(5)*	19.2 *(2)*	< 10	24 *(3)*
	C3	<1	**477 *(29)***	145 *(8)*	**93 *(5)***	< 10	67 *(3)*
Limites de détection équipement		1	5	4	6	10	1
Limites des effets toxiques. Législation brésilienne (CONAMA, 2004)		> 3.5	> 90	> 197	> 36	> 91	> 315

Analyse chimique des échantillons d'eaux

10 Les échantillons d'eau ont subi une digestion acide simple, conformément à la procédure 3030E des *Standard Methods* pour l'examen des eaux potables et usées (APHA, AWWA et

WCPF, 1999) : un volume de 10 ml de chaque échantillon d'eau préalablement acidifié est placé dans une éprouvette à laquelle est ajoutée un volume de 0,5 ml d'acide nitrique ultra pur (concentration résiduelle en ETM < 10 ppb), puis les éprouvettes sont mise dans un bloc chauffant à 105°C sous une hotte pendant 2 h sans atteindre l'ébullition. Une fois refroidies, les éprouvettes sont diluées à 10 ml avec de l'eau ultra-pure type I ASTM puis stockées à 4°C en attendant les analyses. Pour détecter une éventuelle contamination, un échantillon « blanc de terrain » été digéré et analysé pour chaque campagne de collecte effectuée. Les concentrations en ETM ont été mesurées par un appareil d'absorption atomique à flamme (FAAS) de la marque Perkins Elmer, modèle 4100. Les limites de détection calculées avec cet appareil pour les ETM sont de 5 μg/L pour le Cd ; 10 μg/L pour le Cr, Cu, Pb, Zn et 50 μg/L pour Ni. Les blancs de terrain ont été mesurés selon la même procédure et l'appareil a été calibré avec des solutions certifiées par la norme NIST.

Interprétation des données

11 L'interprétation des concentrations en ETM obtenues dans les échantillons de sédiments a été réalisée à l'aide de deux indices de contamination pouvant aider à mieux distinguer la contribution respective des sources anthropiques et naturelles éventuellement présentes dans la zone étudiée. Le calcul de ces indices entraîne l'utilisation du bruit de fond géochimique local pour chaque ETM étudié, obtenu généralement par une recherche bibliographique ou par l'analyse d'un échantillon de sédiment prélevé dans une partie préservée de toute influence anthropique de la zone étudiée. Pour ce travail, le bruit de fond géochimique a été obtenu par l'analyse des concentrations en ETM d'un échantillon de sédiment prélevé en zone forestière inhabitée à 1 km de la source de la rivière (point P01).

12 L'indice le plus fréquemment utilisé pour les analyses de sol ou de sédiments est le facteur d'enrichissement (*EF : enrichment factor),* développé par Ackerman (Ackerman, 1980). Il permet de minimiser l'influence de la taille des grains et des différences minéralogiques entre échantillons. Son utilisation implique de choisir un élément métallique normalisateur, généralement l'aluminium ou le fer en raison de leur abondance naturelle dans l'environnement terrestre (Rubio et al., 2000). Pour ce travail, le fer a été retenu comme élément normalisateur en raison d'une meilleure précision de la mesure de l'équipement disponible pour cet élément en comparaison avec l'aluminium. Des valeurs d'*EF* inférieures à 2 marquent un enrichissement naturel du substrat analysé par un ETM, alors que celles supérieures à 5 marquent un enrichissement important signe d'une possible contamination anthropique (Soares et al., 1999). Un autre indice couramment utilisé est l'indice de Géo-accumulation (*Igeo*), proposée par Müller et Suess (Müller, 1969), en tant que mesure quantitative du degré de pollution des sédiments aquatiques par les métaux. Cet indice établit une relation entre la concentration mesurée d'un ETM dans la fraction fine des sédiments et la concentration de fond géochimique locale de l'ETM, en incluant un facteur correctif des variations lithologiques des éléments métalliques. Des valeurs supérieures à 1 révèlent une pollution modérée d'un échantillon de sédiment par un ETM alors que celles supérieures à 3 indiquent une forte pollution (Soares et al., 1999).

13 Deux méthodes statistiques ont complété les outils d'interprétation des données obtenues sur les sédiments. Une matrice de corrélation de Pearson a été réalisée sur les concentrations des six ETM recherchés dans les sédiments, plus celles en Fe et Mn en raison de leur abondance et de leur importance dans la mobilité environnementale des ETM sous la forme d'oxydes ou oxyhydroxydes (Horowitz et Elrick, 1987). La concentration en COT a été intégrée à cette corrélation vu le rôle de la matière organique dans l'absorption des ETM en milieu aquatique, alors que les concentrations en Pb et Cd ont été retirées en raison de leur faible concentration (souvent proches ou en dessous des limites de détection). Cette corrélation a été calculée pour l'ensemble des données résultant de la fusion de huit paramètres (4 ETM, ainsi que deux éléments métalliques Fe et Mn, plus le COT) mesurés au cours de trois campagnes (N = 24). L'analyse en composantes principales (ACP) permet d'identifier les facteurs (paramètres mesurés ou points de collecte) qui ont le plus contribué à la construction des composants principaux (N'Guessan, 2008). Ce type d'analyse permet souvent de découvrir

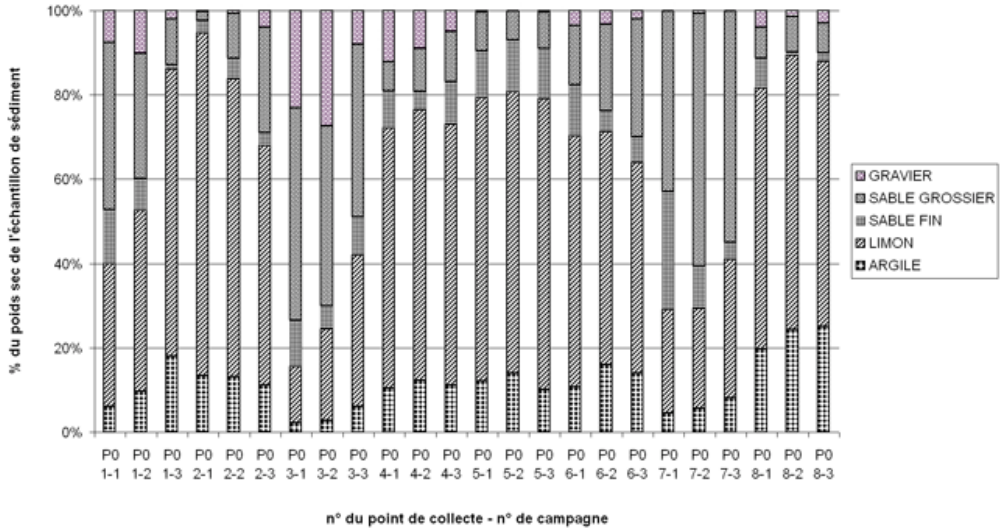
des associations particulières entre paramètres ou entre points de collecte, donnant ainsi des indices sur les processus de contamination des sédiments de la rivière ou sur l'origine de certains ETM. Les deux méthodes ont été employées à l'aide du logiciel STATISTICA 6.0.

Résultats et discussion

Granulométrie et teneur en COT des sédiments

14 L'analyse granulométrique (Figure 3) montre que l'argile et le limon dominent dans les échantillons de sédiments, à l'exception des points P03 et P07, dans lesquels le sable prédomine. Le point P08 possède la fraction argileuse la plus importante (20 % en poids sec). La teneur en COT varie entre 2 et 3 % du poids sec des échantillons, valeur considérée comme normale pour des sédiments de rivière par l'US-EPA. Seuls les points P01 et P02 possèdent des teneurs plus importantes (entre 3 et 5 %), pouvant s'expliquer par leur présence en zone boisée où la matière organique provient généralement des morceaux de végétaux dans les sédiments (Ouyang et al., 2006 apud Feng et al.,1998). La législation brésilienne (Conama, 2004) considère une teneur en COT supérieur à 10 % comme une valeur d'alerte pour les sédiments de surface. Ainsi, en référence à cette valeur limite et sur la base des résultats obtenus, les sédiments de la zone d'étude peuvent être considérés comme exempt de pollution organique.

15 Figure 3. Composition granulométrique des échantillons de sédiment pour les trois campagnes.
Grain size analysis of sediment samples along the three campaigns



Concentration des éléments traces métalliques dans l'eau

16 Compte tenu des limites de détections élevées de l'équipement de mesure utilisé (de 5 à 50 μg /L selon l'ETM), le zinc a été le seul ETM identifié dans les échantillons d'eau prélevés, avec des concentrations totales variant entre 10 et 60 μg/L. Cet ETM a été détecté en aval de la décharge municipale désaffectée et en aval des points de collecte localisés dans les zones les plus touchées par l'occupation humaine (moitié inférieure de la zone d'étude), ainsi qu'à l'entrée du réservoir. Pour ce dernier point, le processus d'accumulation de cet ETM dans l'eau du réservoir est expliqué par les phénomènes hydrodynamiques (confluence de la rivière dans la masse d'eau stable du réservoir). En effet, aucun ETM n'a été détecté au-dessus des limites de détection lors de la dernière campagne de collecte, période de forte pluviométrie (saison estivale humide) où le débit élevé de la rivière provoque une grande dilution des polluants (dont les ETM) dans la colonne d'eau, bien qu'un lessivage important des sols ait tendance à augmenter leur concentration dans cette colonne. Il faut signaler que toutes les concentrations d'ETM mesurées dans les échantillons d'eau au cours des trois campagnes ont été conformes à la législation brésilienne pour la qualité des eaux des rivières de classe II (ressource en eau potable, CONAMA, 2005), que ce soit en saison sèche ou humide.

Concentration des éléments traces métalliques dans les sédiments

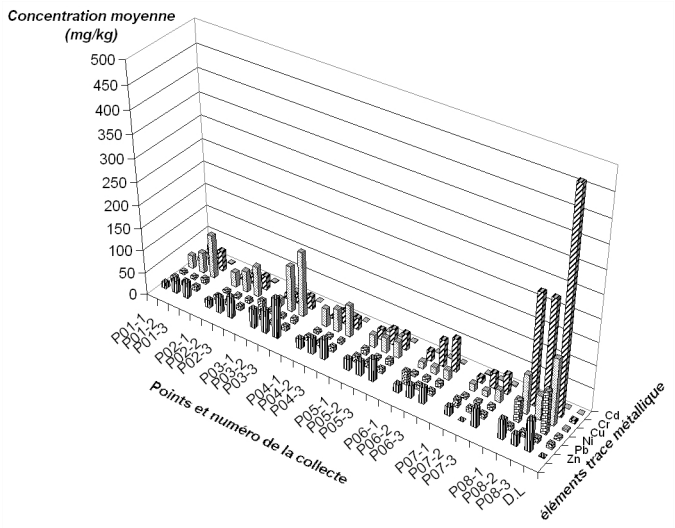
17 La Figure 4 et le Tableau 3 présentent les concentrations totales moyennes en ETM mesurées dans les échantillons de sédiments prélevés lors de trois collectes effectuées entre septembre 2009 et février 2010. Quand cela était nécessaire, les concentrations obtenues ont été corrigées des niveaux de contamination moyens des lots d'échantillons détectés dans les blancs analytiques (Tableau 4). Elles se sont montrées globalement cohérentes avec celles obtenues par le laboratoire indépendant ayant travaillé sur les deux échantillons de contrôle, mais avec une technique de digestion et un équipement de mesure différents. À l'exception du point P03, ces résultats montrent des concentrations faibles en Pb, proches du bruit de fond régional (entre 5 et 15 ppm ; Mineropar, 2001) et des limites de détection de l'équipement de type FAAS utilisé (10 ppm). Pour le Cd, les concentrations obtenues sont en dessous les limites de détection de l'équipement (1 ppm), ce qui confirmerait l'absence historique de source polluante industrielle clandestine de type métallurgie ou traitement de surface dans la zone d'étude. Les concentrations en Zn, Cu et Cr des échantillons prélevés dans le lit de la rivière restent inférieures aux limites de la norme brésilienne pour les effets toxiques dans les sédiments (Tableau 3). Toutefois, les échantillons de sédiments situés en aval d'une décharge municipale - désaffectée peu avant la construction du réservoir en 1988 (P03) - présentent des concentrations supérieures au bruit de fond géochimique local en Cu (102 à 172 mg/kg), Pb (18 à 45 mg/kg) et Zn (42 à 89 mg/kg). Ces concentrations peuvent s'expliquer par les rejets de lixiviats non traités qui se déversent dans la rivière à proximité, rejets constatés visuellement par les auteurs à 20 m en amont du point P03. D'autre part, les échantillons prélevés à l'entrée du réservoir (P08) ont montré des concentrations élevées par rapport au bruit de fond régional en Cr (242 à 477 mg/kg) et dans une moindre mesure en Ni (48 à 93 mg/kg). Ces concentrations sont supérieures aux limites des effets toxiques dans les sédiments de la norme brésilienne (Tableau 3). Les concentrations les plus élevées pour ces deux ETM ont été observées en ce point lors de la 3^{ième} campagne de collecte, faite pendant la saison humide et pluvieuse, avec des valeurs presque doubles de celles mesurées au même point lors de la 1^{ière} campagne hivernale. Ce résultat est expliqué par l'importance du phénomène de lessivage des sols pendant cette période.

Tableau 4. Concentrations totales moyennes et écarts types (entre parenthèses) des six éléments traces métalliques (mg/kg) mesurés dans les 2 échantillons servant de contrôle inter-laboratoire et dans les blancs analytiques. ***Total trace metals mean concentrations (mg/kg) and standard deviations (in brackets) measured in the 2 sediment samples used for inter laboratory comparison, and in the analytical blanks***

ETM mg/kg	P01	**P01** laboratoire extérieur	P03	**P03** laboratoire extérieur	**Blancs analytiques pour le lot des points P1 à P4**	**Blancs analytiques pour le lot des points P5 à P8**
CAMPAGNE N° 1						
Cd	<1	<0.5	<1	<0.5	<1	/
Cr	<5	73 *(3)*	12 *(10)*	51 *(2)*	<5	/
Cu	28.5 *(3)*	76 *(3)*	172 *(82)*	104 *(5)*	<4	/
Ni	<6	35.3 (3)	7 *(1)*	26 *(2)*	6 *(4)*	/
Pb	<10	9 *(1)*	45 *(37)*	41 *(5)*	<10	/
Zn	12 *(3)*	33 *(20)*	43 *(7)*	55 *(20)*	<1	/
CAMPAGNE N° 2						
Cd	<1	<0.5	<1	<0.5	<1	<1
Cr	46 *(7)*	96 *(2)*	19.5 *(1)*	54 *(4)*	10 *(4)*	8 *(3)*
Cu	46 *(10)*	97 *(3)*	102 *(76)*	73 *(12)*	<4	<4
Ni	<6	48 *(1)*	<6	23 *(2)*	<6	<6
Pb	<10	7 *(3)*	<10	15 *(1)*	<10	<10
Zn	28.5 *(4)*	29.5 *(10)*	51 *(3)*	37 *(10)*	<1	<1
CAMPAGNE N° 3						
Cd	<1	<0.5	<1	<0.5	<1	<1

Cr	45 *(4)*	81 *(3)*	30 *(4)*	56 *(2)*	11.5 *(4)*	10 *(2)*
Cu	96 *(15)*	110 *(3)*	144 *(8)*	131 *(4)*	<4	<4
Ni	12 *(3)*	43 *(3)*	10 *(4)*	30 *(1)*	<6	<6
Pb	<10	9 *(2)*	<10	24 (2)	<10	13 *(10)*
Zn	35.5 *(14)*	22 *(10)*	89 *(8)*	33 *(10)*	<1	<1

Figure 4. Concentrations totales moyennes (mg/kg) des six éléments traces métalliques dans les échantillons de sédiment pour les trois collectes. *Total trace metals mean concentrations (mg/kg) measured in sediment samples collected along the three campaigns*



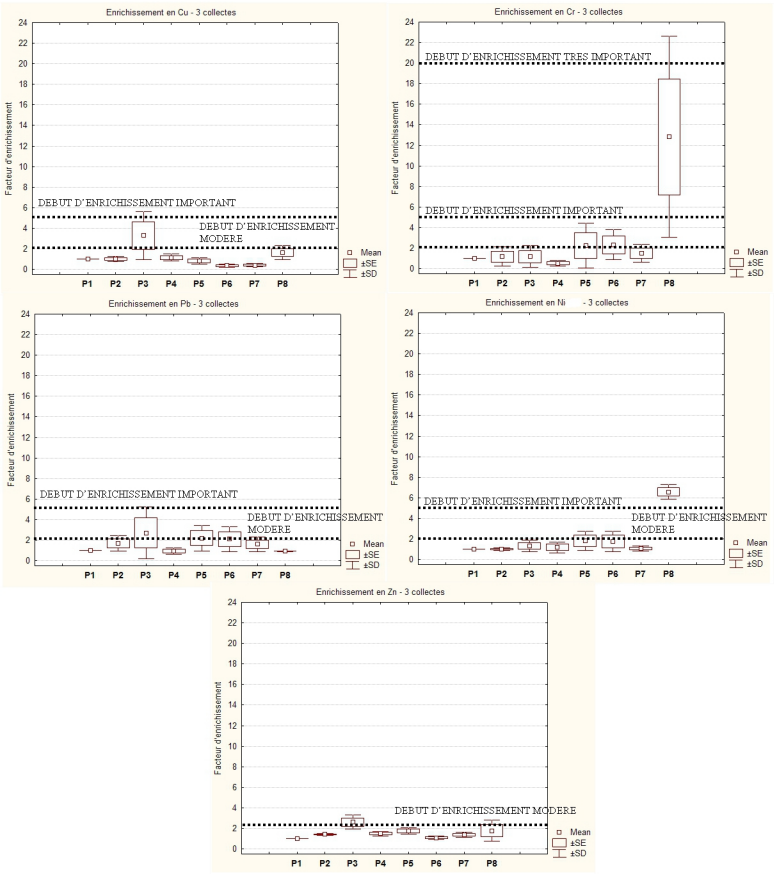
Légende : P0X-Y où X = numéro du point de collecte et Y =numéro de la collecte, D.L : limites de détection

Legend : P0X-Y where X = number of sampling point and Y =number of campaign, D.L : detection limits

Indices de contamination

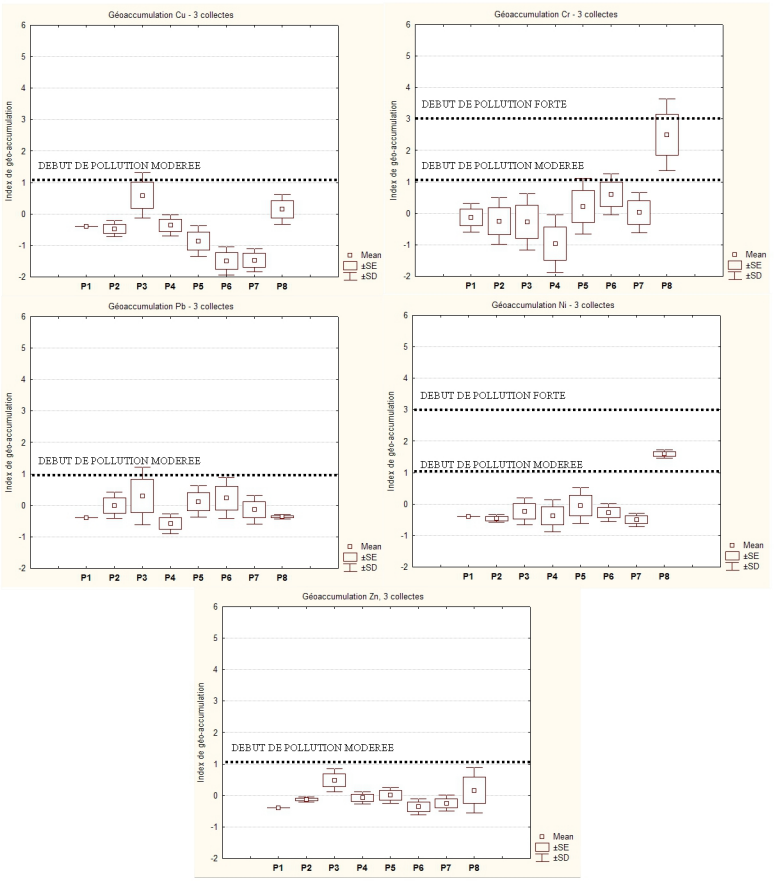
18 Le calcul des deux indices de contamination choisis confirme l'existence d'une contamination métallique anthropique modérée et restreinte géographiquement dans les sédiments du point P03 situés en aval de la décharge municipale. Pour ce point, l'usage des indices de contamination permet de compenser au moins partiellement sa différence de granulométrie notable avec les autres points de collecte : sa concentration en argile, indicateur de sa capacité de piégeage des ETM (Newman et Watling, 2007), étant la plus faible des huit points choisis (Figure 3). Les sédiments de ce point présentent en effet un *EF* moyen de 3 pour le Cu, Pb et Zn, marque d'un enrichissement modéré (Figure 5). L'indice *Igeo* reste proche de 0,5 pour ces 3 ETM caractéristiques d'une pollution anthropique, ce qui traduit une source polluante de faible intensité (Figure 6). Il est possible de conclure qu'il s'agit d'une source fixe, car les points situés en amont et en aval de celle-ci (P02 et P04) présentent des valeurs d'*EF* et *Igeo* caractérisant l'absence d'enrichissement par les cinq ETM étudiés (le Cd étant exclu du calcul des indices de contamination, car les concentrations obtenues restent inférieures ou proches des limites de détection).

Figure 5. Facteur d'enrichissement en Cr, Cu, Ni, Pb et Zn dans les échantillons de sédiment pour les trois collectes. *Enrichment Factor for Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sediment samples for the three campaigns*



19 L'obtention d'un *EF* moyen de 13 pour le Cr et de 6 pour le Ni permet de confirmer l'enrichissement important en Cr, et dans une moindre mesure en Ni, au point P08 situé à l'entrée du réservoir (Figure 5). Ce constat est appuyé par la valeur moyenne de l'*Igeo* atteignant 2,5 pour le Cr et 1,5 pour le Ni au point P08 (Figure 6). Il est enfin intéressant de noter la dispersion des concentrations et des indices de contamination obtenus pour le Cr au cours des 3 collectes (Figures 4, 5 et 6). Elle traduit un phénomène de variation temporelle entre les 2 premières collectes effectuées en saison sèche (hiver et début du printemps) et la dernière effectuée en saison humide (été).

Figure 6. Index de Géo-accumulation pour Cr, Cu, Ni, Pb et Zn dans les échantillons de sédiment pour les trois collectes. *Index of Geo-accumulation for Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sediment samples for the three campaigns*



Analyse statistique

20 Comme le montre le Tableau 5, les corrélations suivantes se sont révélées être statistiquement significatives (r> 0,6, p <0,05) : (1) Cu/Zn, (2) Cr/Ni et Cr/Mn et de façon similaire Ni/Fe et Ni/Mn (3) Cr/COT et Ni/COT (corrélations négatives). La première corrélation a été interprétée par les auteurs comme une confirmation de la présence de diverses sources anthropiques fixes ou diffuses de pollution par Zn et Cu dans la zone d'étude. Une source fixe déjà identifiée pour ces ETM est la décharge municipale, mais de précédentes études (Xavier, 2005 ; Meger, 2007) suggèrent que d'autres sources fixes ou diffuses agissent tels que les points de rejet d'eaux usées brutes au niveau des *favelas* (Comber et Gunn, 1996) ou le ruissellement des sols agricoles acides à forte teneur en pesticides et engrais minéraux (Masson et al.,2006). En l'absence d'activité industrielle passée ou présente pouvant rejeter du chrome dans la zone d'étude, la forte corrélation entre Cr/Ni et Fe/Mn soulève l'hypothèse d'une source géogénique (naturelle) pour ces ETM. Des corrélations similaires ont été trouvées dans les régions d'Europe où prédominent un substrat géologique de type ignéen (roches mafiques et ultramafiques) où le Cr et Ni sont absorbés sur des particules d'argiles ou des oxydes et oxyhydroxides de Fe et Mn (EuroGeoSurveys, 2005). Enfin, la corrélation négative Cr/COT et Ni/COT (r < -0,8, p = 0) semble montrer que la matière organique joue un rôle insignifiant dans le transport et le transfert de ces deux métaux traces vers les sédiments.

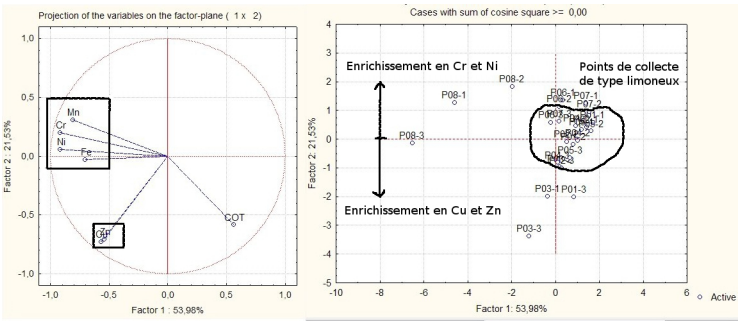
Tableau 5. Matrice de corrélation de Pearson pour les données mesurées au cours des trois campagnes de collecte*. Pearson's correlation matrix for the data measured along the three campaigns*

N =24	Cr	Cu	Ni	Zn	Fe	Mn	TOC
Cr	1	0,37	**0,91** (p =,000)	0,33	0,53	**0,71** (p =,000)	**-0,80** (p =,000)

Cu		1	0,45	**0,73** (p =,000)	0,41	0,18	0,42
Ni			1	0,37	**0,61** (p =,003)	**0,67** (p =0)	**-0,84** (p =0)
Zn				1	0,25	0,25	0,38
Fe					1	**0,65** (p =,001)	0,26
Mn						1	0,36
TOC							1

21 L'examen de la Figure 7 (partie gauche), basée sur la représentation des deux premières composantes de l'ACP - expliquant 75,5 % de la variabilité totale - confirme l'existence d'une association Cu/Zn d'une part, et Cr/Ni avec Fe/Mn d'autre part. Par ailleurs, la projection des points de collecte (figure 7, partie droite) montre leur association en fonction de leur niveau d'enrichissement en ETM : enrichissement en Cr et Ni en haut (P06, P07 et P08), enrichissement en Cu et Zn en bas (P03), et enrichissement intermédiaire entre Cr/Ni et Cu/Zn au milieu (reste des points). Cette projection montre également un regroupement des points de collecte où le limon prédomine dans la composition granulométrique (tous les points sauf P03, P07 et P08).

Figure 7. Résultats de l'Analyse en Composantes Principales pour les valeurs de Cr, Cu, Ni, Zn, Mn, Fe et COT obtenues dans les sédiments pour les 3 collectes. *Results of the Principal Components Analysis for Cr, Cu, Ni, Zn, Mn, Fe and TOC values in sediment sampled for the three campaigns*



Diagnostic de contamination

22 Les résultats obtenus par le présent travail sont partiellement en contradiction avec l'étude préliminaire menée en 2006/2007 concluant à une contamination homogène des sédiments de la rivière par le plomb en amont du réservoir, puisque la concentration maximale obtenue par les auteurs ne dépasse jamais les 16 ppm, sauf 45,4 ppm en un seul point situé au niveau de la décharge municipale Ttableau 3). L'étude préliminaire obtenait systématiquement des concentrations en Pb supérieures à 100 ppm dans les échantillons de sédiment. Les concentrations en Pb obtenues dans le présent travail, bien que légèrement supérieures au bruit de fond local (Tableau 1), restent cohérentes avec le bruit de fond régional de l'état du Paraná (5-15 ppm ; Mineropar, 2001) et l'occupation des sols dans le bassin du Passauna (pas de sources passées ou présentes en Pb telles que la sidérurgie, la fonderie de plomb, etc..). Les indices de contamination calculés pour Pb confirment ce diagnostique : $EF < 2$ et $Igeo < 1$ sauf au point P03 (Figures 5 et 6).

23 Par contre, l'enrichissement des sédiments en Cr détecté dans l'étude préliminaire est bien confirmé à partir du point de collecte P05 et jusqu'au point P08 ($EF > 2$). Les auteurs se sont intéressés à l'hypothèse de la présence d'une source géogénique diffuse dans le bassin du Passauna sur la base des considérations suivantes : (1) absence de source industrielle polluante en Cr dans la zone d'étude selon les sources historiques consultées (2) corrélation statistique et association des deux premières composantes pour Cr et Ni avec le couple Fe/ Mn, caractérisant un phénomène de lixiviation naturelle de ces ETM présents dans les roches mères et prédominant sur le mécanisme adsorption de ces ETM par la matière organique étant donné la corrélation négative avec le COT, ce mécanisme est décrit par exemple dans

une étude de contamination d'une rivière par des effluents chromés de tannerie en Pologne (Pawlikowsliet al., 2006) (3) caractère saisonnier des concentrations en Cr des sédiments superficiels prélevés au point d'accumulation du matériel particulaire (entrée du réservoir) (4) enrichissement en Cr/Ni localisé sur la moitié inférieure de la zone d'étude. L'examen des cartes minéralogiques du bassin a permis de découvrir la présence d'anomalies en Au, Cr, Ni et Fe dans les roches et les sédiments d'une zone située entre les points de collecte P05 et P08 de la présente étude (Cprm, 1999). Le service minéralogique brésilien a même classifié cette zone comme *« zone d'extraction minière potentielle pour le Cr et Ni là où des roches ultramafiques sont présentes* ». Il est donc probable que, sous l'effet de la forte pluviométrie de la région et du taux important d'érosion des roches et des sols dans ce bassin (Xavier, 2005), les phénomènes naturels de lixiviation des ETM conduisent à leur accumulation dans les sédiments de la rivière et surtout dans ceux du réservoir, d'où un enrichissement pour ceux présents en concentrations élevées dans les roches locales (Cr et Ni). Un phénomène identique de lixiviation naturelle du chrome vers les sédiments a été décrit en Nouvelle-Calédonie sous l'effet des pluies tropicales de cette région (Fandeur, 2009). Une preuve supplémentaire de ce phénomène d'érosion a d'ailleurs été apportée par une autre étude ayant détecté un phénomène d'enrichissement important des eaux de la rivière Passauna par certains macro-constituants métalliques : du Fe et Mn particulaires, dont l'importance dans la mobilité du chrome a déjà été exposée (Meger , 2007). Comme mentionné, un autre indice de l'existence de ce phénomène se trouve dans la grande variation des concentrations pour les ETM étudiés entre la saison estivale humide et les autres saisons plus sèches de l'année. Par exemple, les concentrations en Cr au point P08 variaient de 243 mg / kg en septembre 2009 (hiver sec) à 477 mg / kg en février 2010 (été humide). Cette hypothèse est aussi confortée par les travaux menés sur un autre réservoir de la région de Curitiba, celui de l'IRAI, où un phénomène semblable a été observé : les auteurs de ces travaux ont eux aussi conclu à l'origine géogénique des ETM dans les sédiments de surface analysés (Andreoli et al., 2003).

24 Enfin, les concentrations obtenues au point de collecte proche de la décharge municipale désaffectée (P03) confirment le scénario d'une contamination modérée et géographiquement restreinte des sédiments de la rivière par une source anthropique fixe (les lixiviats de décharge) : jusqu'à 172 mg/kg pour le Cu, 89 mg/kg pour le Zn et 45 mg/kg pour le Pb. Les indices de contamination calculés en ce point sont cohérents avec ce diagnostic ($2<EF<6$ et $0,5<Igeo<1$ pour Cu, Pb et Zn).

Conclusion

25 Malgré des moyens limités ayant conduit les auteurs à restreindre la nature des analyses effectuées sur les échantillons prélevés (pas d'analyses de spéciation, d'isotope ou de bio-disponibilité des ETM par exemple), cette étude a permis d'établir un diagnostic initial fiable sur la contamination métallique de la portion de la rivière alimentant le réservoir. Elle a notamment permis d'éliminer l'hypothèse d'une contamination généralisée des sédiments par le plomb. Cette contamination aurait nécessité une intervention préventive des autorités pour en identifier la source anthropique, bien que la faible mobilité de cet ETM dans le milieu naturel ne crée pas de menace immédiate pour le ravitaillement en eau. Elle a également permis de quantifier l'impact réel des lixiviats de la décharge sur la rivière, cet impact ayant fait l'objet de nombreuses spéculations dans les communautés politiques et environnementales locales depuis le début des années 90 faute de données précises.

26 Les résultats obtenus ont également permis de détecter l'existence d'une source diffuse d'enrichissement des sédiments en chrome particulaire, dont le caractère géogénique (naturel) permet d'écarter à court terme et en première approche (faute de pouvoir mener une étude de spéciation du chrome) l'existence de risques écotoxicologiques liés à la présence de Cr^{VI} dans ce milieu aquatique (chrome hexavalent, généralement d'origine industrielle ; Chapman, 1992). Cependant, l'augmentation des épisodes d'eutrophisation du réservoir liés à l'augmentation de la pollution organique peut conduire dans le futur à une diminution du pH et du potentiel Redox de la colonne d'eau et des sédiments. Ces conditions pourraient alors favoriser la dissolution du Cr^{III} naturellement majoritaire dans les sédiments en Cr^{VI} dissout

dans la colonne d'eau du réservoir. À long terme, l'augmentation du chrome hexavalent dans les eaux du réservoir pourrait imposer une surveillance de l'écosystème aquatique du réservoir (Environnement Canada, 2008) ; voir un problème de santé publique qu'il faudrait résoudre par l'application de coûteuses techniques de filtration de l'eau captée dans le réservoir.

Remerciements

27 Les auteurs remercient le Département d'hydrologie et traitement de l'eau de l'Université fédérale du Paraná qui a soutenu ce projet, les laboratoires de l'IAP, du LAMIR et du LACTEC pour leur aide à l'analyse des échantillons et le Département de Chimie et Biologie de l'Université technique fédérale du Paraná qui a gracieusement mis à leur disposition son équipement d'absorption atomique.

Bibliographie

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1982, Análise granulométrica de solos/método de ensaio - NBR 7181/1982, Rio de Janeiro.

Ackerman, F., 1980, A procedure for correcting grain size effect in heavy metal analysis of estuarine and coastal sediments, *Environ. Tech. Letters*, 1, pp. 518–257.

Andreoli, C. V., C. Carneiro et E.S. Pegorini, 2003, Caracterização geoquímica de sedimentos do lago IRAI, região metropolitana de Curitiba/PR, Brasil. IV Seminário do Projeto Interdisciplinar sobre Eutrofização de Águas de Abastecimento Público na Bacia do Altíssimo Iguaçu, Curitiba, PR, Brésil, [En ligne] URL : http://www.sanepar.com.br/sanepar/gecip/Congressos_Seminarios/Eutrofizacao/art006.pdf, Consulté le 26 février 2010.

APHA, AWWA et WPC, 1999, Standard methods for the examination of water and wastewater, Washington DC, USA, APHA , 20e éd., 1368 p.

Bocalon, T.S., 2007, Estudos de sedimentos do rio Passauna, com ênfase na determinação de metais pesados, Curitiba, Curitiba, Brésil, Mémoire de Mastère, Université Positivo, 104 p.

Chapman, D., 1992, Water quality assessments : a guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring, Londres, UK, Chapman & Hall Ltd, 584 p.

Comber, S.D.W et A.M Gunn, 1996, Heavy metals entering sewage treatment works from domestic sources, *Journal of Ciwen*, 10, pp. 137-142.

CONAMA, Conselho nacional do meio ambiente, 2004, Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências, MME, Ministère de l'environnement du Brésil, décret n° 344.

CONAMA, Conselho nacional do meio ambiente, 2005, Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, MME, Ministère de l'environnement du Brésil, décret n° 357.

CPRM, Serviço geológico do Brasil, 1999, Carta Metalogenética / Previsional – Folha Curitiba – SG 22-X-D-I.échelle 1 :100000, [En ligne] URL : ftp://ftp.cprm.gov.br/pub/pdf/curitiba / curitiba_ctmetalogenetica.pdf, Consulté le 17 mars 2010.

EUROGEOSURVEYS, Geological Surveys of The European Union, 2005, The Geochemical Atlas of Europe, pp. 127-132, [En ligne] URL : http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas/. Consulté le 20 février 2010.

EMBRAPA, 2009, Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes. Embrapa Informação Tecnológica, Brasilia, Brésil, 624 p.

Environnement Canada, 2008, Utilisation des critères du devenir et des effets pour déterminer un seuil de déclaration d'une substance chimique aux fins de l'inventaire national des rejets polluants, [En ligne] URL : http://www.ec.gc.ca/inrp-npri/default.asp ?lang =fr&n =E746ABFF-1, Consulté le 12 mars 2010.

Horowitz, A.J. et K.A. Elrick, 1987, The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry, *Appl. Geochem.*, 2, pp. 437-451.

Fandeur, D., 2009, Dynamique et spéciation du chrome à l'échelle d'un bassin versant en Nouvelle-Calédonie : L'exemple du Massif du Koniambo, Paris, Mémoire de Doctorat, Institut de Physique du Globe de Paris, Université de Jussieu, 225 p.

Förstner, U. et W. Solomons, 1980, Trace metals analysis on polluted sediments. Part I : assessment of sources and intensities, *Environ. Tech. Letters*, 1, pp. 494-505.

Meger, D.G., 2007, Material particulado suspenso e macro constituintes iônicos em um reservatório de abastecimento : o caso do rio Passauna, Curitiba, Paraná, Brasil, Curitiba, Brésil, Mémoire de Mastère, Université Positivo, 141 p.

MINEROPAR, Sistema de informações geoquímicas do estado do Paraná, 2001, Atlas geoquímico da folha Curitiba – Geoquímica dos sedimentos de fundo / SG-22-XD-I, Curitiba, Brésil, 80 p.

Masson, M., G. Blanc et J. Schafer, 2006, Geochemical signals and source contributions to heavy metal (Cd, Zn, Pb, Cu) fluxes into the Gironde Estuary via its major tributaries, *Science of the total env.*, 370, pp. 133–146.

Müller, G., 1969, Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River, *Geojournal*, vol. 2, pp. 108–118.

N'Guessan, Y.M., 2008, Dynamique des éléments traces dans les eaux de surface des bassins versants agricoles de Gascogne. Toulouse, Mémoire de doctorat, Agrosystèmes, Ecosystèmes et Environnement, INPT-ENSAT-Ecolab, 253 p.

Newman, B.K. et R.Watling, 2007, Definition of baseline concentrations for assessing metal enrichment of sediment from the south-eastern Cape coastline of South Africa, Durban, South Africa, Coastal and Marine Pollution, Natural Resources and the Environment, CSIR, *Water SA*, 133, 5, pp. 675-691.

Ouyang Y., J.E. Zhang et L.T. Ou, L, 2006, Temporal and Spatial Distributions of Sediment Total Organic Carbon in an Estuary River, *Journal of Env. Qual.*, 100, pp. 35-93.

Pawlikowski, M., E. Szalinska, M. Wardas et J. Dominik, 2006, Chromium Originating from Tanneries in River Sediments : a Preliminary Investigation from the Upper Dunajec River (Poland), *Polish journal of env. studies*, 15, 6, pp. 885-894.

Rubio, B.,M.A. Nombela et F.M. Vilas, 2000, Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain) : an assessment of metal pollution, Vigo, Espagne, *Metal Poll. Bulletin*, 40, 11, pp. 968-969.

Soares, H.M.V.M., R.A.R. Boaventura, A.A.S.C Machado et J.C.G. Esteves da Silva, 1999, Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal) : multivariate analysis of data, *Env. Poll.,* 105, 3 , pp. 311-323.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1996, Method 1669 : Sampling Ambient Water for Trace Metals at EPA Water Quality Criteria Level, Washington DC, USA, Office of water, 39 p.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1997, Test methods for evaluation solid waste : Physical/chemical methods, Integrated method (SW-846), METHOD 3050B,Springfield, USA, Office of Solid Waste's, 12 p.

Vasconcelo, L.D.S., 2010, Qualidade e percepção ambiental : estudo de caso da bacia hidrográfica do Rio Passaúna, Curitiba, Brésil, Mémoire de Mastère, Université Fédérale du Paraná, 205 p.

Xavier, D.F.C., 2005, Avaliação da influencia do uso e ocupação do solo de características geomorfológicas sobre a qualidade das águas de dois reservatórios da região metropolitana de Curitiba, Curitiba, Brésil, Mémoire de Mastère, Université Fédérale du Paraná, 154 p.

Zirkl, F., 2003, Desenvolvimento urbano de Curitiba (Brasil) : Cidade modelo ou uma exceção ?, Varsovie, *Actas latinoamericanas de Varsovia*, 26, pp. 87-98.

Pour citer cet article

Référence électronique

Didier Marie Jacques Joel Pitrat et Maria Cristina Borba Braga, « Évaluation de la contamination métallique d'une ressource en eau de la ville de Curitiba, Brésil », *VertigO - la revue électronique en sciences de l'environnement* [En ligne], Volume 12 Numéro 1 | mai 2012, mis en ligne le 29 mai 2012, consulté le 02 octobre 2012. URL : http://vertigo.revues.org/11945 ; DOI : 10.4000/vertigo.11945

À propos des auteurs

Didier Marie Jacques Joel Pitrat
MsC, Ingénieur en environnement, Bureau d'Analyse des Risques et des Pollutions Industrielles, 5 place Jules FERRY, 69 006 Lyon, France, Courriel : didier.pitrat@developpement-durable.gouv.fr
Maria Cristina Borba Braga

PhD, Professeur titulaire, département d'hydrologie et traitement de l'eau, Université fédérale du Paraná, 81531-990 Curitiba – PR, Brésil,- Courriel : crisbraga@ufpr.br

Droits d'auteur

© Tous droits réservés

Résumés

Comme beaucoup de cours d'eau proches des régions urbanisées au Brésil, la rivière du Passauna et son réservoir d'eau alimentant la ville de Curitiba souffrent d'un problème de pollution organique sous l'effet d'une pression anthropique croissante. Par ailleurs, une étude récente a détecté un phénomène surprenant d'enrichissement des sédiments par du plomb (>100 ppm) et du chrome (>200 ppm), malgré les mesures prises pour protéger ce bassin contre la pollution industrielle. Le présent travail a cherché à vérifier la réalité de cette pollution métallique et à comprendre la nature des sources polluantes. Des mesures d'éléments traces métalliques (ETM) ont été effectuées dans l'eau et les sédiments au moyen de techniques propres, complétées par des analyses granulométriques et de carbone organique total (COT) dans les sédiments. L'interprétation des résultats s'est appuyée sur le calcul d'indices de contamination (Facteur d'enrichissement et Index de géo-accumulation) et d'outils d'analyse statistique (corrélation, ACP) pour identifier l'origine des métaux traces ayant enrichi les sédiments. Ce travail a montré qu'une ancienne décharge municipale, située en bordure de la rivière, avait un impact modéré et localisé sur les sédiments pour Cu, Pb et Zn. Sur le reste de la zone d'étude, aucun autre impact par le Pb n'a été constaté, mais les résultats obtenus indiquent l'existence d'une source géogénique diffuse enrichissant les sédiments superficiels avec du Cr dans la partie inférieure de la rivière et l'entrée du réservoir.

Like many watercourses close to urbanized areas in Brazil, the Passauna River and its reservoir supplying the city of Curitiba suffers from organic pollution due to growing anthropogenic pressure. However, a recent study has detected a surprising enrichment of the sediments by Pb (> 100 ppm) and Cr (> 200 ppm), despite this basin's protection against industrial pollution. The objective of this study was to assess the reality of this pollution and to understand the nature of the polluting sources. Measurements of trace metals were performed in water and sediments sampled in this basin, using trace-metal clean techniques and supplemented by grain-size and total organic carbon (TOC) analysis for sediments samples. The interpretation of the results has been supported by the calculation of contamination indexes (Enrichment Factor, Geo-accumulation Index) and the use of statistical analysis tools (correlation, PCA). This work showed that a former municipal landfill, located along the bank of the river, had a light and localized impact on the sediments with Cu, Pb and Zn. No impact with Pb has been recorded in the rest of the study area, but a geogenic source explaining the enrichment of superficial sediments with Cr has been detected in the lower part of the river and entrance of the reservoir.

Entrées d'index

Mots-clés : contamination métallique, indices de contamination, ressource en eau, chrome, analyse statistique
Keywords : metal contamination, water resource, contamination indexes, chromium, statistic analysis