



Master 2 Recherche H2SE

Domaine : Sciences, Technologies, Santé

Mention : Sciences de la Planète et de l'Environnement

Spécialité : Hydrologie - Hydrochimie - Sol - Environnement

Rapport de stage

Impacts environnementaux des activités pétrolières actuelles et passées sur l'environnement en Équateur

**Présenté par
Fausto LOPEZ**

Effectué au laboratoire Géoscience Environnement de Toulouse (GET)

**Sous la responsabilité de : Laurence MAURICE (IRD – GET/OMP Toulouse)
Eva SCHRECK (UPS – GET/OMP Toulouse)**

Toulouse – Juin 2014

SOMMAIRE

SOMMAIRE	2
Résumé	3
Introduction et synthèse bibliographique	3
L'industrie Pétrolière en Equateur	4
Industrie pétrolière et menaces environnementales	4
Polluants présents dans le pétrole	6
- Hydrocarbures aromatiques polycycliques	6
- Eléments traces métalliques (ETM) et metalloïdes	8
Contexte de l'étude et problématique scientifique	8
Matériels et méthodes	10
Zones d'étude et points de prélèvements	10
Bassin du Rio Aguarico	10
Bassin du Rio Napo	10
Bassin du Rio Esmeraldas	10
Protocole d'échantillonnage et de conservation	13
- Des eaux	13
- Des sédiments et sols	13
- Des cacaos	13
Analyses chimiques des échantillons	13
Préparation des échantillons et minéralisation des solides	13
Analyse des teneurs en majeurs	14
Analyse des éléments traces métalliques (ETM) par spectrométrie par torche à plasma couplée à une détection en spectrométrie de masse	14
Analyse du mercure	15
Analyse des HAPs	15
Analyse granulométrique des échantillons de sol et sédiments au granulomètre laser	15
Fiabilité des analyses chimiques	16
Résultats et Discussion	19
Analyses des eaux	19
Analyses des sédiments	22
Concentrations en ETM, majeurs et arsenic dans les sédiments	22
Facteurs d'enrichissement (FE) en éléments en fonction de la granulométrie des sédiments	27
Résultats des analyses des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) dans les échantillons des sédiments	27
Transfert sol-plante : première approche de l'étude de la contamination des sols et des cacaos (<i>Theobroma cacao</i>)	29
Conclusion et perspectives	30
Références bibliographiques	30

Résumé

L'économie équatorienne est fortement soutenue par l'industrie du pétrole, activité qui se déroule principalement dans la région nord-est du pays depuis les années 60. L'état des lieux actuel met en évidence une contamination visible des différents compartiments (eau, sol et air) suite à de mauvaises pratiques environnementales. Les effets de cette contamination deviennent critiques si l'on considère que l'Equateur est un des pays ayant la plus grande biodiversité de la planète, et donc que les impacts sur la flore et la faune et l'impact des polluants sur les chaînes alimentaires jusqu'aux populations humaines peuvent être considérables.

Dans le cadre de la tâche 3 du programme ANR MONOIL, il est prévu définir les niveaux de contamination en éléments trace métalliques (ETM) et hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) dans divers compartiments (eaux, sédiments, sols et produits agricoles) des zones touchées par les activités pétrolières.

Après une campagne d'échantillonnage d'eaux (de pluie, de surface et souterraine) et de sédiments réalisée sur les trois zones impactées (2 en Amazonie et une sur la côte pacifique), diverses techniques analytiques complémentaires ont été employées afin de déterminer les concentrations en Hg, ETM, éléments majeurs et HAPs dans les différentes matrices : (i) le Hg a été analysé en spectrométrie de fluorescence atomique et spectrométrie d'absorption atomique, (ii) les éléments traces métalliques (As compris) ont été étudiés par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS), (iii) enfin, les HAPs ont été analysés par chromatographie gazeuse-spectroscopie de masse (CG-SM). Dans ce projet, des échantillons de sols et de cacao (*Theobroma cacao*) ont été analysés afin de proposer une première approche de l'étude du compartiment terrestre et des potentiels effets sur la chaîne alimentaire du fait de leur consommation par les populations locales.

Les résultats de cette étude environnementale ont été comparés avec la réglementation équatorienne (TULAS-DE No 3516) pour les matrices eaux et sols. Pour les végétaux, la norme européenne a été choisie comme référence du fait de l'absence de réglementation en Equateur (limite maximum des métaux lourds dans les produits alimentaires).

Les échantillons d'eau montrent un niveau de pollution dans les limites permises par la norme TULAS (critères de l'eau destinée à la consommation), avec certaines exceptions pour les chlorures et le fer. Les sédiments et sols présentent des niveaux de concentrations en éléments trace (V, Cr, Co, Cu, Zn et Ba) dépassant les limites autorisées par la réglementation. De même, le Ni et le Cd présentent des dépassements aux normes européennes dans les cacaos ayant poussé dans des zones sous l'influence directe des activités pétrolières. Les sédiments ne présentent aucune concentration en HAPs qui peut être considérée comme à risque. Le Bassin du Rio Esmeraldas, à l'aval de la plus grande raffinerie du pays, sur la côte pacifique met en évidence une forte influence des activités humaines, plus intenses ici que dans la région amazonienne.

Enfin, une première approche de recherche de corrélation entre HAPs et ETM a été effectuée dans les sédiments: il existe une bonne corrélation des HAPs de faible masse molaire (2 à 4 cycles) entre eux, mais il n'y a pas de corrélation avec les autres ETM. Il existe une bonne corrélation entre le baryum et les HAPs de basse masse molaire (LMW), ce qui confirme l'origine pétrogénique de ces éléments. Concernant les métaux entre eux, il existe une bonne corrélation ($r \geq 0,8$) entre les éléments Cr et Ni ($r=0,83$), V et Co ($r=0,84$) et, Cd et Zn ($r=0,84$).

Mots clés : pétrole, eau, sédiments, sol, Equateur, Elément Trace Métalliques (ETM), Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs).

Introduction et synthèse bibliographique

La croissance et la répartition des producteurs primaires sont largement influencées par les conditions environnementales. En effet, il a été montré que des variations dans la composition des sols et des sédiments ainsi que des caractéristiques de l'eau influencent le développement des producteurs primaires et à travers eux d'autres niveaux trophiques du fait des changements de la résistance environnemental (Audesirk et al., 2003). Un cas extrême est mis en évidence par la

présence de contaminants qui peuvent nuire à la santé, aux activités et à la survie des individus dans un écosystème si celui-ci n'a pas d'expérience de l'évolution précédente et n'a pas développé des mécanismes d'adaptation (Starr y Taggart, 2004).

L'industrie Pétrolière en Equateur

Le pétrole est une des principales sources de revenus et un secteur stratégique de l'économie de l'Équateur. Il est passé d'une production très faible de l'ordre de 30000 barils par jour en 1921 à 400000 barils par jour en 2012, avec une réserve de 7193 millions des barils et une capacité de raffinage de 175000 barils par jour (EP-Petroecuador, 2013). En 2011, les revenus pétroliers ont représenté 37, 8% du secteur public non financier. Ces données montrent que l'Équateur est un pays dont l'économie est largement dépendante de l'industrie pétrolière (EP-Petroecuador; 2013; Fernandez, 2013).

La production pétrolière Equatorienne a débuté sur la côte pacifique, avec l'ouverture du puits "Ancon 1" en 1911, et s'est concentré dans cette région au cours des 60 premières années d'exploitation pétrolière dans le pays. Actuellement, cette région produit moins de 1% de la production national total, tandis que 99% de la production sont concentrés dans la région amazonienne Équatorienne (RAE), où l'exploitation a commencé en 1967 avec l'ouverture du puits "Lago Agrio 1", marquant le début de la deuxième ère d'exploitation pétrolière du pays (EP-Petroecuador, 2013).

La phase de raffinage a commencé en 1926 sur la côte Pacifique, correspond actuellement 90% de la capacité totale de raffinage du pays. Jusqu'à présent, le pays possède trois raffineries : Raffinerie Esmeraldas, Raffinerie "Libertad" et le complexe industriel de Shushufindi. Parmi eux, la Raffinerie d'Esmeraldas (construite en 1977) possède 63% de la capacité totale de raffinage (EP-Petroecuador, 2013).

La séparation de l'infrastructure de production concentrée dans la RAE et le raffinage essentiellement présent dans la côte Pacifique, ainsi que l'exportation vers les marchés étrangers, ont généré l'existence de systèmes de stockage et de transport de pétrole brut et dérivés: le réseau d'oléoducs Trans Équatorienne (SOTE), Oléoduc San Miguel-Lago Agrio (OSLA), l'oléoduc du pétrole lourd (OCP) et la tuyauterie Eden Yuturi-Villano. Ces systèmes collectent et transportent le pétrole de la RAE, en traversant la Cordillère des Andes, jusqu'à la gare maritime de Balao (Esmeraldas) sur la côte Pacifique (EP-Petroecuador, 2013)

Industrie pétrolière et menaces environnementales

Les zones de production du pays sont situées dans les provinces Sucumbíos, Orellana, Napo et Pastaza (zone nord-est de la RAE), avec 80% des puits pétroliers dans les paroisses Lago Agrio, Shushufindi, Orellana et Joya de los Sachas (Bustamante, Jarrin ,2005; EP-Petroecuador, 2013).

D'un point de vue géographique et géologique la RAE est un des plus complexes et attrayants bassins subandins. Cette région fait partie de la forêt amazonienne et, est orientée nord-sud entre la Colombie et le Pérou, entourée par les Andes, le manteau de la Guyane et le bouclier brésilien. Les sables bitumineux saturés de pétrole lourd et d'asphalte émergent le long des berges des rivières Hollin, Jodachi et Napo. Les champs pétrolifères datent du Crétacé et la roche réservoir est constituée de grès de la formation Hollin, Napo et Tena (Baby et al. ,2004 ; EP-Petroecuador, 2013). Par ailleurs, au niveau écologique, cette région a été définie comme l'une des zones de fort endémisme et de diversité biologique, avec des écosystèmes aquatiques très diverses et une corrélation entre le niveau de l'eau dans les rivières et l'abondance des poissons ; La liste de 951 espèces de poissons présents dans le pays, 85% sont situés dans la RAE et de nombreuses espèces sont consommées par les habitants locaux comme source de protéine (Barriga, 2012; Bustamante, Jarrin ,2005; Webb et al., 2004).

Cependant, l'extraction extensive du pétrole dans la partie nord de l'Équateur depuis les années 1960 a généré une contamination chronique de l'Amazonie Equatorienne du fait de pratiques peu respectueuses de l'environnement. Il existe en effet un lourd passif de pratiques polluantes: fuites de

puits, piscines, etc. Parmi les causes de pollution environnementale les fuites régulières de puits, les ruptures de l'oléoduc au long de la ligne de transport jusqu'à la raffinerie d'Esmeraldas, et la combustion des gaz sont les sources potentielles de contamination (ANR, 2013; Avellaneda, 2005; La Nation, 1999; Narváez, 2000)

Les pratiques environnementales dans l'industrie pétrolière sont restées méconnues dans le pays jusqu'en 1972: les premiers rapports bibliographiques datent des débuts des années 70 et ils apparaissent en raison de l'importance de l'affaire Texaco dans les deux dernières décennies. Certains auteurs (Andrade, 2008 ; Buccina, et al, 2013) indiquent qu'il existe des documents de 1972 qui expliquent aux employés en Equateur que seuls les incidents environnementaux déjà connus par la presse ou le gouvernement devaient être rapportés, sinon ils ne devaient pas être enregistrés et les rapports déjà existant devaient être détruits.

D'après Narvaez (2000), durant le temps des opérations effectuées en Equateur par Texaco, cette entreprise aucune réglementation environnementale n'a été prise en compte. L'entreprise avait toute liberté de construire des routes et des infrastructures, d'envahir les territoires et jeter les déchets dans les zones sensibles. Cela a alors causé le déversement d'environ 17 à 19,3 milliards de gallons de pétrole et 20 milliards d'eau toxique dans les rivières, et la combustion de 7 millions de mètres cube de gaz. Environ 600 à 1000 piscines de déchets toxiques ont été abandonnées et plusieurs communautés indigènes ont été forcées de migrer. Plus tard, quand Petroecuador a repris les opérations pétrolières dans la RAE, les pratiques environnementales sont d'abord demeurées similaires celle de son prédécesseur américain (Kashinski, 2008). Il était alors habituel, de construire une à trois piscines de réception des déchets dans le voisinage du puits pour recueillir les boues de forage, l'eau, les résidus du pétrole et d'eau de formation (substance liquide très salée qui contient des éléments traces métalliques). Ces déchets étaient accumulés et abandonnés dans les piscines ou rejetés dans les rivières et les ruisseaux. Les déchets accumulés dans les piscines étaient incinérés ou utilisés pour arroser les routes. Les résidus du pétrole brut étaient le plus souvent entraînés par ruissellement vers les rivières et les estuaires par la pluie en même temps que environ 200 torchères brûlaient en permanence 2 millions de m³ de gaz par jour (Buccina, et al, 2013; Carrera, 2004. IESC, 2000; Martínez, 1994).

Depuis 1992, PetroEcuador reçut de l'entreprise Texaco des systèmes d'exploitation et de retraitement obsolètes et même si plusieurs puits d'injection d'eau ont été installés dans certains champs pétroliers, encore grandes quantités d'eau de formation continuaient à se déverser sur l'environnement. Une autre pratique courante, utilisée comme mesure d'atténuation était de recouvrir les piscines avec de la terre et de les abandonner ainsi, le risque que les déchets enfouis s'écoulent en surface et/ou vers les eaux souterraines reste présent. Actuellement, de nombreuses piscines en attente de traitement et en cours de dégradation restent à l'abandon sur des propriétés privées (Carrera, 2004; Martínez, 1994; Narvaez, 2000; Kashinski, 2008).

Au début des années 1990, le bilan de l'industrie pétrolière était une pratique environnementale anti-écologique sur une région Amazonien dévastée. La tendance des entreprises comme Texaco et Petroecuador visant à réduire les coûts de production et de renoncer à la technologie moderne aux dépens d'une gestion environnementale raisonnée ont eu des répercussions importantes sur l'environnement : élimination inadéquate des eaux de formation, combustion des gaz, déforestation, érosion, perte de biodiversité, etc., et sur la santé des populations (Kashinski, 2008; Narvaez, 2000). Ces dommages dus à la pollution de l'industrie pétrolière se poursuivent encore aujourd'hui.

Ces impacts de l'industrie pétrolière sur l'environnement sont généralisables à de nombreux pays d'Amérique latine, notamment au Mexique, Venezuela, Trinité-et-Tobago, Brésil, Colombie, Equateur et Pérou, pays également riches en forêts tropicales et biodiversité élevée (Bravo, 1994; Cunningham et Cunningham, 2004).

Polluants présents dans le pétrole

Le pétrole est un mélange naturel complexe de composés hydrocarbonés confinés dans une matrice rocheuse. Le pétrole trouve son origine dans la décomposition de la matière organique pendant de longues périodes de temps sous conditions de haute pression et température. Sa composition moyenne est de 85% de C, 12 % de H, 3 % de S, O, N mais aussi d'autres éléments métalliques, avec des variations significatives en fonction de son origine (San Sebastian et al, 2001; Ep-Petroecuador, 2013). De ce fait, chaque type de pétrole brut et de produit raffiné a des propriétés physiques distinctes lesquelles affectent la façon dont le pétrole est dispersée et fractionné, de même que le niveau de risque sur l'environnement (Baby et al., 2004; Wang et al, 2003, 2009)

La composition chimique du pétrole montre principalement des groupes hydrocarbonés (Saturés, Aromatiques, Résines, Asphaltées, etc.) (Wang, et al; 2003)

Les polluants peuvent être naturellement présents dans le pétrole ou ajoutés au cours d'une des phases de l'industrie pétrolière (exploration, production, transport, raffinage, stockage et commercialisation), mais surtout au cours de la production et du transport en raison de la présence d'eaux de formation, de l'utilisation des boues de forage, des eaux de processus et du risque de fuites (Avellaneda, 2005; Fontaine, 2005; IESC, 2000, pp. 18, 24).

Les polluants liés aux activités pétrolières peuvent être organiques comme les dérivés hydrocarbonés ou inorganiques comme les sels présents dans les eaux de formation. Parmi les dérivés hydrocarbonés, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) sont importants du fait de leurs propriétés cancérigènes pour les populations (Maldonado et Narvaez, 2003). Les sels inorganiques présentés dans les eaux de formation peuvent présenter des fortes concentrations des éléments métalliques, qui sont des éléments majeures comme le sodium ou des éléments traces comme le vanadium, ou encore certains metalloïdes comme l'arsenic (Miranda Lopez, 2004 ; San Sébastian et al, 2005).

L'industrie du pétrole du fait de la combustion des combustibles fossiles (pétrole, charbon, etc.), de même que l'industrie métallurgique ou la production de ciment correspondent aux principales sources de métaux émis dans l'atmosphère (Sigg, 2014).

- Hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les hydrocarbures peuvent pénétrer dans l'air, l'eau ou être déposés sur le sol, à partir duquel ils migrent vers le biote aquatique ou terrestre (Martínez (1994). L'eau présente dans l'atmosphère, l'hydrosphère, le sol et les sédiments devient alors un vecteur des polluants dont le devenir et le transfert sont contrôlés par leur réactivité et les interactions entre les phases présentes dans le milieu récepteur (Capó, 2007; Manahan, 2005).

Les HAPs appartiennent à la famille des Hydrocarbures aromatiques avec la présence d'au moins deux cycles aromatiques condensés. Ils présentent hydrophobicité, une tendance à la bioaccumulation, une résistance à la biodégradation, et une persistance globale, caractéristiques liées directement à leur poids moléculaire, sauf dans le cas du naphthalène. Les HAPs, se associent à la matière organique dans les eaux, les sols et les sédiments (CCME, 2010 ; Nguyen, 2013; Darilmaz et al, 2013).

Les HAP se trouvent naturellement dans l'environnement (origine biogénique) comme les terpènes, pigmentes ou stéroïdes. Ils peuvent aussi avoir une origine pétrogénique, lorsqu'ils sont issus du pétrole brut, du charbon et des goudrons, ou des produits raffinés comme l'essence, le diesel et le kérosène (origine petrogénique) et lesquels créés par la combustion incomplète (origine pyrogénique) de produits comme le charbon et le pétrole (Mazeas et Budzinski , 2001 ; Nguyen, 2013 ; USEPA, 2008).

D'un point de vue de la toxicité humaine, les HAPs peuvent entrer dans le corps humain par inhalation (pollution de l'air), ingestion (eau ou aliments contaminés) et par contact cutané avec le sol contaminé ou les produits qui en contiennent. Cependant, les HAPs quittent le corps par l'urine et les matières

fécales en quelques jours. Ils semblent être associés au cancer chez les humains, en particulier le Benzo (a) Pyrène qui est considérée mutagène et cancérigène (USEPA, 2008; Behra, 2013).

Parmi les HAPs présents dans la composition chimique du pétrole, 16 HAPs ont été définis comme définis comme liés aux risques du cancer (effet direct ou par action de leur métabolites). La USEPA a défini 16 HAPS comme prioritaires, qui sont reportées dans le Tableau 1. Parmi les éléments non organiques présents dans le pétrole issu de l'activité équatorienne, on trouve particulièrement le soufre, le nickel et le vanadium (Baby *et al*, 2004); mais la gamme des éléments qui peuvent être rencontrés est large (Wang *et al*, 2003). Le problème réside dans la capacité de persistance, de bioaccumulation et de toxicité que possèdent certains éléments métalliques et métalloïdes (tels que l'As). Dès lors la détermination des métaux et métalloïdes dans l'environnement devient un outil pour définir le niveau de risque 'environnemental sur la santé des populations (Hu et al, 2013). En effet, Jennings (2013a, 2013b) a fait une compilation des principaux risques que pourraient exercer différents éléments traces métalliques et l'arsenic (métalloïde), sur la santé des êtres humains, lesquels sont résumés dans le Tableau 2. L'hydrophobicité est une caractéristique de certains éléments métalliques toxiques comme le Hg, ou les composés organiques comme les HAPs directement proportionnelle à leur masse molaire. Cette propriété d'hydrophobicité permet à ces composés de s'adsorber sur les sédiments du fait de leur affinité pour la matière organique associée aux argiles (ANR, 2013; INERIS, 2005).

Tableau 1 Liste des 16 HAPs classés prioritaires par l'USEPA*

Nom	Nombre de cycles	USEPA ¹	IARC ²
Naphtalène	2	D	3
Acénaphthylène	3	D	NA
Acénaphtène	3	NA	NA
Fluorène	3	NA	3
Anthracène	3	D	3
Phénanthrène	3	D	3
Fluoranthène	4	D	3
Pyrène	4	D	3
Benzo(a)anthracène	4	B2	2A
Chrysène	4	B2	3
Benzo(a)pyrène	5	B2	2A
Benzo(b)fluoranthène	5	B2	2B
Dibenzo(ah)anthracène	5	B2	NA
Benzo(k)fluoranthène	5	B2	2B
Benzo(ghi)pérylène	6	NA	3
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	6	B2	2B

1.- U.S. Environmental Protection Agency

B2: Probable cancérigène pour les humains

D: Non classifiable

2.- Agence Internationale pour la Recherche sur le Cancer

2A: Probable cancérigène pour les humains

2B: Possible cancérigène pour les humains

3: Not Classifiable

NA - Not Available

*Source: d'après EEA, 2014 et INERIS, 2005

- **Eléments traces métalliques (ETM) et metalloïdes**

Les éléments qui font partis de la composition de la croûte terrestre se trouvent dans le sol en concentrations inférieures aux 100 ppm: il s'agit d'éléments en trace. Certains d'entre eux sont essentiels pour le fonctionnement et la composition des organismes vivants (Cu, Zn, Co, Fe, Mn, Ni, Cr, V, Mo, Se, Sn), mais une augmentation de leur concentration dans l'environnement peut entraîner une toxicité. D'autres tels que le Cd, Hg, Pb et Cr ne sont pas nécessaires pour les êtres vivants, par contre leur présence génère effets nocifs en raison de leur toxicité, persistance et capacité d'accumulation (Behra, 2013; Nguyen, 2013; Sigg, 2014).

Ces éléments peuvent se présenter sous différentes formes: libres ou liés aux composés organiques, sous forme de colloïdes ou adsorbés sur le matériel particulaire, etc. Différentes propriétés comme leur capacité de bioaccumulation, biodisponibilité, leur mobilité et donc leur toxicité sont contrôlés pour leur spéciation (Behra, 2013). Dans l'interface liquide-solide, différents facteurs comme le pH, la teneur en carbonates, la teneur en la matière organique des sédiments ainsi que la salinité des eaux définissent la réactivité, la mobilité et aussi la disponibilité des éléments métalliques (Fdez-Ortiz, 2014).

Contexte de l'étude et problématique scientifique

Dans la forêt amazonienne équatorienne, la contamination des sources d'eau en raison de l'industrie du pétrole, peut être la conséquence directe du transfert et de la métabolisation des métaux lourds et des hydrocarbures aromatiques polycycliques sur les zones entourant les industries extractives de pétrole (ANR, 2013; Muñoz et al., 2010). Dans ce contexte de contamination environnementale et de risques avérés pour les écosystèmes et la santé humaine, le gouvernement équatorien a établi le Programme de Réparation Environnemental et Social (PRAS) basé sur la constitution de 2008 qui reconnaît le droit de la nature à être restaurée. Ce programme inclut la politique publique de réparation de dommages ou passifs environnementaux comme une nécessité de l'état (MAE, 2014). A partir de cette projet, en 2010, la Secrétariat National de l'Enseignement supérieur, des Sciences, des Technologies et de l'Innovation de l'Équateur (SENESCYT) et l'entreprise EP-Petroecuador ont sollicité à l'Institut de Recherches pour le Développement (IRD) d'élaborer et réaliser un projet binational de recherche sur les impacts des activités pétrolières dans le pays. Sur cette base a été créé le projet d'ANR MONOIL qui s'inscrit dans l'axe thématique 4 de l'appel à projets 2013 de l'ANR SOCENV : « recherche intégrée vers des solutions plus efficaces » (ANR, 2013).

Ce projet ANR MONOIL vise l'amélioration des connaissances transdisciplinaires sur les impacts sociaux et environnementaux des contaminations liées aux activités pétrolières en Equateur.

Ce projet de stage de M2-H2SE s'inscrit plus particulièrement dans le cadre du deuxième objectif du programme MONOIL qui a pour but de mesurer les impacts des cocktails chimiques de composés d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) et des métaux lourds associés aux activités extractives sur les eaux (de pluie, de surface et souterraines), les sols et la chaîne trophique (poissons, mollusques, produits agricoles) (ANR, 2013).

L'objectif est de déterminer les niveaux de concentrations en métaux et metalloïdes et HAPs (16 principaux) au niveau de 2 bassins versants en Amazonie et dans la zone de la raffinerie d'Esmeraldas. Les concentrations sont déterminées dans les différents compartiments du système aquatique (eaux, sédiments). Les problématiques du système terrestre seront également abordées via l'étude de quelques sols et végétaux cultivés. Enfin, l'étude des eaux de consommation permettra de renseigner sur les niveaux d'exposition des populations humaines dans ces zones de forts impacts des activités pétrolières.

Tableau 2. Principaux effets des éléments trace métalliques et des metalloïdes (As) sur la santé.

Elément	Exposition	Effets sur la santé
Hg	Exposition	Lésions pulmonaires, nausées, vomissements, diarrhée, augmentation de la pression artérielle et irritation de la peau et des yeux. Hg peut endommager le cerveau, les reins, et les fœtus en développement. Effets nocifs qui peuvent se transmettre de la mère au fœtus comprenant les dommages du cerveau, retard mental, mauvaise coordination, cécité, convulsions, et incapacité de parler. Risque de cancer (études pas concluantes). Augmentation des tumeurs (Etudes sur animaux).
V	Inhalation	Irritation des poumons, douleur thoracique, toux, respiration sifflante, et la bronchite.
	ingestion	Nausées, diarrhées et crampes d'estomac.
	Non spécifié	Cancer (pentoxyde de vanadium)
Cr	Inhalation	Essoufflement, toux, ulcérations du septum, bronchite, pneumonie, et diminution de la fonction pulmonaire (Cr-III ou Cr-VI). Le Cr-VI est connu pour causer cancer des poumons
	Ingestion	Anémie, ulcères stomacal et intestinale.
	Non spécifié	Dommages au système reproducteur masculin
Mn	Non spécifié	Effets sur le système nerveux central. Diminution du temps de réaction visuelle, instabilité, mauvaise coordination main-œil, et les mouvements du corps qui deviennent lents et maladroits. Sentiments de faiblesse et léthargie, tremblements, troubles psychologiques, impotence et perte de libido (manganisme).
Co	Inhalation	Baisses significatives de la fonction pulmonaire en raison de la congestion et des hémorragies. Irritation des voies respiratoires du système, asthme, diminution de la fonction pulmonaire, pneumonie et fibrose. Dommages au cœur, le foie, et les reins.
	Ingestion	Nausées, vomissements et diarrhée.
	Non spécifié	Le sulfate de cobalt et le Co sont classés comme cancérigènes.
Ni	Inhalation	Bronchite chronique, réduction de la fonction pulmonaire et cancer du poumon ou des sinus.
	Ingestion	Le Nickel peut nuire à l'estomac, au sang et aux reins
	Dermique	Eruption cutanée de réaction allergique
Cu	Inhalation	Irritation du nez et de la gorge.
	Ingestion	Nausées, vomissements et diarrhée. Lésions hépatiques et rénales (Si très fortes doses)
	Non spécifié	Effets plus graves chez les enfants. Influence sur la croissance du fœtus (Si expositions élevées)
Zn	Inhalation	Fièvre
	Ingestion	Crampes d'estomac, nausées, vomissements et anémie. Possible impact sur la fertilité.
As	Inhalation	Nausées, diarrhée, douleurs abdominales, troubles du système nerveux central, irritation de la peau et des muqueuses. L'As est associé au cancer du poumon
	Ingestion	Détresse gastro-intestinale, anémie, neuropathie périphérique, lésions cutanées, hyperpigmentation, et dommages au foie et aux reins. Différentes sortes de cancer (du poumon, de la peau, de la vessie et du foie)
Mo	Ingestion	Diarrhée, anémie, niveaux élevés de l'acide urique. Niveaux élevés (près de 1 g/jour) conduisant à des symptômes d'anxiété et des hallucinations.
	Ingestion	(Etudes sur animaux) Hypertrophie du foie, détresse des voies gastro-intestinales, dommages aux reins, et même mort
Cd	Inhalation	Graves lésions pulmonaires.
	Ingestion	Sévère irritation de l'estomac.
	Non spécifié	Maladie rénale, dommage aux poumons et des os fragiles. Plusieurs composés du Cd sont des cancérigènes. Possibles dommages génétiques
Ba	Ingestion (Ba soluble)	Vomissements, crampes abdominales, diarrhée, difficultés à respirer, changements de la pression artérielle, engourdissement du visage et faiblesse musculaire. Il peut conduire à la paralysie, voire la mort.
	Ingestion	(Etudes en animaux) Ce peut conduire à des lésions rénales, une diminution du poids du corps du nouveau-né, et même à mort
Pb	Inhalation ou Ingestion	Dommages sur presque tous les organes et le système nerveux central. Faiblesse dans les extrémités, augmentation de la pression artérielle et diminution de la fonction neurologique. Dommages cérébraux graves, dommages aux reins, déséquilibre, et mort. De faibles expositions peuvent affecter la croissance mentale et physique chez les enfants. Probabilité de cancer

Source : Jennings, 2013a, 2013b)

Matériels et méthodes

Zones d'étude et points de prélèvements

La zone d'étude s'étend sur trois provinces où les activités pétrolières sont historiquement les plus importantes. Les provinces d'Orellana et Sucumbios dans la région amazonienne ont été prises en compte car elles concentrent la majeure partie des puits pétroliers, approximativement 80% des puits du pays (Bustamante et Jarrín, 2005). La province d'Esmeraldas où se déroulent les activités de raffinage depuis 1977 a également été prise en compte (EP-Petroecuador, 2013).

Dans l'exécution des activités de MONOIL, une première campagne d'échantillonnage a été déjà réalisée en Juillet 2012. Elle se concentrait sur le prélèvement de points fortement pollués et très proches des puits de production (en activité ou non) et de piscines de résidus pétroliers sur des points spécifiques qui se trouvent sur les trois plus importants champs pétroliers du pays (Libertador, Shushufindi et Sacha) (Fernandez, 2013; Nguyen 2014; Ep-Petroecuador, 2013). Dans la continuité du programme MONOIL, au cours des mois de juillet et août 2013, une deuxième campagne d'échantillonnage a été faite, mais elle s'est concentrée sur les sources d'eau de consommation cette fois afin d'identifier les potentiels risques pour les populations. Des échantillons d'eaux et sédiments ont été prélevés dans le but de les comparer avec les réglementations et normes en vigueur en Equateur. De plus, des échantillons de sols et de produits végétaux (cacao) ont été collectés afin de réaliser une première approche d'évaluation des transferts sur la chaîne trophique terrestre. L'objectif est de déterminer si les niveaux des éléments étudiés (HAPs et éléments trace) se trouvent dans les seuils donnés par les réglementations nationales dans le cas des sols et internationales dans le cas des végétaux.

Pour la présente étude, la campagne d'échantillonnage a été réalisée en juillet et août 2013 avec 23 points de prélèvement répartis le long de trois bassins (Rio Esmeraldas, Rio Aguarico et Rio Napo), depuis l'amont vers l'aval et à proximité des sites pétroliers.

Bassin du Rio Aguarico

Sur ce bassin a été prélevé 12 échantillons d'eaux, cinq sédiments et un échantillon de sol et de cacao correspondant (*Theobroma cacao*). L'ensemble des points est présenté en Figure 1. Le point M13-12 est considéré comme référence du fond géochimique, se trouvant en amont du Rio Aguarico, tandis que les onze autres échantillons correspondent au "Campo Libertador" au cœur des activités pétrolières. On a inclus le point M12-05 comme référence du point en aval.

Bassin du Rio Napo

Huit points d'échantillonnage ont été définis sur le Bassin du Rio Napo (Figure 1) : neuf échantillons d'eaux, quatre sédiments et deux sols avec les échantillons de cacao correspondant ont été prélevés. M13-19 et M13-20 appartiennent aux Rio Napo et Coca respectivement, avant la confluence à Port "San Sebastian del Coca", tandis que les autres échantillons proviennent du "Campo Auca". La majorité des échantillons sont des eaux de consommation. Le point M12-01 est le point de référence du fond géochimique en amont et M12-04 le point de référence en aval.

Bassin du Rio Esmeraldas

Sur ce bassin, ont été collectés trois échantillons d'eaux et de sédiments correspondants le long du Rio Teone jusqu'au Rio Esmeraldas. Le premier point (M13-21) est situé en amont, dans le quartier de "Vuelta Larga", trois kilomètres avant la Raffinerie Esmeraldas, le deuxième point (M13-23) a été prélevé en aval de la Raffinerie et correspond à l'échantillon M12-20 qui se trouve entre "Julio Estupinan" et "La Victoria". Enfin, le dernier point d'échantillonnage (M13-22) a été prélevé quatre kilomètres en aval de la confluence des Rio Teone et Esmeraldas au bord du quartier "La Propicia". (Figure 2)

Figure 1. Carte des prélèvements dans les bassins du Rio Napo et du Rio Aguarico-Région Amazonien Equatorienne (Source: <http://www.openstreetmap.org>)

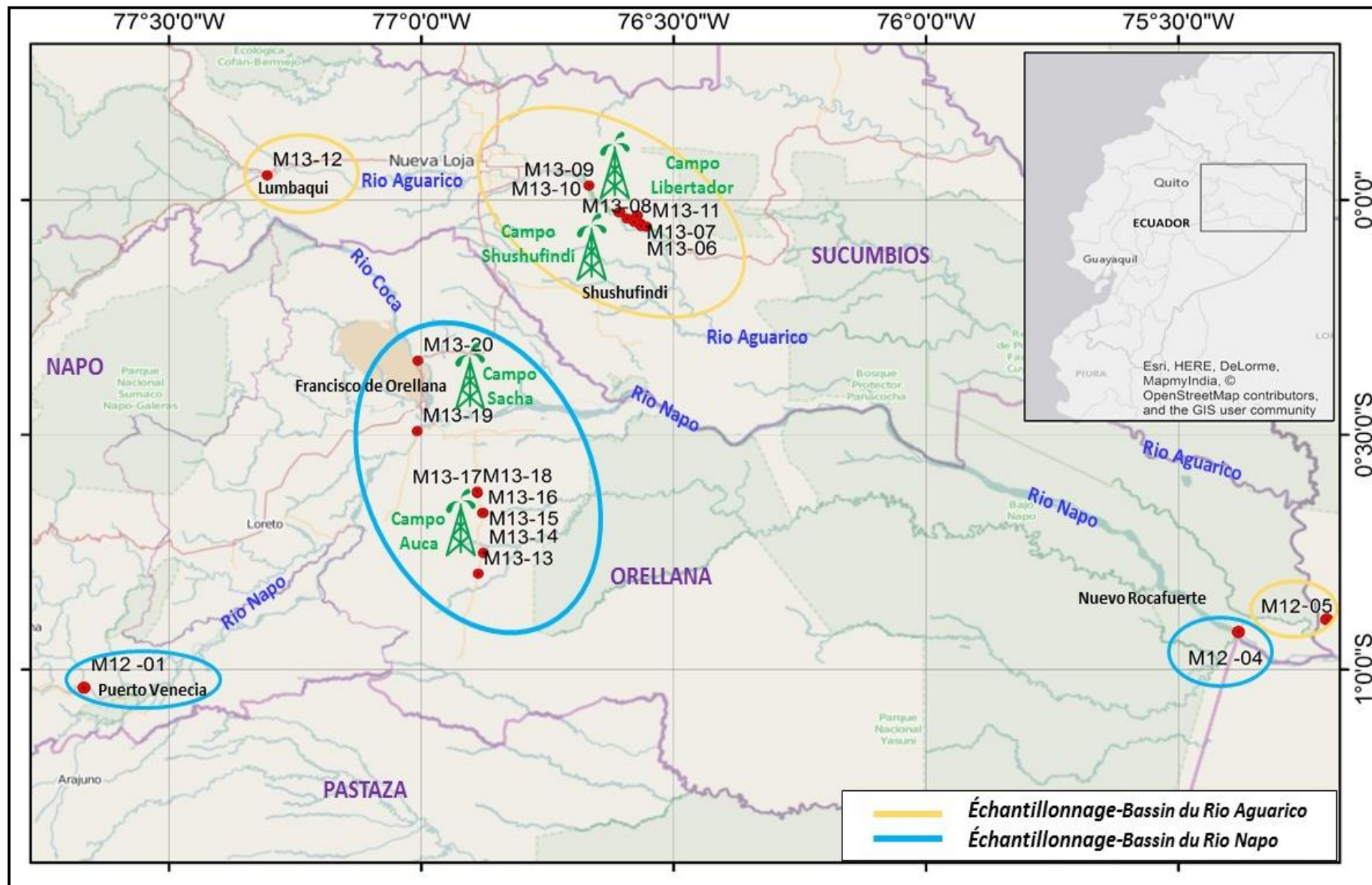
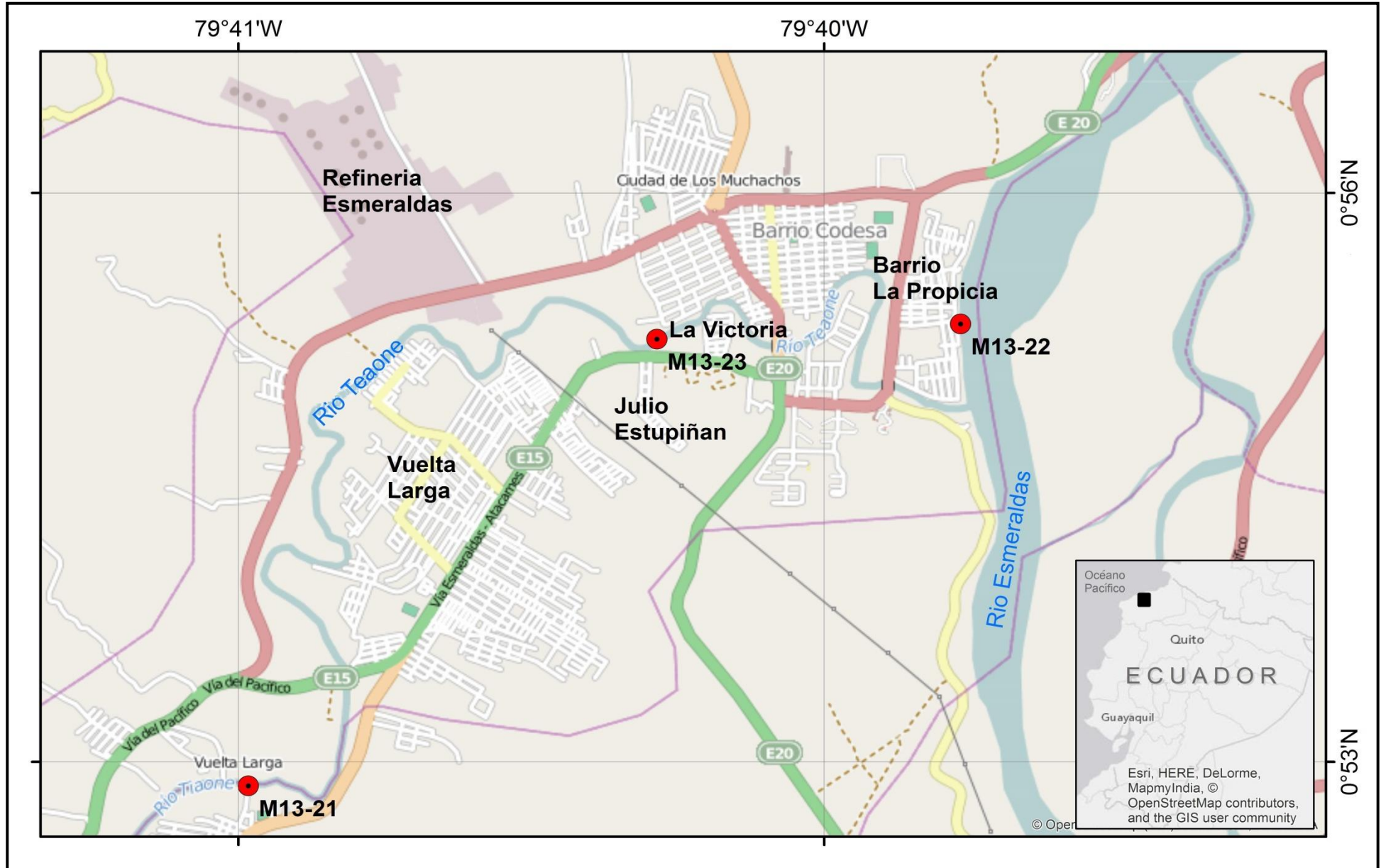


Figure 2. Carte des prélèvements dans le bassin du Rio Esmeraldas Côte Pacifique Equatorienne (Source: <http://www.openstreetmap.org>)



Protocole d'échantillonnage et de conservation

- Des eaux

Pour l'analyse des éléments métalliques, la collecte des échantillons d'eau a été réalisée en suivant la méthode EPA-1669 (USEPA, 1996). Environ 2 L d'eau ont été collectés dans des flacons en Téflon proprement nettoyés et décontaminés en salle blanche. Les échantillons ont été séparés en trois flacons en Téflon (FEP) de 125 ou 250 mL. Le premier et deuxième flacon ont été acidifiés par addition d'acide Nitrique bi-distillé 14,55 N en vue de l'analyse du Hg total et des éléments métalliques, le troisième flacon non acidifié est destiné à l'analyse des anions. Les échantillons d'eau étaient très clairs au moment de l'échantillonnage, ils n'ont donc pas été filtrés. Les échantillons ont été conservés au froid (4°C) jusqu'à analyse.

- Des sédiments et sols

Les échantillons des sédiments et sols destinés aux analyses des ETM ont été prélevés en portant des gants sans poudre et placés dans des sacs hermétiques en polyéthylène, tandis que les sédiments pour l'analyse des HAPs ont été collectés via des barquettes en aluminium. Après prélèvement, tous les échantillons furent congelés (-18°C) et placés à l'abri de la lumière jusqu'à leur conditionnement pour les analyses.

- Des cacaos

Cette expérimentation préliminaire a permis le prélèvement de trois échantillons de cacao (bogues) qui ont été collectés, séchés et placés dans des sacs hermétiques en polyéthylène en vue d'une analyse des concentrations des éléments majeurs et traces. Ces échantillons sont en correspondance avec les trois échantillons des sols (même point de prélèvement).

Analyses chimiques des échantillons

Les analyses des éléments majeurs et des éléments trace métalliques ont été réalisées au Laboratoire Géosciences Environnement Toulouse (GET) et la granulométrie dans les sols et sédiments a été déterminée au Laboratoire d'Ecologie Fonctionnelle et Environnement (EcoLab). Enfin, les analyses de HAPs ont été réalisées au Laboratoire Environnement et Paléoenvironnement Océaniques et Continentaux (EPOC). Les méthodologies analytiques varient en fonction des matrices (eaux, sols, sédiments, végétaux) considérées.

Préparation des échantillons et minéralisation des solides

Les échantillons d'eau ne nécessitent aucune préparation préalable ni minéralisation. Une dilution est appliquée pour l'analyse en ICP-MS.

Les sols et sédiments ont été préalablement séchés sous hotte à flux laminaire, quartés, tamisés à 2 mm (fraction terre fine pour les sols) et broyés (10 minutes) dans un broyeur planétaire à anneaux en Agathe (*Siebtechnik*®).

Pour l'analyse des majeurs et ETM, la minéralisation des échantillons de sols et sédiments a été réalisée au micro-ondes *MARS*. 100 mg d'échantillon ont été pesés dans un réacteur en Téflon (Liners), puis 9 mL de HNO₃ bidistillé (65% *Sigma-Aldrich*), 3 mL de HF (40 % Suprapure *Merck*) et 2 mL de HCL bidistillé (37% *VWR Chemicals*) ont été ajoutés. Les réacteurs hermétiquement fermés ont été chauffés selon un programme (150 psi ; 100°C-5minutes/150°C-5minutes/200°C-10minutes) dans le microondes (*Mars*) pour obtenir une minéralisation totale.

Après refroidissement, la solution obtenue a été récupérée dans des récipients en Teflon (*Savillex*), et soumise à évaporation (60°C et 72 h) sur plaque chauffante, sous hotte aspirante pour éliminer les composés du Si, et évaporer les acides. Les résidus secs ont été récupérés avec 0,5 mL d'acide nitrique (14,55 N), passés au bain à ultrasons (*Branson2510*) pendant 10 minutes et dilués avec 20 mL d'eau ultrapure. La même méthode a été employée pour les matériels de référence (géostandards LKSD-3 pour les sédiments et SRM2709 pour les sols) et les blancs de réactifs. Le pourcentage de recouvrement par rapport aux matériels de référence a permis d'évaluer l'efficacité

de la méthode. Les blancs de réactifs donnent la limite de quantification (Tableau 3). La minéralisation des échantillons est réalisée sous atmosphère contrôlée dans la salle blanche du laboratoire pour assurer une présence de particules inférieure à 1000 particules.m⁻³.

Un protocole similaire est utilisé pour la minéralisation des cacaos après séchage sous hotte à flux laminaire et broyage au broyeur planétaire. Toutefois, 200 mg de masse initiale ont été pesés et le mélange d'acides suivant a été employé : 9 mL de HNO₃ bidistillé (65% *Sigma-Aldrich*), 1 mL de H₂O₂ (30 % Suprapur® *Merck KGaA*) et 0,2 mL de HF bidistillé (40 % Suprapure *Merck*). Enfin, le programme du micro-ondes a permis une rampe d'échauffement plus rapide (150 psi ; 150°C-20minutes). Enfin, le temps de passage aux ultrasons est allongé de 30 minutes.

Analyse des teneurs en majeurs

- Analyse des anions par chromatographie ionique des eaux

Les analyses des fluorures, chlorures, sulfates et nitrates ont été réalisées par chromatographie ionique en utilisant le chromatographe ionique, *Dionex ICS 2000*. Cette méthode permet le dosage des anions majeurs par séparation des ions au travers d'une colonne chargée positivement. Chaque anion a un temps de rétention dans la colonne qui lui est caractéristique. Les anions sont détectés, mesurés par conductimétrie, et traduit en pics chromatographiques qui permettent la détermination de la concentration par l'utilisation de droites d'étalonnage.

Le contrôle de la qualité des analyses d'eau a été effectué via l'étude d'échantillons d'eau non acidifiés comme blancs de réactif (eau ultrapure avec résistivité 18.2 MΩ·cm) et de solutions du matériel de référence ION-915 (Tableau 4). Après analyse, l'intégration des pics et la soustraction des blancs a permis d'obtenir les résultats exprimés en mg.L⁻¹.

- Analyse des cations par Spectrométrie d'Émission Optique Couplé à Plasma Inductif (ICP-OES)

Les éléments Na, K, Mg, Na et Si ont été analysés par Spectrométrie d'Émission Optique Couplé à Plasma Inductif (ICP-OES) en utilisant l'ICP-OES, *Horiba Jobin Yvon Ultima2* équipé d'un nébuliseur *Mira Mist®* (Référence OEM 47.929.024) du GET. Le principe de la mesure est basé sur la nébulisation puis l'ionisation de l'échantillon liquide dans un plasma d'argon (6000-8000°C). Les atomes de l'échantillon sont excités à un niveau énergétique supérieur. Le retour à l'état stable est accompagné de l'émission d'une série d'ondes électromagnétiques dans la gamme du spectre visible/UV caractéristique de chaque élément. Les différentes longueurs d'ondes sont séparées par un spectromètre. L'intensité de la radiation est proportionnelle à la concentration de l'élément.

Pour les échantillons d'eau, l'analyse a été réalisée sans dilution ni préparation préalable sur 10 mL d'eau collectée. Le contrôle de la qualité des analyses a été réalisé via l'ajout de blancs de réactif (solution HNO₃, 0,37N) et de solutions de matériel de référence ION-915 (Tableau 4). Après analyse et traitement des données, les concentrations sont exprimées en mg L⁻¹ ou ppm.

Pour les échantillons issus des matrices solides un facteur de dilution a été appliqué (FD=1000 pour sols et sédiments et FD=500 pour les cacaos), et en prenant en compte la masse d'échantillon initialement pesée, on obtient une concentration exprimée en mg.Kg⁻¹ de masse sèche.

Analyse des éléments traces métalliques (ETM) par spectrométrie par torche à plasma couplée à une détection en spectrométrie de masse

La détermination des ETM a été réalisée par spectrométrie de Masse Couplé à Plasma Inductif (ICP-MS), méthode qui permet l'analyse chimique multi-élémentaire d'un grand nombre de échantillons liquides pour la détermination des éléments traces et ultra traces avec une grande sensibilité (ng.L⁻¹).

Quelle que soit la matrice, la prise d'essai est constituée de 1mL d'échantillon (1 mL d'eau acidifiée ou 1 mL de solution de reprise de minéralisation), dilué avec une solution de 19 ml de HNO₃ (0,37N) bi-distillé à laquelle on a ajouté 0,1 g de la solution d'In-Re pour corriger la variation de sensibilité de l'appareil et les effets de matrice. Après analyse, la concentration de chaque élément

est donnée en nombre de coups par seconde (cps). Après le traitement des données prenant en compte les courbes de calibration et les facteurs de dilution appliqués (FD=20 ; 4000 et 2000 respectivement pour les eaux, les sols ou sédiments et les cacaos), on obtient une concentration en $\mu\text{g.L}^{-1}$. Pour les matrices solides, le résultat est exprimé en mg.kg^{-1} de masse sèche. Pour le contrôle de la qualité (Tableau 4), on a employé la solution standard de référence EPOND.

Parmi tous les ETM, notre étude se focalisera par la suite sur les 13 éléments principaux (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Ba et Pb) liés aux activités pétrolières et pour certains, contrôlés par la réglementation environnementale équatorienne.

Analyse du mercure

Les échantillons d'eau acidifiés destinés pour l'analyse du Hg total ont été analysés en utilisant un spectromètre de fluorescence atomique à vapeur froide (*Atomic Fluorescence Spectrometer, Brooks Rand, Model III*). Avec cette méthode toutes les espèces chimiques du mercure sont réduites en mercure élémentaire volatil (Hg°).

Il faut conditionner les échantillons en ajoutant BrCl (0,5% du volume d'échantillon) la veille, ce processus libère le mercure de ses composés organiques. Avant analyse 0,25% d'Hydroxylamine est ajouté pour neutraliser l'excès du BrCl , puis l'échantillon (10 ml) et SnCl_2 (5 gouttes) sont mis dans un barboteur en Téflon FEP sous un courant d'Argon qui entraîne le Hg et le concentre par amalgamation sur un piège de sable doré. Une résistance Ni-Cr chauffe (550°C) le piège pour libérer le Hg qui est ensuite analysé par SFA. Le détecteur SFA rapporte les spectrogrammes (pics) qui après intégration via les droites d'étalonnage ont permis d'obtenir la quantité (ng) de Hg dans le volume d'échantillon exprimée en concentration (ng.L^{-1}). Pour la détermination de la justesse et précision (Table 4), deux solutions standard NIST 3133 (*National Institute of Standard and Technology*) et ORMS-5 (*Elevated mercury in river water- Conseil National de la Recherche du CANADA*) ont été utilisées.

Pour les échantillons de sédiments, le mercure total a été déterminé par l'Analyser Automatique de Mercure (AMA-254). Cette méthode est basée sur le principe de l'absorption atomique, permettant la détermination de mercure à faibles concentrations (ng) et aucun prétraitement de l'échantillon n'est nécessaire. On ajoute une quantité spécifique d'échantillon (de 20 à 100 mg en fonction de la concentration suspectée) dans une nacelle, qui est introduite automatiquement dans un four de combustion pour sécher l'échantillon et le décomposer sous oxygène (850°C). Un four catalytique (700°C) oxyde les molécules, retient les oxydes d'azote, halogènes et le soufre. Le mercure est piégé sur un piège d'or qui sur échauffement libère les vapeurs d'Hg vers les cellules de mesure où les atomes absorbent la radiation émise par la lampe du système photométrique. Le logiciel rapporte directement la quantité de Hg en ng et la concentration en ng.g^{-1} en tenant compte de la quantité initiale de l'échantillon.

Analyse des HAPs

Les échantillons des sédiments ont été envoyés au Laboratoire Environnement et Paléoenvironnement Océaniques et Continentaux (EPOC)- Université Bordeaux 1 pour l'analyse des HAPs en utilisant Chromatographie gazeuse-spectroscopie de masse (CG-SM). Le protocole d'analyse est décrit dans le travail du Master sur la campagne 2012 (Nguyen, 2014). Dans le présent rapport, nous ne présenterons que les résultats en vue de les discuter et de les intégrer à nos analyses globales.

Analyse granulométrique des échantillons de sol et sédiments au granulomètre laser

L'analyse granulométrique des sols et sédiments a été réalisée en utilisant le Granulomètre Laser *Partica Horiba LA-950V2* (Laboratoire EcoLab). Environ 2 grammes d'échantillon (<2 mm) sont mélangés avec une solution de Hexametaphosphate de sodium (100g.L^{-1}) pour obtenir une pâte homogène. L'analyse se fait sous agitation et sonication. Après remplissage d'eau déminéralisée, on ajoute l'échantillon dans une cuvette. Cet échantillon est soumis aux ultrasons (2 minutes, temps optimal permettant de désagréger les particules qui auraient pu se former au cours du prélèvement

ou du transport). Après traitement des données, on calcule le pourcentage de particules inférieures à 63µm pour chaque échantillon, cette fraction comprenant les limons et les argiles nous permettra de réaliser les calculs de facteurs d'enrichissement.

Fiabilité des analyses chimiques

Les concentrations déterminées sur les blancs d'analyse et les matériaux de référence ont permis de calculer la limite de détection (LD), limite de quantification (LQ), la justesse, la précision et le pourcentage de recouvrement à partir des formules suivantes:

$$\text{Justesse} = \frac{\text{Concentration moyenne des blancs d'analyse} - \text{Concentration certifiée}}{\text{Concentration certifiée}}$$

$$\text{Précision}(\%) = \frac{\text{Ecart type des blancs d'analyse}}{\text{Moyenne des blancs d'analyse}} \times 100$$

$$\text{Recouvrement} = \frac{\text{Concentration obtenue par analyse}}{\text{Concentration certifiée}} \times 100$$

$$\text{Limite de détection} = 3 \text{ écart type}$$

$$\text{Limite de quantification} = 10 \text{ écart type}$$

L'utilisation de ces paramètres permet d'assurer la fiabilité des analyses reportées.

Dans les échantillons d'eau (Tableau 4), nous avons obtenu d'excellents pourcentages de recouvrement, de 89% pour le sodium à 108 % pour le calcium. Une justesse et précision inférieures à 11%. Presque tous les éléments analysés dans les échantillons des végétaux présentent un pourcentage de recouvrement supérieur à 80% (Tableau 5). Sur les éléments Ca, Mo, Cd, Pb on a corrigé les concentrations dans les échantillons par rapport au matériel standard de référence car le pourcentage de recouvrement est inférieur à 80% à partir de l'équation suivante:

$$\text{Concentration corrigé} = \frac{\text{Concentration analysé}}{\% \text{ de recouvrement}} \times 100$$

Dans les échantillons de sédiments et sols (Tableau 3) on a obtenu des valeurs de recouvrement entre 55% (Ca) et 101% (Hg). Pour les éléments avec un rendement inférieur au 80% on a fait la correction de la concentration dans les échantillons par rapport aux recouvrements de matériel de référence (géostandard) en utilisant la même équation.

Les valeurs de rendement, précision et justesse dans les sédiments et sols sont similaires à celles trouvées par Fernandez (2013) sur les échantillons de la campagne 2012.

Tableau 3 Paramètres de validation des analyses dans les échantillons de sédiments et sols

Méthode	Élément	Unités	LD	LQ	Justesse	Précision	Standard	Recouvrement
AAS ¹	Hg Tot	ng	0,03	0,35	1%	2%	MESS-3	101%
ICP-OES ²	Ca	mg.L ⁻¹	0,1	0,2	-45%	39%	LKSD-3 SRM2909a	55% 60%
	K	mg.L ⁻¹	0,03	0,09	-21%	11%	LKSD-3 SRM2709a	79% 78%
	Mg	mg.L ⁻¹	0,01	0,04	-94%	47%	LKSD-3 SRM2709a	non certifié 63%
	Na	mg.L ⁻¹	0,04	0,13	-7%	8%	LKSD-3 SRM2709a	93% 86%
	V	µg.L ⁻¹	0,01	0,04	-13%	10%	LKSD-3 SRM2709a	87% 84%
ICP-MS ³	Cr	µg.L ⁻¹	0,03	0,10	-27%	9%	LKSD-3 SRM2709a	73% 69%
	Mn	µg.L ⁻¹	0,1	0,2	-9%	12%	LKSD-3 SRM2709a	91% 86%
	Fe	µg.L ⁻¹	0,8	2,8	-25%	11%	LKSD-3 SRM2709a	75% 73%
	Co	µg.L ⁻¹	0,03	0,11	-15%	8%	LKSD-3 SRM2709a	85% 76%
	Ni	µg.L ⁻¹	0,07	0,22	-1%	9%	LKSD-3 SRM2709a	99% 79%
	Cu	µg.L ⁻¹	0,2	0,8	-18%	12%	LKSD-3 SRM2709a	82% 73%
	Zn	µg.L ⁻¹	0,2	0,7	-14%	8%	LKSD-3 SRM2709a	86% 84%
	As	µg.L ⁻¹	0,0	0,1	-17%	9%	LKSD-3 SRM2709a	83% 84%
	Mo	µg.L ⁻¹	0,01	0,03	--	12%	LKSD-3 SRM2709a	non certifié non certifié
	Cd	µg.L ⁻¹	0,003	0,011	-24%	10%	LKSD-3 SRM2709a	76% 77%
	Ba	µg.L ⁻¹	0,01	0,04	-40%	21%	LKSD-3 SRM2709a	60% 83%
	Pb	µg.L ⁻¹	0,02	0,08	-9%	10%	LKSD-3 SRM2709a	91% 79%
	CG-MS ⁴	Naph	ng.g ⁻¹	0,03	0,10	La répétabilité analytique et le rendement de quantification est de l'ordre de 100% ± 3%. Les rendements de quantification obtenus sur sable de Fontainebleau varient de 90 à 100% avec une variabilité de 5-10%.		
Acy		ng.g ⁻¹	0,03	0,10				
Ace		ng.g ⁻¹	0,03	0,10				
Fle		ng.g ⁻¹	0,03	0,10				
Phe		ng.g ⁻¹	0,03	0,10				
Ant		ng.g ⁻¹	0,03	0,10				
Fla		ng.g ⁻¹	0,03	0,10				
Pyr		ng.g ⁻¹	0,03	0,10				
BaA		ng.g ⁻¹	0,03	0,10				
Chry+Tphe		ng.g ⁻¹	0,03	0,10				
BbF+BjF+BkF		ng.g ⁻¹	0,10	0,30				
BaP		ng.g ⁻¹	0,10	0,30				
IDN		ng.g ⁻¹	0,10	0,30				
DbahA+DbacA	ng.g ⁻¹	0,10	0,30					
BghiP	ng.g ⁻¹	0,10	0,3					

1.- Absorption Atomique

2.- Spectrométrie d'Émission Optique Couplé à Plasma Inductif

3.- Spectrométrie de Masse Couplé à Plasma Inductif

4.- Chromatographie Gazeuse-Spectroscopie de Masse

Tableau 4 Paramètres de validation des analyses dans les échantillons d'eau

Méthode	Élément	Unités	LD	LQ	Standard	Justesse	Précision	Recouvrement
CV-AFS ¹	HgDT	ng	0,007	0,022	NIST 3131	-4%	5%	96%
					ORMS-5	-2%	5%	98%
CI ²	F ⁻	mg.L ⁻¹	0,03	0,1	ION-915	< LQ	< LQ	non certifié
	Cl ⁻	mg.L ⁻¹	0,06	0,20		-3%	0%	97%
	(SO ₄) ²⁻	mg.L ⁻¹	0,009	0,030		2%	1%	102%
	(NO ₃) ⁻	mg.L ⁻¹	0,01	0,03		6%	2%	106%
ICP-OES ³	Ca	mg.L ⁻¹	0,01	0,02	ION-915	8%	4%	108%
	K	mg.L ⁻¹	0,02	0,07		1%	6%	101%
	Mg	mg.L ⁻¹	0,004	0,01		-6%	5%	94%
	Na	mg.L ⁻¹	0,08	0,26		-11%	18%	89%
	Si	mg.L ⁻¹	0,002	0,01		5%	4%	105%
ICP-MS ⁴	V	µg.L ⁻¹	0,002	0,006	EPOND	-1%	0%	99%
	Cr	µg.L ⁻¹	0,011	0,035		-7%	0%	93%
	Mn	µg.L ⁻¹	0,004	0,014		-3%	0%	97%
	Fe	µg.L ⁻¹	0,101	0,337		-3%	0%	97%
	Co	µg.L ⁻¹	0,002	0,007		-8%	0%	92%
	Ni	µg.L ⁻¹	0,009	0,031		0%	0%	100%
	Cu	µg.L ⁻¹	0,020	0,068		-7%	0%	93%
	Zn	µg.L ⁻¹	0,020	0,068		-2%	0%	98%
	As	µg.L ⁻¹	0,007	0,025		-7%	0%	93%
	Mo	µg.L ⁻¹	0,006	0,021		-1%	0%	99%
	Cd	µg.L ⁻¹	0,002	0,006		-1%	0%	99%
	Ba	µg.L ⁻¹	0,002	0,008		1%	0%	101%
	Pb	µg.L ⁻¹	0,001	0,004		-10%	0%	90%

- 1.- Spectrométrie de Fluorescence Atomique à Vapeur Froide
 2.- Chromatographie Ionique
 3.- Spectrométrie d'Émission Optique Couplé à Plasma Inductif
 4.- Spectrométrie de Masse Couplé à Plasma Inductif

Tableau 5 Paramètres de validation des analyses dans les échantillons de végétaux

Méthode	Élément	Unités	LD	LQ	Recouvrement
ICP-OES ¹	Ca	mg.L ⁻¹	0,01	0,02	93%
	K	mg.L ⁻¹	0,02	0,07	93%
	Mg	mg.L ⁻¹	0,004	0,012	92%
	Na	mg.L ⁻¹	0,08	0,26	<LQ
ICP-MS ²	V	µg.L ⁻¹	0,002	0,006	89%
	Cr	µg.L ⁻¹	0,01	0,04	non certifié
	Mn	µg.L ⁻¹	0,002	0,007	92%
	Fe	µg.L ⁻¹	0,1	0,3	86%
	Co	µg.L ⁻¹	0,002	0,007	non certifié
	Ni	µg.L ⁻¹	0,009	0,031	104%
	Cu	µg.L ⁻¹	0,02	0,07	84%
	Zn	µg.L ⁻¹	0,02	0,07	90%
	Mo	µg.L ⁻¹	0,006	0,021	51%
	Cd	µg.L ⁻¹	0,0003	0,0010	60%
	Ba	µg.L ⁻¹	0,002	0,008	86%
Pb	µg.L ⁻¹	0,001	0,004	52%	

- 1.- Spectrométrie d'Émission Optique Couplé à Plasma Inductif
 2.- Spectrométrie de Masse Couplé à Plasma Inductif

Résultats et Discussion

Dans les graphiques ainsi que dans les tableaux, les résultats sont présentés en fonction du bassin versant considéré. Les données sont organisées dans le sens du flux de chaque rivière, de l'amont des zones pétrolières (matérialisant le fond géochimique) en aval.

Analyses des eaux

Tous les paramètres physico-chimiques sauf le pH (Tableau 6) se situent dans les limites déterminées par la norme Equatorienne. **La température** montre des valeurs comprises entre 18 et 28°C; des valeurs entre 20 et 32°C sont considérées comme typiques de la zone amazonienne équatorienne (Hetler et al, 1996). **La conductivité** est importante car elle va nous donner une idée de la concentration des ions présents dans les eaux; cette propriété montre des valeurs entre 31µS.cm⁻¹ (M13-11) et 280 µS.cm⁻¹ (M13-06) dans la Bassin du Rio Aguarico, et entre 11 µS.cm⁻¹ (M13-13) et 110 µS.cm⁻¹ (M13-23) dans les eaux du bassin du Rio Napo. Tandis que dans la Cuenca du Rio Esmeraldas, les valeurs vont de 690 µS.cm⁻¹ (M13-21) à 958 µS.cm⁻¹(M13-23). Cette dernière valeur est celle relevée à la sortie des eaux de la Raffinerie Esmeraldas vers la rivière Teaone. **Le pH** donne une idée de la qualité de l'eau, représente l'acidité et influence l'état d'oxydation et de solubilité des ions ; des changements de pH influencent sur la sorption des cations par des substances organiques (García Gil et Camacho, 2001 ; Furch, 1997; Schlesinger, 2000). Les valeurs de pH vont de 4,87 à 8,26. Certains sites qui montrent des valeurs inférieures à 6 (seuil inférieur de la régulation équatorienne) se trouvent dans la région amazonienne. Toutes les valeurs du pH de la Rivière Teaone se trouvent dans la gamme donnée par la norme et sont basiques (7,8 à 8,26) donc supérieures aux valeurs dans la région amazonienne.

Table 6. Paramètres physico-chimiques "in situ", mercure total dissous, anions et cations dans les eaux

CODE	T °C	Cond. µS.cm ⁻¹	pH <i>in situ</i>	O ₂ Dissous mg.L ⁻¹ %sat	ORP mV	HgD T ng.L ⁻¹	F ⁻ mg.L ⁻¹	Cl ⁻ mg.L ⁻¹	(SO ₄) ²⁻ mg.L ⁻¹	(NO ₃) ⁻ mg.L ⁻¹	Ca mg.L ⁻¹	K mg.L ⁻¹	Mg mg.L ⁻¹	Na mg.L ⁻¹	Si mg.L ⁻¹	Cl/Na	
M13-12	17,88	81,00	7,60	ND	ND	41,20	0,65	< LQ	0,48	2,95	0,08	11,7	1,37	1,0	2	5,1	0,30
M13-09	25,94	176,00	5,89	9,50	100	38,00	0,47	< LQ	0,86	0,36	0,48	12,5	2,85	5,4	7	34,6	0,12
M13-10	26,76	62,00	6,56	ND	ND	28,70	ND	< LQ	2,12	0,07	< LQ	5,8	0,81	1,7	3	5,7	0,85
M13-05	18,53	90,00	7,56	ND	ND	61,90	1,20	< LQ	0,52	2,29	0,22	13,3	2,29	1,1	2	3,9	0,33
M13-02	26,61	66,00	5,79	ND	100	58,30	0,09	< LQ	4,13	0,70	8,32	5,7	0,81	3,7	4	9,9	1,03
M13-04	18,53	90,00	7,56	ND	100	61,90	0,29	< LQ	317,56	0,08	7,06	52,7	8,19	38,7		32,0	2,42
M13-03	25,27	141,00	5,56	ND	100	60,00	0,65	< LQ	23,58	0,22	0,38	12,2	0,43	6,0	4	9,7	5,58
M13-01	26,53	245,00	6,38	ND	100	77,70	2,27	< LQ	4,61	2,84	6,28	21,8	2,10	8,6	10	32,8	0,45
M13-08	26,88	117,00	5,50	ND	ND	15,80	0,25	< LQ	1,20	0,57	0,59	9,9	0,76	4,3	6	17,2	0,22
M13-06	25,21	280,00	6,92	ND	ND	42,50	0,81	< LQ	40,66	0,23	0,57	14,6	2,09	6,3	23	14,3	1,76
M13-07	25,97	120,00	5,77	ND	ND	55,90	0,10	< LQ	2,67	2,50	9,16	11,4	2,99	2,3	5	13,2	0,55
M13-11	24,63	31,00	6,00	7,35	90	47,70	0,45	< LQ	0,89	0,26	0,28	2,1	0,60	0,9	1	6,0	0,60
M12-05	24,10	57,91	6,11	ND	ND	119,00	0,65	< LQ	0,47	1,67	0,21	6,6	0,98	1,2	1	5,4	0,32
M12-01	20,60	106,59	6,00	ND	ND	172,00	0,66	< LQ	1,97	3,33	3,73	7,9	1,04	1,1	2	6,0	1,02
M13-19	23,67	75,00	7,25	8,30	93	49,60	ND	< LQ	0,80	2,41	0,47	7,7	1,85	1,2	3	8,4	0,25
M13-20	21,70	110,00	7,62	8,70	100	48,70	ND	< LQ	3,47	7,55	0,42	11,7	1,28	2,3	4	8,3	0,98
M13-17	24,33	30,00	4,87	6,30	81	55,00	ND	< LQ	< LQ	0,24	0,04	2,6	0,45	0,6	2	9,1	< LQ
M13-18	24,44	53,00	5,63	6,30	77	57,50	ND	< LQ	0,29	0,19	0,18	5,6	0,53	1,0	3	12,1	0,10
M13-18 F	23,37	64,00	7,10	ND	ND	42,00	ND	< LQ	0,25	0,26	0,14	6,2	0,62	1,0	3	12,2	0,09
M13-16	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	< LQ	0,16	0,73	2,3	0,92	0,6	2	8,1	< LQ
M13-15	25,64	29,00	5,75	7,30	92	27,00	ND	< LQ	3,67	0,19	0,96	2,2	0,91	0,6	2	8,0	2,25
M13-14	24,83	28,00	5,59	8,10	90	21,90	ND	< LQ	< LQ	0,13	0,50	1,8	0,83	0,6	2	8,2	< LQ
M13-13	25,94	11,00	6,02	9,00	110	-40,00	ND	< LQ	< LQ	0,35	0,50	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,0	< LQ
M12-04	24,80	68,42	5,83	ND	ND	103,00	1,29	< LQ	0,97	2,58	< LQ	6,8	1,19	1,5	2	6,9	0,42
M13-21	26,05	690,00	8,26	7,50	92	121,00	1,05	< LQ	15,24	111,52	0,06	65,7	9,29	16,6	37	22,0	0,41
M13-23	27,42	958,00	8,00	7,70	ND	64,00	1,04	< LQ	28,97	187,75	0,79	82,3	11,00	21,2	68	22,8	0,42
M13-22	26,72	700,00	7,80	7,30	90	91,00	0,54	< LQ	22,33	119,33	2,12	54,2	8,08	15,6	49	19,8	0,46
TULAS ¹	CN+ ³ CNR	6 a 9	6 (min)	80 (min)	NR	1000	1,5	250	400	10	NR	NR	NR	200	NR	NR	NR
TULAS ²	CN+ ³ CNR	6 a 9	NR	NR	NR	1000	< 1,4	250	250	10	NR	NR	NR	200	NR	NR	NR
TULAS ³	32 (max)NR	6,5 a 9	5 (min)	60 (min)	NR	200	NR	0,01	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
TULAS ⁴	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	0,004	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
TULAS ⁵	NR	700	6 a 9	NR	NR	NR	1000	1	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	0,142	NR

1.- Limites maximales admissibles pour l'eau potable et l'usage domestique ne nécessitant qu'un traitement conventionnel (Gobierno del Ecuador, 2003)

2.- Limites maximales admissibles pour l'eau à consommation et l'usage domestique ne nécessitant que desinfection (Gobierno del Ecuador, 2003)

3.- Critères de qualité admissibles pour la préservation de la flore et de la faune dans l'eau douce et tiède (Gobierno del Ecuador, 2003)

4.- Limites maximales admissibles supplémentaires pour l'interprétation de la qualité de l'eau (Gobierno del Ecuador, 2003)

5.- Critères de qualité pour l'eau à usage agricole et d'irrigation (Gobierno del Ecuador, 2003)

ND= Non déterminé; NR= Non rapporté; < LQ= Dessous la limite de quantification; CN=Conditions Naturelles

La concentration d'oxygène dissous n'a pas pu être mesurée sur tous les sites, mais le **potentiel d'oxydo-réduction** peut nous donner une idée sur les niveaux d'oxygène car des valeurs inférieures à +600 mV peuvent être considérées comme anoxiques (Schlesinger, 2000). Les valeurs obtenues sur les zones d'étude se trouvent entre - 40mV (M13-13) et 172 mV (M13-01) et peuvent donc être considérées comme des environnements pauvres en oxygène.

L'eau de formation concentre des niveaux de salinité qui peuvent varier de 30 000 mg.L⁻¹ à 100 000 mg.L⁻¹ (Bravo, 2007). De ce fait, des fortes concentrations en cations et anions peuvent montrer la influence des polluants. Parmi les anions analysés, les valeurs de **Chlorure** vont de 0,25 à 40,66 mg.L⁻¹, avec une exception pour le point M13-04 (317,6 mg.L⁻¹) qui est l'unique valeur qui dépasse le seuil du décret 3516 (TULAS). Les **Sulfates** présentent des gammes différentes entre les eaux de l'Amazonie et celles de la Côte Pacifique : en Amazonie, les valeurs oscillent entre 0,07 (M13-10) et 7,55 mg.L⁻¹ (M13-20), tandis que sur le bassin du Rio Esmeraldas, elles sont comprises entre 111,52 (M13-21) et 187,75 mg.L⁻¹ (M13-23). Les concentrations des **nitrate**s vont de 0,04 mg.L⁻¹ (M13-17) à 9,16 mg.L⁻¹ (M13-07). Sur les cations majeurs analysés, seul le **Sodium** est soumis à la norme équatorienne. Dans les bassins amazoniens, les valeurs sont comprises entre 1 et 23,5 mg.L⁻¹ avec une valeur supérieure de 131 mg.L⁻¹ (M13-04) ; sur le Bassin du Rio Esmeraldas, les valeurs de Na vont de 37 à 68 mg.L⁻¹. Pour les éléments Ca, K et Mg, M13-04 montre les valeurs plus élevées des sites de l'Amazonie. Dans la zone d'Esmeraldas, M13-23, à la sortie de la raffinerie vers la Rivière Teaone a les valeurs les plus hautes: 82,3 mg.L⁻¹ pour le Ca, 187,75 mg.L⁻¹ pour le K et 21,2 mg.L⁻¹ pour le Mg. Les graphiques pour les chlorures et le sodium sont présentés sur la Figure 3.

Le Hg total a été analysé sur les bassins du Rio Aguarico et du Rio Esmeraldas. Les échantillons du Bassin Rio Napo n'ont pas été analysés du fait de la présence de matériel en suspension au moment de l'analyse. Tous les échantillons ont des valeurs inférieures au LMP dans TULAS, dans une gamme de 0,09 à 2,27 ng.L⁻¹. Les données sont réparties et classées en fonction de leur origine et de leur consommation ou non (bassin, rivière, estuaire, pluie, puits, source ; Graphique c de la Fig. 3). La plus haute concentration (2,27 ng.L⁻¹) est retrouvée pour M13-01.

Parmi les éléments reportés dans le Tableau 7, à l'exception du Fer et Manganèse, tous les autres éléments sont dans les limites permises de la régulation équatorienne. Le vanadium et le baryum sont considérés comme des éléments indicateurs des activités pétrolières, mais ils ne dépassent pas les normes dans nos analyses. Le Mn montre une valeur minimale (0,88 µg.L⁻¹) dans l'eau filtrée (M13-18F) et une valeur maximale (2290,876 µg.L⁻¹) dans l'eau de pluie (M13-04). Le Fer montre des valeurs qui vont de 6,6 µg.L⁻¹ (M13-21) jusqu'à 3611 µg.L⁻¹ (M13-10), les valeurs les plus hautes de Fer appartiennent aux eaux des estuaires, et à l'échantillon M13-17 qui correspond à une eau de source.

De plus, l'arsenic a des valeurs supérieures à la LD seulement dans les échantillons des eaux de rivières et des estuaires avec une valeur minimale (0,33 µg.L⁻¹) en M12-05 et la valeur maximale (3,62 µg.L⁻¹) sur M13-23 qui correspond à la sortie de la Raffinerie Esmeraldas. La figure 4 présente les graphiques des concentrations en vanadium, manganèse et baryum en fonction de l'origine des échantillons et de leur éventuelle consommation (rivière, estuaire, puits, pluie et source).

Les concentrations en anions et cations majeures de l'échantillon M13-04 indiquent que l'eau de pluie collectée a été traitée (par addition probable d'hypochlorite de sodium : « eau de javel ») ou que le récipient de collecte n'a été pas bien nettoyé (Figure 3 et Tableau 7). Par ailleurs, l'échantillon M13-18F est une eau de source filtrée sur charbon actif : la des concentrations en éléments trace, en comparaison au point M13-18 montre que la filtration sur charbon actif est une bonne alternatif de purification de l'eau (Figure 3 et Tableau 7). Cependant, cette méthode entraîne un relargage du Zn.

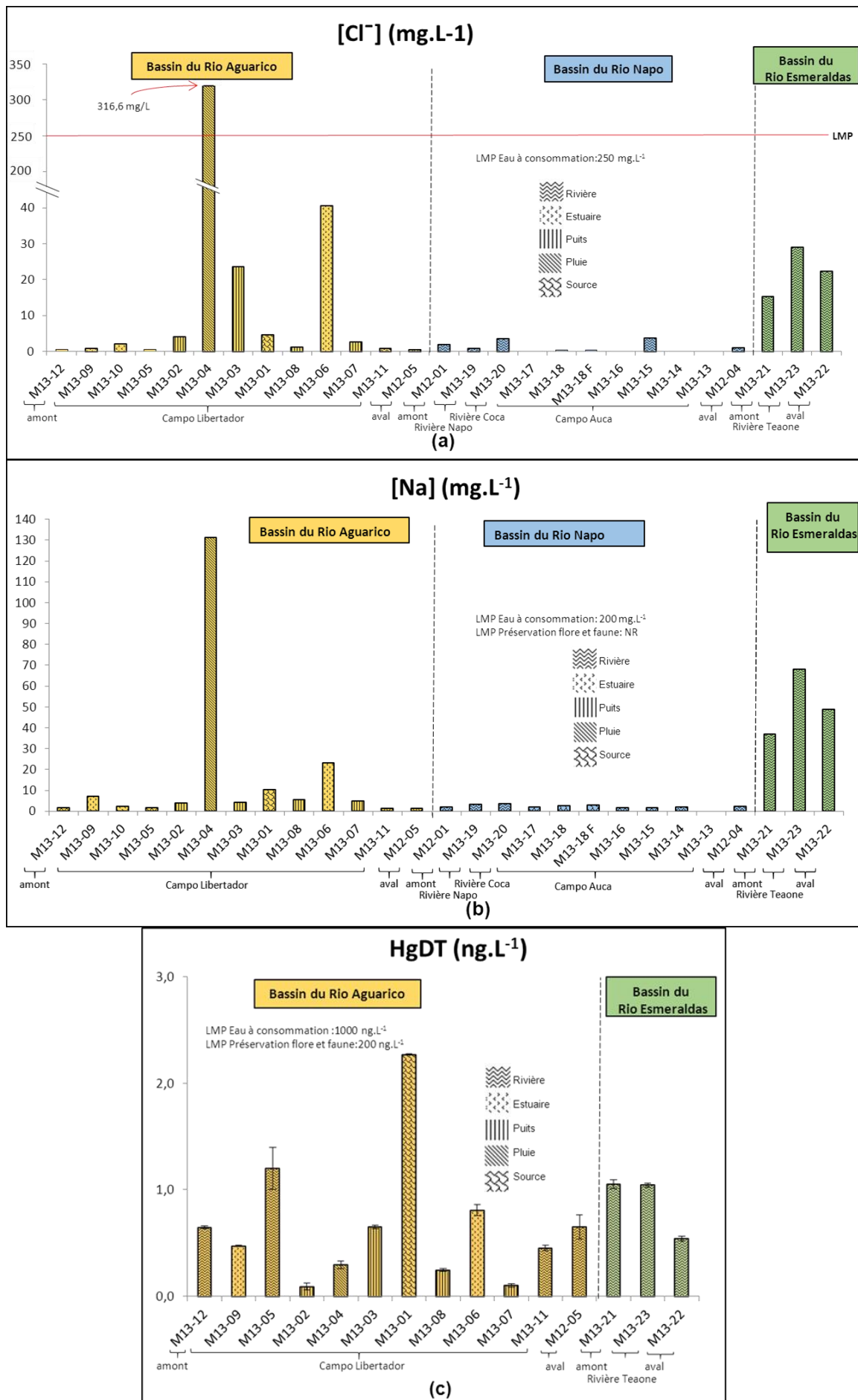


Figure 3. Concentrations en (a) chlorures, (b) Sodium et (c) Mercure Total Dissous dans les eaux.

Tableau 7. Concentrations en fer, arsenic et éléments traces métalliques dans les eaux

CODE	Fe µg.L ⁻¹	V µg.L ⁻¹	Cr µg.L ⁻¹	Mn µg.L ⁻¹	Co µg.L ⁻¹	Ni µg.L ⁻¹	Cu µg.L ⁻¹	Zn µg.L ⁻¹	As µg.L ⁻¹	Mo µg.L ⁻¹	Cd µg.L ⁻¹	Ba µg.L ⁻¹	Pb µg.L ⁻¹
M13-12	47,303	1,129	< LQ	15,931	0,445	< LQ	< LQ	< LQ	0,593	1,099	< LQ	17,963	0,159
M13-09	2408,662	3,811	< LQ	158,763	1,027	< LQ	< LQ	1,508	1,393	0,412	0,151	41,049	0,308
M13-10	3611,985	2,239	< LQ	284,638	1,211	< LQ	< LQ	1,940	0,742	< LQ	< LQ	60,813	0,407
M13-05	33,790	2,064	< LQ	11,791	0,134	< LQ	< LQ	3,096	0,564	1,098	< LQ	24,561	0,038
M13-02	12,085	0,142	< LQ	8,627	0,090	< LQ	3,339	5,206	< LQ	< LQ	< LQ	8,523	0,311
M13-04	16,377	0,060	< LQ	2290,876	1,631	< LQ	< LQ	22,573	< LQ	0,696	< LQ	235,057	0,058
M13-03	163,988	0,163	< LQ	256,061	0,312	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	40,045	0,727
M13-01	10,331	3,380	< LQ	37,309	< LQ	< LQ	< LQ	2,196	< LQ	< LQ	< LQ	22,444	< LQ
M13-08	16,765	0,889	< LQ	9,429	0,711	< LQ	< LQ	3,488	< LQ	< LQ	< LQ	10,839	0,434
M13-06	2044,227	0,750	< LQ	205,130	0,427	< LQ	< LQ	2,053	< LQ	< LQ	< LQ	67,009	0,073
M13-07	9,922	1,992	< LQ	3,039	0,757	< LQ	8,381	26,458	< LQ	0,372	0,161	33,467	0,996
M13-11	60,323	0,334	< LQ	15,528	0,452	< LQ	< LQ	1,411	< LQ	< LQ	< LQ	19,516	0,161
M12-05	42,700	1,013	0,060	4,118	0,041	0,168	1,335	1,227	0,334	0,609	0,009	21,240	0,018
M12-01	47,310	0,616	< LQ	8,374	0,048	0,323	1,050	2,112	0,364	0,562	0,015	19,210	0,054
M13-19	44,980	1,516	< LQ	8,051	0,226	< LQ	< LQ	< LQ	0,515	0,695	< LQ	21,201	0,326
M13-20	56,577	1,781	< LQ	7,455	0,269	< LQ	< LQ	< LQ	0,872	0,774	< LQ	20,855	0,268
M13-17	1386,256	4,840	< LQ	13,311	0,603	1,216	< LQ	3,249	< LQ	< LQ	< LQ	73,648	0,909
M13-18	176,072	1,124	< LQ	5,421	0,419	0,800	3,288	3,985	< LQ	< LQ	< LQ	68,434	0,877
M13-18 F	38,489	1,205	< LQ	0,881	0,254	< LQ	1,639	642,160	0,472	< LQ	< LQ	54,022	0,379
M13-16	703,687	1,650	< LQ	29,585	0,570	< LQ	< LQ	1,588	< LQ	< LQ	< LQ	48,409	0,525
M13-15	43,946	0,337	< LQ	16,260	0,391	< LQ	< LQ	2,231	< LQ	< LQ	< LQ	38,958	0,120
M13-14	412,364	0,540	< LQ	11,842	0,459	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	37,276	0,185
M13-13	< LQ	< LQ	< LQ	3,743	0,345	< LQ	< LQ	2559,497	< LQ	< LQ	< LQ	11,126	0,462
M12-04	34,980	1,554	0,041	1,442	0,025	0,137	1,882	0,532	0,448	0,483	0,006	14,640	0,026
M13-21	6,596	4,053	< LQ	4,137	0,261	1,097	< LQ	< LQ	2,868	3,211	< LQ	116,797	0,194
M13-23	110,285	7,214	< LQ	19,926	0,316	1,371	< LQ	1,584	3,625	5,583	< LQ	114,588	0,341
M13-22	18,861	5,953	< LQ	24,182	0,179	0,895	< LQ	1,818	3,280	3,076	< LQ	76,305	0,197
TULAS ¹	1000	NR	50	100	NR	NR	1000	5000	50	NR	10	1000	50
TULAS ²	300	NR	50	100	200	25	1000	5000	50	NR	1	1000	50
TULAS ³	300	NR	50	100	200	25	20	180	50	NR	1	1000	NR
TULAS ⁴	NR	100	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
TULAS ⁵	5000	100	100	200	50	200	2000	2000	100	10	10	1000	50

1.- Limites maximales admissibles pour l'eau potable et l'usage domestique ne nécessitant qu'un traitement conventionnel (Gobierno del Ecuador, 2003)

2.- Limites maximales admissibles pour l'eau à consommation et l'usage domestique ne nécessitant que desinfection (Gobierno del Ecuador, 2003)

3.- Critères de qualité admissibles pour la préservation de la flore et de la faune dans l'eau douce et tiède (Gobierno del Ecuador, 2003)

4.- Limites maximales admissibles supplémentaires pour l'interprétation de la qualité de l'eau (Gobierno del Ecuador, 2003)

5.- Critères de qualité pour l'eau à usage agricole et d'irrigation (Gobierno del Ecuador, 2003)

ND= Non déterminé; NR= Non rapporté; < LQ= Dessous la limite de quantification

Analyses des sédiments

Concentrations en ETM, majeurs et arsenic dans les sédiments

Les résultats des concentrations en ETM, arsenic et cations majeurs sont reportés dans le Tableau 8. Dans ce Tableau 8 figurent également les valeurs données par la norme équatorienne-TULAS comme critères de qualité des sédiments, en raison de l'absence de norme spécifique pour les sédiments. Burton (2002) propose une compilation des différentes valeurs utilisées comme seuils des niveaux de qualité des sédiments, qui ici sont utilisées comme valeurs du "Niveau d'effet minimal" (TEL) et "Niveau d'effet probable" (PEL) du "CCME-Canadian Freshwater Sediment Guidelines" pour comparer les niveaux de concentration dans les sédiments.

Le vanadium et le baryum sont utilisés comme indicateurs des activités pétrolières. Le V a une concentration de 243 µg.g⁻¹ dans l'échantillon M13-20, soit une valeur de presque dix fois le seuil donné (25 µg.g⁻¹) par la TULAS. Une situation similaire est observée avec le Ba qui dépasse aussi la limite de la TULAS pour ce même point.

Le Hg total, le Pb, le Cd et le Mo ne dépassent pas les critères de qualité de sols contrairement au Cr, Co, Ni, Cu et Zn. Le Hg, Zn et Pb ont des concentrations inférieures aux TEL et PEL. Cu, et Ni ont concentrations inférieures au "Niveau d'effet probable", Cr est l'unique élément qui remonte le seuil PEL sur le Bassin du Rio Esmeraldas, mais non sur l'Amazonie, avec une valeur de 93,8 µg.g⁻¹ dans le point en amont (M13-21) et 94,5 µg.g⁻¹ dans le point en aval (M13-22).

Les concentrations en As sont inférieures aux critères de TULAS et au TEL, dans presque tous les sites. Une valeur de 5,6 $\mu\text{g.g}^{-1}$ se trouve dans l'échantillon M13-19 sur la Rivière Coca, cette valeur dépasse la limite du TULAS mais non le TEL M13-20 a également une concentration supérieure pour le V, Ba, Ni et Co. Ces résultats sont présentés sur les Figures 5 et 6.

Tableau 8 Concentrations en arsenic, cations majeurs et éléments traces métalliques dans les sédiments.

CODE	HgT ng.g^{-1}	Ca mg.g^{-1}	K mg.g^{-1}	Mg mg.g^{-1}	Na mg.g^{-1}	Fe mg.g^{-1}	V $\mu\text{g.g}^{-1}$	Cr $\mu\text{g.g}^{-1}$	Mn $\mu\text{g.g}^{-1}$	Co $\mu\text{g.g}^{-1}$	Ni $\mu\text{g.g}^{-1}$	Cu $\mu\text{g.g}^{-1}$	Zn $\mu\text{g.g}^{-1}$	As $\mu\text{g.g}^{-1}$	Mo $\mu\text{g.g}^{-1}$	Cd $\mu\text{g.g}^{-1}$	Ba $\mu\text{g.g}^{-1}$	Pb $\mu\text{g.g}^{-1}$
M13-12	6,7	51	19,8	10	28,3	38,5	100,9	52,2	678	13,5	17,7	30	71,0	3,6	1	0,21	893	14,32
M13-09	16,7	41	13,7	5	27,1	42,2	119,5	45,6	590	16,1	19,4	35	82,4	2,3	1	0,28	885	12,46
M13-05	6,2	35	19,1	7	26,7	39,3	109,7	51,5	662	14,3	19,1	29	74,9	4,3	1	0,23	845	12,95
M13-06	19,4	16	11,8	4	17,4	43,5	133,4	60,0	618	18,2	24,0	40	93,2	2,4	1	0,31	794	14,14
M13-11	35,4	16	8,4	3	11,0	43,0	172,7	76,3	801	17,2	31,1	33	138,0	4,9	2	1,63	461	15,35
M12-05	24,1	22	14,3	5	18,0	49,5	157,2	79,3	776	19,1	31,3	47	111,6	4,5	2	0,81	751	17,05
M12-01	27,1	15	14,4	1	18,6	39,4	137,7	66,9	701	12,5	15,0	61	100,5	4,6	1	0,90	478	22,66
M13-19	18,6	19	16,3	3	16,5	40,9	124,3	55,2	751	14,2	17,7	55	90,7	5,6	1	0,45	755	18,03
M13-20	7,9	40	14,5	3	24,7	76,2	243,0	69,9	1167	30,2	32,2	45	117,5	3,6	1	0,28	1076	11,25
M13-15	45,8	5	4,3	1	4,5	37,2	130,9	67,2	712	17,3	21,7	24	94,0	2,3	1	0,40	277	15,51
M13-14	23,3	2	5,4	0	3,4	30,7	111,7	54,9	330	10,9	20,1	15	76,5	2,0	1	0,19	389	13,28
M12-04	17,5	23	15,7	3	21,1	45,8	132,8	47,1	764	16,5	19,9	42	92,8	3,8	1	0,50	1036	13,94
M13-21	26,1	39	5,8	2	23,8	40,6	137,2	93,8	407	15,9	27,5	39	73,4	2,9	1	0,21	494	5,73
M13-22	33,9	23	7,1	1	24,3	46,1	136,5	88,9	594	18,1	27,6	43	94,3	3,4	1	0,23	546	7,42
M13-23	24,4	24	6,7	1	25,7	50,7	177,3	94,5	573	17,7	32,0	32	89,0	2,4	1	0,18	571	5,45
TEL ¹	170	NR	NR	NR	NR	NR	NR	37,3	NR	NR	18	35,7	123	5,9	NR	0,6	NR	35
PEL ²	480	NR	NR	NR	NR	NR	NR	90,0	NR	NR	36	197	315	17	NR	3,53	NR	91,3
TULAS ³	100	NR	NR	NR	NR	NR	25	20,0	NR	10	20	30	60	5	2	0,5	200	25

1.- Threshold Effect Level (Burton, 2002)

2.- Probable Effect Level (Burton, 2002)

3.- Critères de qualité des sols (Gobierno del Ecuador, 2003)

NR= Non rapporté

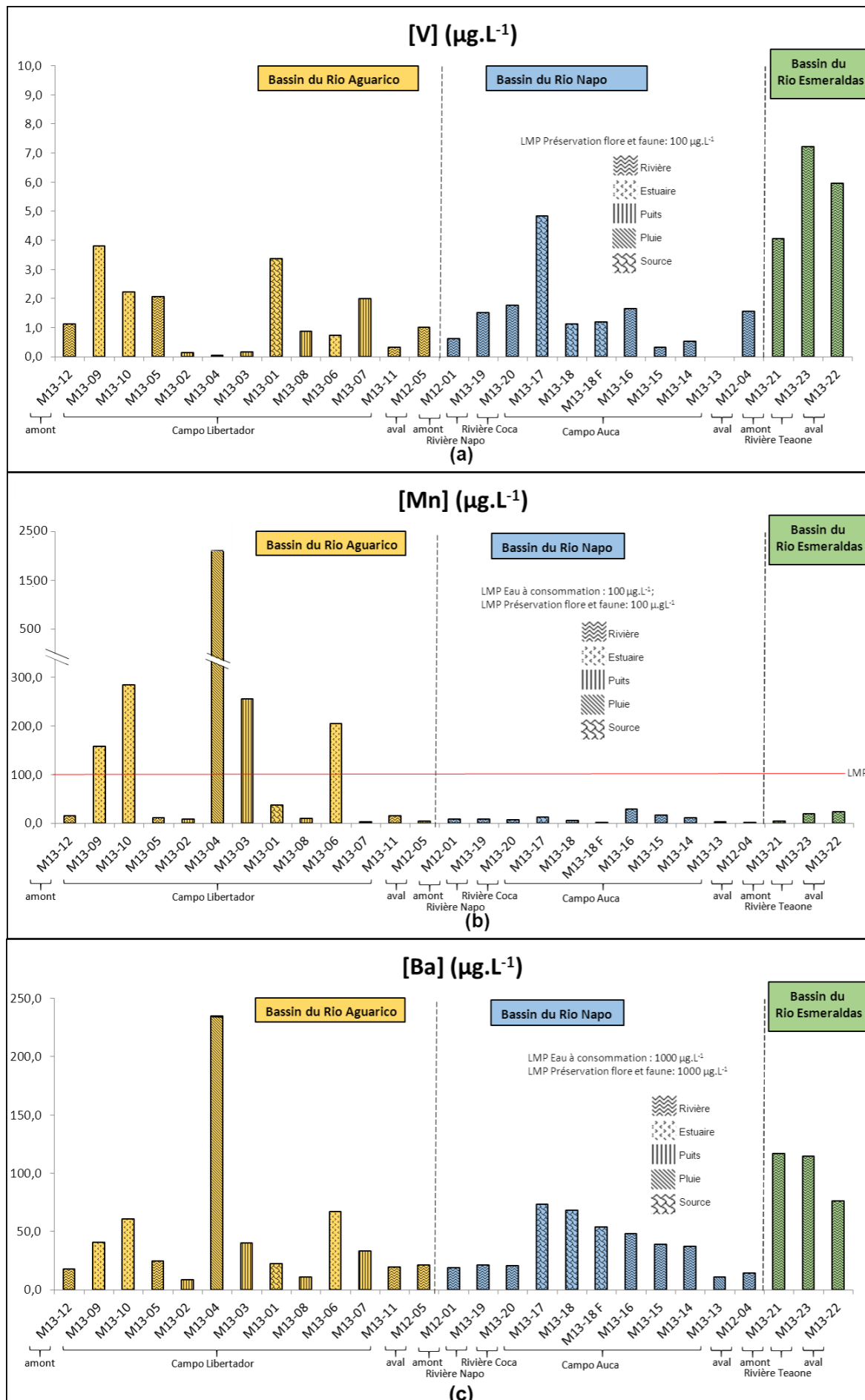


Figura 4. Concentrations en (a) vanadium, (b) manganèse et (c) baryum dans les eaux

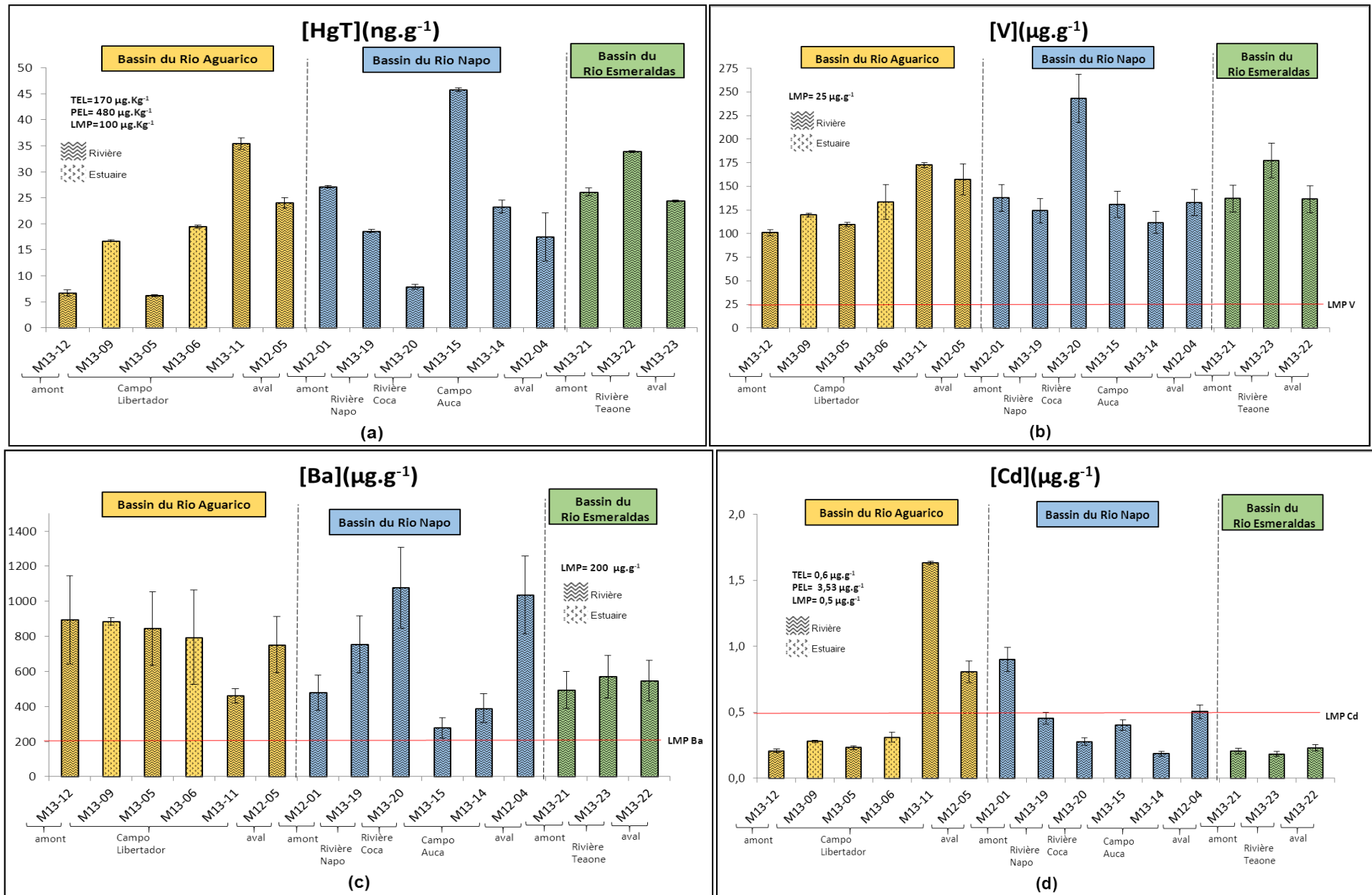


Figure 5. Concentrations en (a) mercure, (b) vanadium, (c) baryum et (d) cadmium dans les sédiments

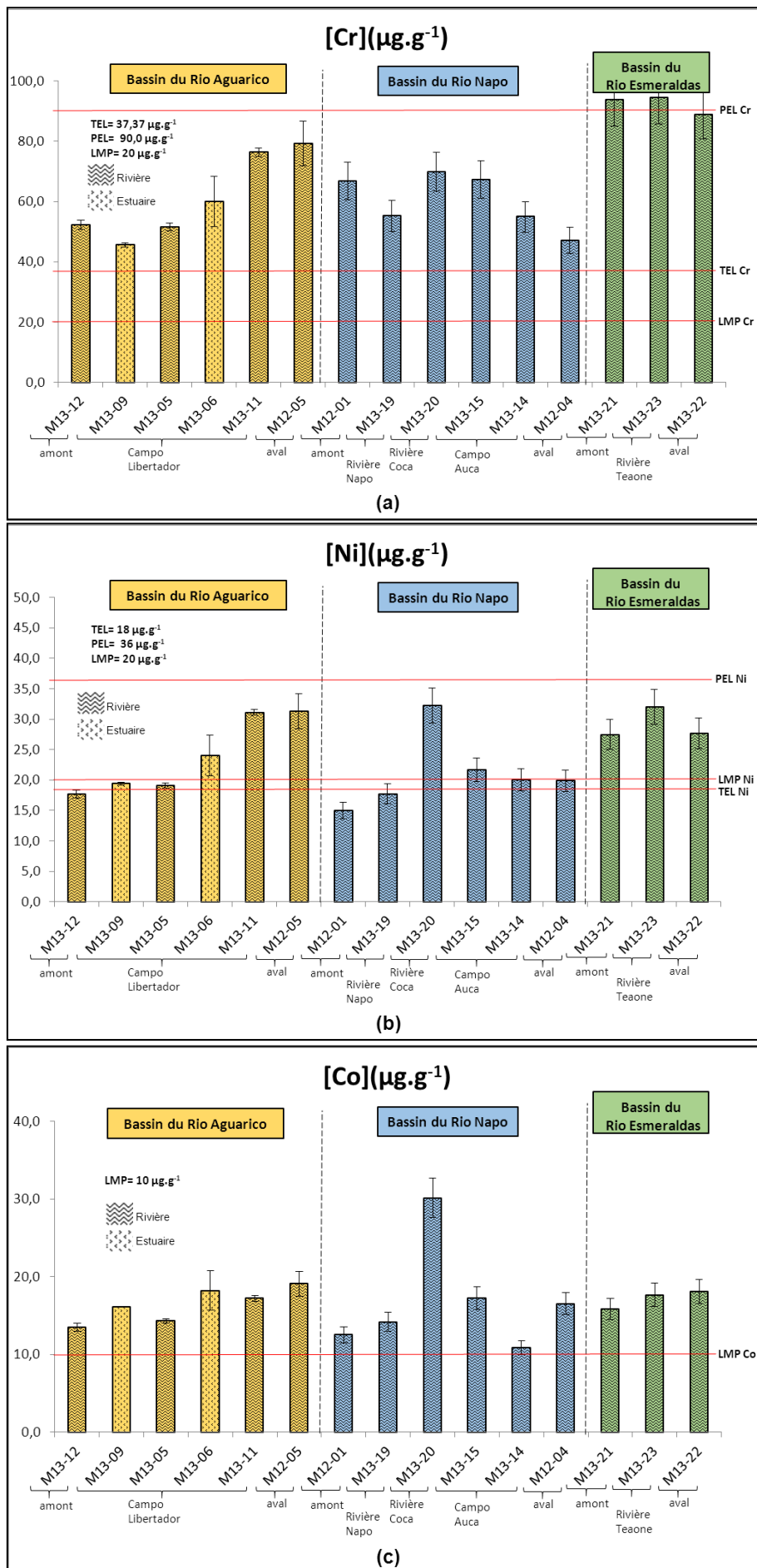


Figura 6. Concentrations en (a) chrome, (b) nickel et (c) cobalt dans les sédiments.

Facteurs d'enrichissement (FE) en éléments en fonction de la granulométrie des sédiments

Les éléments traces ainsi que les HAPs ont une affinité pour le matériel en suspension, et pour la matière organique sur la fraction fine (< 63 µm). Le facteur d'enrichissement est calculé à partir de la formule suivante :

$$\text{Facteurs d'enrichissement} = \frac{\text{Elément dans l'échantillon } x(\% \text{ fraction fine en amont})}{\% \text{ fraction fine de l'échantillon } x [\text{Elément en amont}]}$$

Les résultats sont reportés dans le Tableau 9. Le pourcentage de grains de taille inférieure à 63 µm ne présente pas une distribution uniforme ; cette valeur varie de 17 % (M13-20) à 85% (M13-06). On a pris en compte la fraction inférieure à 63 µm parce que cette correspond aux argiles et limons.

A partir de l'information du Tableau 9, on constate que M13-20 présente les facteurs d'enrichissement les plus hauts pour presque tous les éléments analysés, à l'exception du Hg et du Cd. Les valeurs de FE les plus élevées sont de 22% pour le Mg et 13% pour le Ca, sur M13-20 qui est l'échantillon qui a le plus faible % de fraction fine.

Tableau 9 Granulométrie et facteurs d'enrichissement

CODE	F. Fine % <63µm	HgT	Ca	K	Mg	Na	Fe	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Ba	Pb
M13-12	39	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
M13-09	52	1,8	0,6	0,5	0,3	0,7	0,8	0,9	0,6	0,6	0,9	0,8	0,8	0,9	0,5	0,7	1,0	0,7	0,6
M13-05	30	1,2	0,9	1,2	0,9	1,2	1,3	1,4	1,3	1,2	1,4	1,4	1,2	1,3	1,5	1,2	1,4	1,2	1,2
M13-06	85	1,3	0,1	0,3	0,2	0,3	0,5	0,6	0,5	0,4	0,6	0,6	0,6	0,6	0,3	0,4	0,7	0,4	0,4
M13-11	73	2,8	0,2	0,2	0,1	0,2	0,6	0,9	0,8	0,6	0,7	0,9	0,6	1,0	0,7	0,9	4,2	0,3	0,6
M12-05	74	1,9	0,2	0,4	0,3	0,3	0,7	0,8	0,8	0,6	0,7	0,9	0,8	0,8	0,6	0,8	2,0	0,4	0,6
M12-01	83	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
M13-19	55	1,0	1,9	1,7	6,2	1,3	1,5	1,3	1,2	1,6	1,7	1,8	1,4	1,3	1,8	1,4	0,8	2,4	1,2
M13-20	17	1,4	13,5	5,0	22,2	6,6	9,6	8,7	5,2	8,3	11,9	10,7	3,6	5,8	3,9	5,5	1,5	11,2	2,5
M13-15	65	2,1	0,4	0,4	0,9	0,3	1,2	1,2	1,3	1,3	1,8	1,8	0,5	1,2	0,6	0,8	0,6	0,7	0,9
M13-14	39	1,8	0,3	0,8	0,8	0,4	1,7	1,7	1,8	1,0	1,9	2,9	0,5	1,6	1,0	1,0	0,4	1,7	1,3
M12-04	54	1,0	2,4	1,7	7,2	1,7	1,8	1,5	1,1	1,7	2,0	2,0	1,0	1,4	1,3	1,4	0,9	3,3	0,9
M13-21	57	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
M13-22	54	1,4	0,6	1,3	0,4	1,1	1,2	1,0	1,0	1,5	1,2	1,1	1,1	1,3	1,2	1,2	1,2	1,2	1,4
M13-23	42	1,3	0,8	1,6	1,1	1,5	1,7	1,8	1,4	1,9	1,5	1,6	1,1	1,6	1,1	2,3	1,2	1,6	1,3

Parmi les sédiments, le point M13-20 situé sur le Rio Coca possède de fortes concentrations en V, Ba Ni et Co suggérant ici un fort impact des activités pétrolières en raison notamment de la proximité du champ pétrolier Sacha. L'échantillon M13-20 a également des valeurs plus hautes de facteurs d'enrichissement mettant en évidence l'importance des différentes fractions granulométriques et l'affinité des ETM pour certaines phases. En effet, la rivière Coca recueille les effluents du Champ Sacha, qui est l'un des trois domaines les plus importants de la production du pétrole à l'Equateur. Cette observation est confirmée par les valeurs en dehors de la norme pour tous les éléments à l'exception du Hg.

Résultats des analyses des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) dans les échantillons des sédiments

Les valeurs de la somme des HAPs varient de 0,58 ng/g en M13-09 (Sédiments d'estuaire) à 161,8 ng/g en M12-05 en aval (Nuevo Rocafuerte). Toutes les valeurs des HAPs prises individuellement ou sommées sont inférieures au Niveau d'effet minimal (TEL) du Critère Canadien de Qualité du sol (CCME, 2010). Les valeurs les plus fortes sont observées en M12-05, mais ne dépassent ni le TEL ni le PEL.

Tableau 10 Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans les échantillons des sédiments

CODE	Naph ng.g ⁻¹	Acy ng.g ⁻¹	Ace ng.g ⁻¹	Fle ng.g ⁻¹	Phe ng.g ⁻¹	Ant ng.g ⁻¹	Fla ng.g ⁻¹	Pyr ng.g ⁻¹	BaA ng.g ⁻¹	Chry + Tphe ng.g ⁻¹	BbjkF ng.g ⁻¹	BaP ng.g ⁻¹	IDN ng.g ⁻¹	DbahA + DbacA ng.g ⁻¹	BghiP ng.g ⁻¹	Somme ng.g ⁻¹
M13-12	0,50		0,05	0,29	1,00	0,00	0,06	0,12	0,07	0,47	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,55
M13-09	0,14	0,00	0,00	0,10	0,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,58
M13-05	0,42	0,00	0,00	0,25	1,22	0,00	0,07	0,16	0,09	0,81	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,01
M13-06	0,00	0,00	0,00	0,07	0,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,08	0,00	0,00	0,00	2,42
M13-11	0,42	0,00	0,08	0,16	0,55	0,00	0,23	0,34	0,14	0,62	0,26	0,26	0,00	0,00	0,44	3,48
M12-05	0,00	3,27	2,53	4,85	33,71	2,70	57,63	42,06	1,34	6,28	3,45	0,61	0,72	0,16	1,88	161,18
M12-01	0,24	0,32	1,43	2,22	15,25	1,06	17,34	13,88	0,77	2,78	1,11	0,37	0,28	0,00	0,98	58,03
M13-19	1,01	0,00	0,08	0,27	2,19	0,00	0,10	0,23	0,13	0,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,27	4,86
M13-20	1,54	0,00	0,08	0,23	1,90	0,00	0,15	0,32	0,27	0,84	0,00	0,00	0,00	0,00	0,38	5,71
M13-15	0,92	0,00	0,11	0,33	1,40	0,08	1,36	2,48	0,78	2,32	1,21	0,76	0,99	0,00	2,34	15,08
M13-14	0,23	0,00	0,06	0,18	0,37	0,00	0,07	0,08	0,07	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,22
M12-04	3,08	0,00	0,12	0,44	4,69	0,09	0,49	1,11	0,50	2,05	0,84	0,00	0,00	0,00	1,45	14,87
M13-21	0,29	0,00	0,00	0,12	0,23	0,00	0,15	0,29	0,12	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,45
M13-22	1,15	0,31	0,19	1,01	3,24	0,47	1,81	3,35	0,99	2,26	0,94	1,14	1,23	0,41	1,87	20,36
M13-23	0,95	0,00	0,22	0,73	2,04	0,53	0,86	4,58	2,22	5,01	1,24	1,56	0,82	0,43	1,41	22,60
TEL ¹	34,6	5,9	6,7	21,2	41,9	46,9	111,0	53,0	31,7	57,1	NR	31,9	NR	6,2	NR	448,1
PEL ²	391,0	128,0	88,9	144,0	515,0	245,0	2355,0	875,0	385,0	862,0	NR	782,0	NR	135,0	NR	6905,9

1.- Interim Sediment Quality Guidelines (CCME,2010)

2.-Probable Effect Level (CCME, 2010)

La Figure 7 permet de visualiser la tendance des concentrations en HAPs en fonction des HAPs majoritaires. Sur ce graphique, sans considérer les données de 2012, seul M13-15 (Rivière Rumiyaçu) montre une forte concentration (15,08 ng.g⁻¹). Dans le bassin du Rio Esmeraldas, la somme des HAPs va de 1,47 ng.g⁻¹ en amont (M13-21) jusqu'à 22,6 ng.g⁻¹ en aval (M13-22).

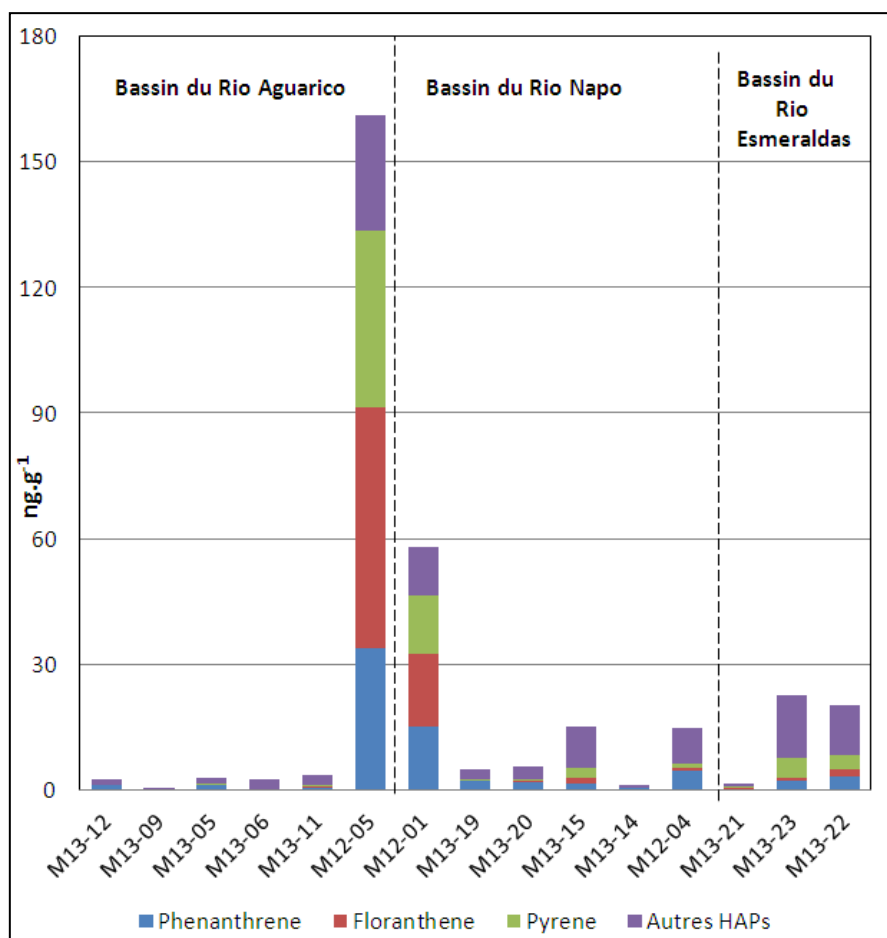


Figure 7. Contribution des HAPs majoritaires dans le total

Aussi pour déterminer la corrélation entre les HAPs et les éléments en trace, une matrice de corrélation a été établie (Annexe 1). De bonnes corrélations existent entre les HAPs de basse masse molaire (LMW), même qu'avec la somme des HAPs. Par contre, aucune corrélation n'a pu être mise en évidence entre les éléments trace et les HAPs à l'exception du Ba avec Acénaphthylène (Acy), Acénaphène (Ace) et Fluorène (Fle). De plus, il existe des corrélations entre les paires suivantes : Cd-Zn, Ni-Cr et V-Co.

Transfert sol-plante : première approche de l'étude de la contamination des sols et des cacaos (*Theobroma cacao*)

Les résultats des concentrations en éléments majeurs et trace dans les végétaux sont rapportés dans le Tableau 11. Les sols M13-S1 et M13-S2 ont des valeurs très faibles par rapport au seuil de qualité des sols (21.6 ng.g⁻¹). Au contraire, le sol M13-S3 est très proche de la valeur maximale de la réglementation, et peut ainsi constituer une source de pollution pour les végétaux qui s'y développent. Tous les échantillons des sols montrent des niveaux de V, Cr, Co, Cu, Zn et Ba supérieurs au seuil de qualité. Les valeurs du Cd sont comprises entre 0,13 µg.g⁻¹ (M13-S3) et 0,59 µg.g⁻¹ sur M3-S1, dont la valeur qui dépasse la limite du TULAS. En effet, le cadmium qui est un métal potentiellement toxique, est connu pour avoir une grande mobilité dans les sols, donc sa biodisponibilité dans la solution du sol est généralement plus élevée que celles des autres métaux lourds justifiant ainsi sa plus grande absorption par la plante (Nartey, et al, 2012).

Tableau 11 : Concentrations de Cations majeurs et éléments trace métalliques sur végétaux et sols

CODE	HgT	Ca	K	Mg	Na	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Cd	Ba	Pb
	ng.g ⁻¹	mg.g ⁻¹	mg.g ⁻¹	mg.g ⁻¹	mg.g ⁻¹	µg.g ⁻¹	µg.g ⁻¹	µg.g ⁻¹	µg.g ⁻¹	µg.g ⁻¹	µg.g ⁻¹	µg.g ⁻¹	µg.g ⁻¹	µg.g ⁻¹	µg.g ⁻¹	µg.g ⁻¹	µg.g ⁻¹
M13-C1	--	7,0	33,1	3,55	<LQ	0,03	0,8	18,9	31	0,22	4,9	19,1	65,2	6,2	5,3	63	<LQ
M13-C2	--	4,4	26,7	2,40	<LQ	0,77	0,9	14,7	243	0,18	3,1	12,6	39,4	3,6	3,1	40	<LQ
M13-C3	--	1,2	12,8	3,45	<LQ	0,26	19,6	35,2	159	1,02	10,8	23,5	51,0	0,6	2,2	13	<LQ
M13-S1	21,6	24	16,7	7	19,3	140,6	79,1	890	48620	19,1	32,4	53	105,4	2	0,59	718	18,04
M13-S2	21,5	23	15,6	9	18,0	125,5	71,7	780	43946	16,9	28,7	45	92,5	1	0,49	677	15,70
M13-S3	96,0	9	5,6	2	10,6	117,3	46,0	315	37394	18,3	23,7	44	98,4	1	0,13	699	16,57
UE ¹	--	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	30	NR	NR	0,5	NR	2
TULAS ²	100	NR	NR	NR	NR	25	20,0	NR	NR	10	20	30	60	2	0,5	200	25

1.-Teneur maximale en métaux lourds dans les produits alimentaires (UE, 2014)

2.- Critères de qualité des sols (Gobierno del Ecuador, 2003)

NR= Non rapporté

Concernant les niveaux de contamination dans les fruits de cacao, la Norme Européenne qui donne les niveaux maximaux de métaux lourds dans les produits alimentaires (EU, 2014) a été utilisée comme référence. Cette norme régle le Pb, Cd et Cu. Les concentrations en Cu vont de 12,6 µg.g⁻¹ à 23,5µg.g⁻¹, et se placent en dessous de 30 µg.g⁻¹, valeur normée. Par contre, les concentrations en Cd vont de 2,2 µg.g⁻¹ à 5,3 µg.g⁻¹ et dépassent ainsi la norme (Figure 8).

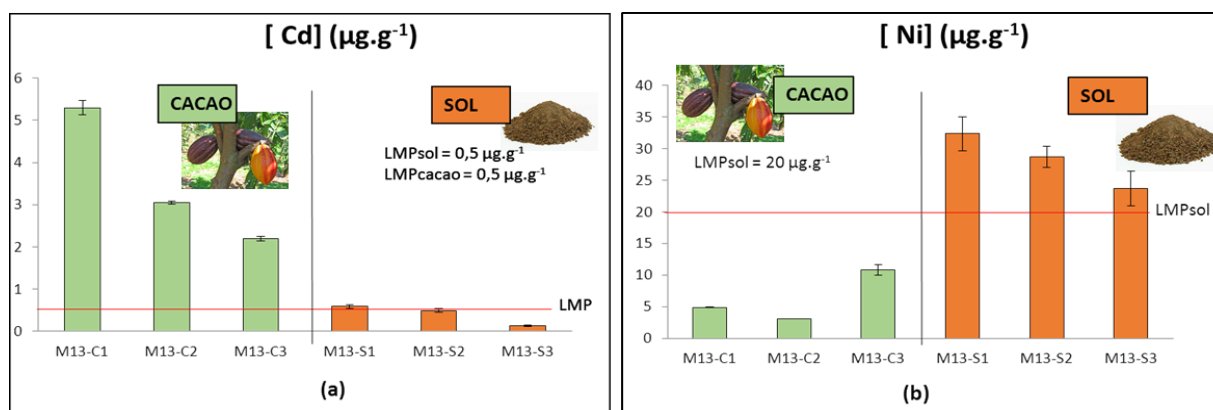


Figure 8. Concentrations en Cd (a) et Ni (b) en µg.g⁻¹ dans les bogues de cacao et les sols correspondants.

De plus, le cacao est l'un des principaux produits de consommation et d'exportation de l'Équateur. Au cours de l'année 2013, il a été classé quatrième dans les produits d'exportation non pétroliers (BCE, 2014). Par ailleurs, on note une forte augmentation de la production annuelle de cacao : 14,28% (PROEC, 2013). Le cacao (*Theobroma cacao*) est une plante cultivée sur sols tropicaux, et dont il a déjà été mis en évidence l'accumulation de Cd et Hg dans les feuilles et les fèves (Huamany_Yupanky et al., 2012; Nartey, et al, 2012). En effet, les impacts environnementaux de l'industrie pétrolière sont plus graves dans les forêts tropicales que dans d'autres domaines, car il s'agit d'environnements extrêmement sensibles et d'une complexité biologique élevée où de petits changements dans les conditions environnementales produisent de grands changements dans les écosystèmes (Audesirk et al.2003; Bravo, 1994). Par ailleurs, outre la santé des écosystèmes, se pose la question de la santé humaine: en effet, de fait de l'interaction avec des éléments biotiques (flore et faune) et abiotiques (eau et sol) d'un écosystème affecté par la présence de polluants d'origine pétrolière, les humains sont exposés aux polluants et à leurs effets sur la santé via différentes voies dont l'inhalation et l'ingestion d'eau de consommation ou d'aliments contaminés (Muñoz et al, 2010).

Conclusion et perspectives

Cette projet s'inscrit dans le cadre de l'ANR MONOIL et avait pour objectif de se focaliser sur l'étude des niveaux de contamination dus aux activités pétrolières dans les eaux superficielles et de consommation, les sédiments, les sols et cultures associées. Les concentrations des éléments trace (et HAPs) ont été déterminées dans la zone de la Raffinerie d'Esmeraldas et dans les bassins versants de 2 rivières de la zone amazonienne.

Les principaux résultats montrent que les paramètres physico-chimiques qui ont été enregistrés dans les zones d'étude sont compris dans les valeurs déterminées par la norme équatorienne et correspondent aux données typiquement retrouvées dans la zone amazonienne équatorienne. Le Bassin du Rio Esmeraldas a les valeurs les plus élevées de conductivité, chlorures, sulfates, et éléments majeurs représentatifs des eaux de formation. V et Ba sont aussi élevés dans ce bassin. Ceci met en évidence des activités anthropiques plus intenses que dans les autres amazoniennes, même pour point témoin représentant le fond géochimique de la zone. On peut cependant conclure que la Raffinerie Esmeraldas n'est pas l'unique source de polluants de la Rivière Teaone. Les sédiments ne présentent aucune concentration en HAP qui peut être considérée comme à risque. La zone de la raffinerie montre cependant une augmentation des concentrations d'amont en aval du Rio Teaone jusqu'à la zone de la raffinerie, puis on constate une diminution jusqu'à l'estuaire. Enfin, une première approche de recherche de corrélation entre Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) et éléments trace présents dans les sédiments a été effectuée : il existe une bonne corrélation entre le baryum et les HAPs de basse masse molaire (LMW), ce qui confirme l'origine pétrogénique de ces éléments.

Les premiers travaux sur échantillons végétaux ont mis en évidence des niveaux des concentrations totales élevés en éléments comme le cadmium, suggérant un potentiel impact sur la santé après consommation. Ceci constitue une première étape des études à poursuivre dans le but de mieux connaître les risques engendrés sur la chaîne trophique jusqu'aux produits de consommation.

Références bibliographiques

- Andrade, J.F., 2008. Juicio a Texaco: La Lucha Compartida., Ecuador Terra Incógnita , (55): 8-21.
- ANR-Agence Nationale de la Recherche, 2013. Monitoring environnemental, santé, société et pétrole en Equateur : Monitoring of Oil activities in Ecuador .
- Audesirk, T., Audesirk, G. et Byers, B., 2003. Biología: La vida en la tierra.
- Avellaneda, A., 2005. Petróleo, seguridad ambiental y exploración petrolera marina en Colombia. Iconos, 9(21): 11-17
- Baby, P., Rivadeneira, M., Barragan. R., 2004. La Cuenca Oriente: Geología y Petróleo.

- Barriga, R., 2012. Lista de peces de agua dulce e intermareales del Ecuador. *Revista Politécnica* 30(3): 83-119.
- BCE (Banco Central del Ecuador), 2014. Cifras económicas del Ecuador- Diciembre 2013.
- Behra, P., 2012. *Chimie et environnement*.
- Bravo, E., 1994. La industria petrolera en los trópicos. *Amazonía por la vida*.
- Bravo, E., 2007. Los impactos de la explotación petrolera en ecosistemas tropicales y la biodiversidad.
- Buccina, S., Chene, D. et Gramlich, J., 2013. Accounting for the environmental impacts of Texaco's operations in Ecuador: Chevron's contingent environmental liability disclosures. *Accounting Forum*, 37: 110– 123.
- Bustamante, T. et Jarrin, C., 2005. Impactos sociales de la actividad petrolera en Ecuador: un análisis de los indicadores. *Iconos*, 21: 19-34.
- Gobierno del Ecuador. 2003. Decreto No. 3516: Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente.
- Capó, M. A., 2007. Principios de Ecotoxicología.
- Carrera, A., 2004. El juicio del siglo, *Terra Incógnita*, 27:35-38
- CCME (Canadian Council of the Ministers of the Environment), 2010. Canadian Soil Quality Guidelines for Carcinogenic and other Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.
- Cunningham, W. et Cunningham M., 2004. *Principles of Environmental Science*
- Darilmaz, E., Kontas, A., Uluturhan, E., Akçalı, I. et Oya A., 2013. Spatial variations in polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations at surface sediments from the Cyprus (Eastern Mediterranean): Relation to ecological risk assessment, *Marine Pollution Bulletin* 75:174–181.
- EEA (Executive Office of Energy and Environmental Affairs), 2014. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Guidance for Disposal Site Risk Characterization. <http://www.mass.gov/eea/agencies/massdep/toxics/reports/polycyclic-aromatic-hydrocarbons-pahs.html>
- EP-Petroecuador, 2013. El Petróleo en Ecuador : la nueva era petrolera.
- Fedez-Ortiz, S., Gredilla, A., de Diego, A., Arana G., et Madariaga, J. M., 2014. Methodology to assess the mobility of trace elements between water and contaminated estuarine sediments as a function of the site physico-chemical characteristics. *Science of the Total Environment*, 473-474: 359-371.
- Fernandez, L., 2013. Estudio de la contaminación petrolera por iones mayoritarios y elementos traza metálicos, en aguas y sedimentos de las cuencas ecuatorianas.
- Fontaine, G., 2005. Microconflictos ambientales y crisis de gobernabilidad en la Amazonía ecuatoriana. *Iconos*, 9(21) : 35-46.
- Furch, K., 1997. Chemistry of Várzea and Igapó Soils and Nutrient Inventory of their Floodplains. *The Central Amazon Floodplain: Ecology of a pulsing system*.
- García-Gil, J. et Camacho, A., 2001. Anaerolimnología: pequeña guía para el muestreo en aguas microaeróbicas y anóxicas en lagos y embalses estratificados. *Limnetica* 20(1): 179-186 .
- Gobierno del Ecuador, 2003. Decreto No. 3516: Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (Registro Oficial Edición Especial No.2).
- Hettler, J., Lehmann B. et LeMarie L., 1996. Environmental Problems of Petroleum Production in the Amazon Lowland of Ecuador.
- Hu, B., Cui, R., Li, J., Wei, H., Zhao, J., Bai, F., Song W. et Ding, X., 2013. Occurrence and distribution of heavy metals in surface sediments of the Changhua River Estuary and adjacent shelf (Hainan Island). *Pollution Bulletin* 76: 400–405
- Huamany, H., Huauya, M. Á. Mansilla, L.G., Florida, N. et Neira G., 2012. Presencia de metales pesados en cultivo de cacao (*Theobroma cacao* L.) orgánico. *Acta Agronómica*, 61(4): 339-344
- IESC (Instituto de Epidemiología y Salud Comunitaria), 2000. Informe Yana Curi: Impacto de la actividad petrolera en la salud de poblaciones rurales de la Amazonía ecuatoriana.
- Jennings, A., 2013a. Analysis of worldwide Regulatory Guidance Values for less frequently regulated elemental surface soil contaminants, *Journal of Environmental Management* 128: 561-585
- Jennings, A., 2013b, Analysis of worldwide regulatory guidance values for the most commonly regulated elemental surface soil contamination. *Journal of Environmental Management* 118 : 72-95
- Kashinsky, I., 2008. Petroecuador más de lo mismo. *Ecuador Terra Incógnita*, (55): 22-23.
- The Nation, 1999. Texaco on trial.

- San Sebastián, M., Armstrong, B., Córdoba, J.A. et Stephens, C., 2001. Exposures and cancer incidence near oil fields in the Amazon basin of Ecuador. *Occup Environ Med*;58:517–522
- MAE (Ministerio del Ambiente del Ecuador), 2014. derecho de la naturaleza a la restauración y lineamientos sobre política pública de reparación integral de pasivos: Programa de Reparación Ambiental y Social, PRAS.
- Maldonado, A. et Narváez, A., 2003. Inventario de impactos petroleros – 1.
- Manahan, S. E., 2005. *Environmental Chemistry*.
- Martínez, E. 1994. Impactos ambientales de la típica actividad petrolera.
- Mazeas, L., Budzinski, H., 2001. Polycyclic aromatic hydrocarbon 13C/12 C ratio measurement in petroleum and marine sediments Application to standard reference materials and a sediment suspected of contamination from the Erika oil spill. *Journal of Chromatography A*, 923: 165–176
- Miranda, L. O., 2004, Diseño de una planta de reinyección de agua de formación en la Estación Central del Campo Shushufindi.
- Muñoz, F., Barriga, R., Cabrera, M., Vera, E. et López, C. 2010. Impact of oil extraction in ecosystems in Ecuador: A study of the contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in fish exposed to the oil exploitation activities in Shuhufindi, Sucumbíos, Ecuador. *The International journal of Environmental, Cultural, Economic & Social Sustainability*, 6(4): 209-219.
- Nartey, V., Haizel, M., Doamekpor, L. et Dankyi, E. 2012, Studies on the Contribution of Fertilizers to Heavy Metal Levels in Soils and Cocoa from some Cocoa Farms in the Western Region of Ghana. *Journal of Natural Sciences Research*, 2(8) :111-121.
- Narváez, I. 2000. Aguas de formación y derrames de petróleo: La dimensión política en la problemática socioambiental petrolera.
- Nguyen, M., 2014. Impacts environnementaux des activités pétrolières actuelles et passées sur l'environnement (Amazonie, Equateur).
- Open Street Maps, 2014, base cartographique <http://www.openstreetmap.org>
- PROEC (Pro-Ecuador : Instituto de promoción de exportaciones e inversiones), 2013. Análisis del sector cacao y elaborados.
- Schlesinger, W. H., 2000. *Biogeoquímica: Un análisis del cambio global*. Barcelona.
- Sigg, L., Behra, P., Stumm, W., 2014. *Chimie des milieux aquatiques*.
- Starr, C. y Taggart, R., 2004. *Biología*.
- UE (Unión Europea), 2014. METALES PESADOS-Revisión Mayo 2014/ Contenidos máximos en metales pesados en productos alimenticios.
- USEPA, 1996. Method 1669. Sampling Ambient Water for trace Metals at EPA Water Quality Criteria Levels.
- USEPA (United States-Environmental Protection Agency), 2008. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)
- Wang, J., B. Y., Pfister, G., Henkelmann, B., Zhu, K. et Schramm, K., 2009. Determination of PAH, PCB, and OCP in water from the Three Gorges. *Chemosphere* 75: 1119–1127
- Wang, B.P., Hollebone, M., Fingas, B., Fieldhouse L., Sigouin, M., Landriault, P., Smith, J., Noonan et G. Thouin, 2003. Characteristics of Spilled Oils, Fuels, and Petroleum Products: 1. Composition and Properties of Selected Oils.
- Webb, J., Mainville, N., Mergler, D., Lucotte, M., Betancourt, O., Davidson, R., Cueva, E. et Quizhpe, E., 2004. Mercury in fish-eating communities of the Andean Amazon, Napo River Valley, Ecuador. *EcoHealth*, 1(2): 59-71.

Annexe 1 . Matrix de corrélation entre des HAPs et des éléments traces

Paramètres de corrélation	Naph	Acy	Ace	Fle	Phe	Ant	Fla	Pyr	BaA	Chry + Tphe	BbjkF	BaP	IDN	DbahA + DbacA	BghiP	somme	HgT	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Ba	Pb	
Naph	r		0,47	0,61	0,47	0,90	0,98	0,83	0,80	0,98	0,69	0,78	0,81	0,83	0,67	0,73	0,94	0,48	0,03	0,25	-0,40	0,10	0,37	0,30	0,08	-0,17	-0,06	-0,04	-0,13	-0,04
	p		0,014	0,001	0,013	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,012	0,900	0,213	0,040	0,628	0,055	0,124	0,708	0,401	0,772	0,828	0,522	0,836
Acy	r	0,47		0,94	1,00	0,45	0,98	0,28	0,20	0,57	0,47	0,39	0,36	0,38	0,32	0,41	0,65	0,34	0,37	0,54	-0,11	0,61	0,55	0,56	0,36	-0,27	-0,07	0,30	0,92	0,48
	p	0,014		0,000	0,000	0,017	0,000	0,156	0,314	0,002	0,014	0,042	0,064	0,053	0,117	0,033	0,000	0,087	0,058	0,004	0,601	0,001	0,003	0,002	0,065	0,179	0,739	0,127	0,000	0,010
Ace	r	0,61	0,94		0,96	0,69	1,00	0,55	0,49	0,66	0,35	0,34	0,63	0,38	0,21	0,34	0,79	0,38	0,31	0,57	-0,17	0,55	0,56	0,58	0,32	-0,23	-0,09	0,25	0,83	0,34
	p	0,001	0,000		0,000	0,000	0,000	0,003	0,009	0,000	0,076	0,088	0,001	0,053	0,301	0,085	0,000	0,049	0,110	0,002	0,384	0,003	0,002	0,001	0,104	0,243	0,672	0,211	0,000	0,086
Fle	r	0,47	1,00	0,96		0,49	1,00	0,32	0,25	0,57	0,42	0,35	0,41	0,35	0,26	0,37	0,67	0,34	0,36	0,55	-0,11	0,61	0,55	0,57	0,35	-0,27	-0,07	0,29	0,92	0,46
	p	0,013	0,000	0,000		0,009	0,000	0,099	0,213	0,002	0,031	0,072	0,035	0,074	0,192	0,058	0,000	0,081	0,062	0,003	0,573	0,001	0,003	0,002	0,073	0,179	0,727	0,139	0,000	0,016
Phe	r	0,90	0,45	0,69	0,49		0,99	0,98	0,96	0,86	0,37	0,50	0,94	0,62	0,35	0,46	0,95	0,39	0,06	0,36	-0,35	0,14	0,42	0,39	0,10	-0,10	-0,09	0,00	0,19	-0,08
	p	0,000	0,017	0,000	0,009		0,000	0,000	0,000	0,000	0,054	0,008	0,000	0,001	0,080	0,017	0,000	0,043	0,781	0,068	0,073	0,488	0,028	0,044	0,618	0,615	0,649	0,997	0,343	0,709
Ant	r	0,98	0,98	1,00	1,00	0,99		0,98	0,99	0,99	0,97	0,99	0,86	0,90	0,59	0,99	0,34	-0,05	0,29	-0,33	-0,01	0,35	0,34	0,03	0,01	-0,06	-0,06	-0,13	-0,30	
	p	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,098	0,796	0,155	0,111	0,955	0,089	0,095	0,898	0,962	0,784	0,758	0,526	0,139
Fla	r	0,83	0,28	0,55	0,32	0,98	0,98		1,00	0,77	0,26	0,41	0,94	0,55	0,26	0,37	0,87	0,34	0,00	0,29	-0,34	0,04	0,35	0,30	0,04	-0,04	-0,09	-0,05	0,03	-0,17
	p	0,000	0,156	0,003	0,099	0,000	0,000		0,000	0,000	0,193	0,033	0,000	0,003	0,196	0,060	0,000	0,082	0,990	0,145	0,080	0,862	0,073	0,124	0,832	0,837	0,642	0,809	0,892	0,407
Pyr	r	0,80	0,20	0,49	0,25	0,96	0,99	1,00		0,73	0,20	0,36	0,93	0,51	0,21	0,31	0,82	0,32	-0,04	0,26	-0,34	-0,01	0,31	0,27	0,02	-0,02	-0,08	-0,08	-0,04	-0,22
	p	0,000	0,314	0,009	0,213	0,000	0,000	0,000		0,000	0,320	0,064	0,000	0,007	0,296	0,110	0,000	0,104	0,861	0,197	0,082	0,944	0,110	0,176	0,941	0,932	0,708	0,710	0,833	0,259
BaA	r	0,98	0,57	0,66	0,57	0,86	0,99	0,77	0,73		0,78	0,85	0,75	0,89	0,75	0,81	0,96	0,43	0,09	0,32	-0,39	0,17	0,45	0,35	0,12	-0,22	-0,06	-0,01	0,24	0,03
	p	0,000	0,002	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,026	0,652	0,100	0,042	0,388	0,019	0,070	0,560	0,265	0,783	0,961	0,235	0,889
Chry+ Tphe	r	0,69	0,47	0,35	0,42	0,37	0,97	0,26	0,20	0,78		0,98	0,19	0,91	0,99	0,95	0,62	0,29	0,10	0,13	-0,28	0,14	0,28	0,15	0,07	-0,28	-0,06	-0,02	0,16	0,21
	p	0,000	0,014	0,076	0,031	0,054	0,000	0,193	0,320	0,000		0,000	0,340	0,000	0,000	0,000	0,001	0,139	0,606	0,525	0,155	0,500	0,155	0,445	0,725	0,161	0,772	0,941	0,428	0,286
BbjkF	r	0,78	0,39	0,34	0,35	0,50	0,99	0,41	0,36	0,85	0,98		0,33	0,96	0,98	0,96	0,70	0,32	0,06	0,12	-0,33	0,07	0,29	0,15	0,04	-0,25	-0,06	-0,05	0,05	0,12
	p	0,000	0,042	0,088	0,072	0,008	0,000	0,033	0,064	0,000	0,000		0,098	0,000	0,000	0,000	0,000	0,101	0,773	0,540	0,097	0,725	0,149	0,465	0,831	0,203	0,774	0,793	0,798	0,564
BaP	r	0,81	0,36	0,63	0,41	0,94	0,97	0,94	0,93	0,75	0,19	0,33		0,47	0,17	0,30	0,84	0,37	0,01	0,35	-0,38	0,09	0,40	0,35	0,08	-0,08	-0,03	-0,05	0,14	-0,20
	p	0,000	0,064	0,001	0,035	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,340	0,098		0,013	0,412	0,128	0,000	0,058	0,976	0,074	0,053	0,661	0,040	0,078	0,675	0,687	0,879	0,801	0,484	0,310
IDN	r	0,83	0,38	0,38	0,35	0,62	0,86	0,55	0,51	0,89	0,91	0,96	0,47		0,93	0,96	0,77	0,38	0,04	0,18	-0,41	0,03	0,33	0,14	0,03	-0,23	-0,01	-0,10	0,01	0,03
	p	0,000	0,053	0,053	0,074	0,001	0,000	0,003	0,007	0,000	0,000	0,000	0,013		0,000	0,000	0,000	0,052	0,854	0,371	0,036	0,877	0,090	0,490	0,865	0,241	0,975	0,605	0,944	0,878
DbahA + DbacA	r	0,67	0,32	0,21	0,26	0,35	0,90	0,26	0,21	0,75	0,99	0,98	0,17	0,93		0,96	0,57	0,26	0,04	0,05	-0,30	0,03	0,21	0,05	0,00	-0,28	-0,06	-0,09	0,00	0,12
	p	0,000	0,117	0,301	0,192	0,080	0,000	0,196	0,296	0,000	0,000	0,000	0,412	0,000		0,000	0,003	0,197	0,858	0,813	0,131	0,896	0,313	0,800	0,993	0,164	0,786	0,659	0,982	0,574
BghiP	r	0,73	0,41	0,34	0,37	0,46	0,59	0,37	0,31	0,81	0,95	0,96	0,30	0,96	0,96		0,66	0,32	0,04	0,07	-0,36	0,04	0,24	0,08	0,05	-0,21	-0,04	-0,07	0,08	0,16
	p	0,000	0,033	0,085	0,058	0,017	0,002	0,060	0,110	0,000	0,000	0,000	0,128	0,000	0,000		0,000	0,105	0,852	0,723	0,067	0,856	0,231	0,685	0,793	0,303	0,855	0,733	0,680	0,435
somme	r	0,94	0,65	0,79	0,67	0,95	0,99	0,87	0,82	0,96	0,62	0,70	0,84	0,77	0,57	0,66		0,44	0,14	0,41	-0,36	0,25	0,50	0,44	0,16	-0,20	-0,10	0,05	0,36	0,08
	p	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000		0,022	0,490	0,035	0,063	0,202	0,008	0,023	0,421	0,321	0,634	0,802	0,068	0,674
HgT	r	0,48	0,34	0,38	0,34	0,39	0,34	0,34	0,32	0,43	0,29	0,32	0,37	0,38	0,26	0,32	0,44		0,18	0,40	-0,28	0,08	0,30	0,05	0,24	-0,18	0,17	0,17	0,09	0,17
	p	0,012	0,087	0,049	0,081	0,043	0,098	0,082	0,104	0,026	0,139	0,101	0,058	0,052	0,197	0,105	0,022		0,367	0,041	0,155	0,701	0,126	0,791	0,230	0,375	0,396	0,398	0,663	0,408
V	r	0,03	0,37	0,31	0,36	0,06	-0,05	0,00	-0,04	0,09	0,10	0,06	0,01	0,04	0,04	0,04	0,14	0,18		0,59	0,54	0,84	0,71	0,38	0,70	-0,07	-0,08	0,38	0,40	0,19
	p	0,900	0,058	0,110	0,062	0,781	0,796	0,990	0,861	0,652	0,606	0,773	0,976	0,854	0,858	0,852	0,490	0,367		0,001	0,004	0,000	0,000	0,053	0,000	0,744	0,705	0,048	0,041	0,333
Cr	r	0,25	0,54	0,57	0,55	0,36	0,29	0,26	0,32	0,13	0,12	0,35	0,18	0,05	0,07	0,41	0,40	0,59		-0,06	0,57	0,83	0,49	0,40	-0,28	0,12	0,28	0,45	-0,07	
	p	0,213	0,004	0,002	0,003	0,068	0,155	0,145	0,197	0,100	0,525	0,540	0,074	0,371	0,813	0,723	0,035	0,041	0,001		0,756	0,002	0,000	0,010	0,038	0,158	0,547	0,162	0,018	0,71