

**Datation des eaux souterraines de
Martinique par l'analyse conjointe des
CFC, SF₆ et tritium et relation avec les
concentrations en nitrates et produits
phytosanitaires**

Rapport final
BRGM/RP-55844-FR
Décembre 2007

Décembre 2007



brgm

Datation des eaux souterraines de Martinique par l'analyse conjointe des CFC, SF6 et tritium et relation avec les concentrations en nitrates et produits phytosanitaires

Rapport final

BRGM/RP-55844-FR

Décembre 2007

Étude réalisée dans le cadre des projets
de Service public du BRGM 2007 EAU I65

B. Vittecoq, L. Gourcy, N. Baran

Vérificateur :

Nom : L. Chery

Date : 6 décembre 2007

Original signé par L. Chery

Approbateur :

Nom : JP. Comte

Date : 14 décembre 2007

Original signé par JP. Comte

En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique,
l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2000.



Mots clés : Datation, CFC, SF6, nitrates, produits phytosanitaires, eau souterraine, Martinique, temps de résilience.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Vittecoq B, Gourcy L, Baran N, 2007, Datation des eaux souterraines de Martinique par l'analyse conjointe des CFC, SF6 et tritium et relation avec les concentrations en nitrates et produits phytosanitaires. BRGM/RP-55844-FR, 50 pages, 29 illustrations.

Synthèse

La présence de produits phytosanitaires dans certaines nappes d'eau souterraines est problématique notamment d'un point de vue patrimonial et elle remet en question l'atteinte du bon état des masses d'eau exigé par la DCE à l'horizon 2015. Il est donc nécessaire de mieux comprendre les processus de transfert de ces molécules pour, in fine, mieux gérer le risque de contamination des eaux souterraines.

Les objectifs de cette étude sont les suivants :

- **Tester la méthode de datation des eaux par les chlorofluorocarbones (CFC)** et l'hexafluorure de soufre (SF6) dans le contexte spécifique volcanique insulaire de la Martinique, ce type d'analyse n'ayant jamais été réalisé en milieu tropical et en contexte volcanique.
- Mieux appréhender la dynamique de circulation des eaux souterraines grâce à **la connaissance du temps de résidence des eaux dans les aquifères et la détermination de leur âge apparent.**
- S'appuyer sur les résultats de datation pour contribuer à **l'évaluation de la vulnérabilité des eaux souterraines face aux nitrates et produits phytosanitaires**, et pour **estimer le temps de résilience des aquifères.**

Les CFC et SF6 ont été mesurés sur 19 sites du réseau de surveillance de la qualité des eaux souterraines au titre de la DCE. L'activité tritium a été mesurée sur 7 de ces sites, afin de déterminer l'âge des eaux notamment dans le cas de mélanges binaires, et de valider les âges calculés par les CFC et SF6 sur ces points.

Les prélèvements et analyses réalisés ont permis d'obtenir des **résultats fiables**, montrant ainsi que **la méthode de datation par les CFC peut être utilisée en milieu volcanique**. Concernant les SF6 les résultats sont moins probants compte tenu de leur présence naturelle dans les milieux volcaniques.

Sur les 19 points de mesures, **trois groupes d'eau peuvent être mis en évidence** :

- Des eaux majoritairement anciennes (<1962)
- Des eaux d'une vingtaine d'années avec une composante d'eau plus actuelle plus ou moins importante (1988-2002)
- Des eaux d'âge intermédiaire

Les résultats obtenus ont été croisés avec les concentrations en nitrates et phytosanitaires mesurées dans le cadre du réseau de surveillance. **Une bonne corrélation apparaît entre les concentrations en nitrates des eaux souterraines et**

les âges estimés des eaux. Les eaux anciennes présentent peu de nitrates et les plus fortes concentrations en nitrates sont mesurées parmi les eaux majoritairement jeunes.

Il apparaît également nettement que **les eaux les plus jeunes ont les concentrations les plus élevées en pesticides. On retrouve également des pesticides dans des eaux majoritairement anciennes** ; dans ce cas, une contamination localisée et des phénomènes de mélanges avec des eaux jeunes peuvent être envisagés.

Un schéma global de la sensibilité des eaux à la contamination a été proposé et il suggère que, **dans la majorité des cas, le système présente un temps de résilience élevé.**

Ce projet novateur financé par la DIREN et le BRGM a permis l'amélioration des connaissances des eaux souterraines de Martinique en relation avec la contamination des eaux en nitrates et produits phytosanitaires. Cette connaissance reste toutefois incomplète et la datation des eaux à plusieurs périodes de l'année et un couplage avec une étude des pratiques agricoles passées et une amélioration de la connaissance précise du contexte géologique, hydrogéologique et pédologique de chaque site (et de son bassin versant) est toutefois nécessaire pour apporter des éléments probants quant aux modes et temps de transferts des éléments dissous dans la zone non saturée et saturée en Martinique.

Sommaire

1. Cadre général de l'étude.....	9
1.1. OBJECTIFS	9
1.2. PRESENTATION GENERALE DES DIFFERENTES METHODES DE DATATIONS UTILISEES.....	10
1.2.1. Le tritium	11
1.2.2. Les CFC.....	12
1.2.3. Le SF6	13
1.3. PROTOCOLE DE MESURE.....	15
1.3.1. Méthode d'échantillonnage / prélèvement	15
1.3.2. Localisation des points de prélèvements	17
2. Contexte géologique et hydrogéologique	19
2.1. CONTEXTE GEOLOGIQUE SIMPLIFIE.....	19
2.2. CONTEXTE HYDROGEOLOGIQUE SIMPLIFIE	20
2.3. CARACTERISTIQUES DES POINTS ECHANTILLONNES.....	21
2.4. TEMPERATURE ET ALTITUDE DE LA RECHARGE.....	22
3. Résultat des analyses nitrates et phytosanitaires	25
3.1. MESURES IN SITU	25
3.2. NITRATES	26
3.3. PRODUITS PHYTOSANITAIRES.....	29
4. Résultats des analyses CFC, SF6 et tritium	33
4.1. FACTEURS INFLUENÇANT LA DETERMINATION DES AGES APPARENTS.....	33
4.2. APPLICATION AUX ECHANTILLONS ETUDIES	36
4.3. MODELES DE CALCUL.....	38
4.4. ESTIMATION DES TEMPS DE RESIDENCE DES EAUX ET AGES RELATIFS.....	39
5. Relations entre âges des eaux et pollutions anthropiques.....	43

5.1. RELATION ENTRE AGES DES EAUX ET CONCENTRATIONS EN NITRATES	43
5.2. RELATION ENTRE AGES DES EAUX ET CONCENTRATIONS EN PRODUITS PHYTOSANITAIRES	45
5.3. MECANISMES DE TRANSFERT DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES.....	46
5.4. TEMPS DE RESILIENCE DES AQUIFERES	47
6. Conclusion.....	51
7. Bibliographie	53

Liste des illustrations

Illustration 1: Echelle de datation pour quelques éléments radioactifs et gazeux.....	10
Illustration 2: Chroniques de tritium mesuré dans l'eau de pluie à Ottawa, Canada (plus longue chronique existante) et Miami (la plus proche de La Martinique) – données GNIP (IAEA/WMO, 2003)	11
Illustration 3 : Chronique des concentrations dans l'air des CFC et SF6 et rapports entre SF6 et CFC.....	13
Illustration 4 : Système de prélèvement utilisé pour les CFC et SF6	15
Illustration 5 : Schéma du système de prélèvement de l'eau pour analyses de CFC et SF6 a) récipient en métal, b) tuyau de prélèvement, c) flacon de verre, d) bouchon de verre, e) clip métallique pour bloquer le bouchon, f) récipient métallique, g) couvercle du récipient métallique, h) bloqueur couvercle métallique	16
Illustration 6 : Tableau récapitulatif des méthodes d'analyses d'isotopes et gaz dissous	16
Illustration 7 : Localisation des points de prélèvements (1cm=3km).....	18
Illustration 8 : Esquisse géologique et structurale de la Martinique (Westercamp et al, 1990).....	19
Illustration 9 : Caractéristiques géologiques et hydrogéologiques des 19 points étudiés.....	21
Illustration 10 : Résultats de l'estimation de la température et altitude de recharge pour les 19 points de l'étude	22
Illustration 11 : Extension (en noire) des'aires d'alimentation estimées pour les points étudiés, sur fond de carte de température moyenne annuelle (Source Météo France) et du MNT	23
Illustration 12 : Paramètres physico-chimiques mesurés sur les 19 points de la campagne d'avril 2007 (COD : carbone organique dissous).....	25
Illustration 13 : Concentrations en nitrates des points étudiés.....	26
Illustration 14 : Répartition des concentrations en nitrates en avril 2007	27

Illustration 15 : Historique des concentrations en nitrates (exprimées en mg.l-1) mesurées sur les 19 points étudiés	28
Illustration 16 : Evolution des concentrations en nitrates au piézomètre 1167ZZ0024 (Prêcheur)	28
Illustration 17 : Evolution des concentrations en nitrates au piézomètre 1169ZZ0084 (Lorrain – Fond Brulé)	29
Illustration 18 : Représentation cartographique des analyses phytosanitaires des eaux souterraines échantillonnées en avril 2007 et de la sole agricole de 2004 (CNASEA).....	30
Illustration 19 : Synthèse des produits phytosanitaires détectés lors de la campagne de prélèvement de la saison sèche 2007.	31
Illustration 20 : Classement des molécules retrouvées en fonction de leur usage.....	31
Illustration 21 : Concentrations (picomol.l-1 (10-12) et femtomol.l-1(10-15)) en CFC, SF6 et tritium des échantillons de La Martinique – avril 2007	33
Illustration 22 : Tracé des comparaisons entre les concentrations en CFC-12 et CFC-11 et SF6 et CFC-113 des eaux de la Martinique et modèles piston flow (PFM) et exponentiel (EPM).....	36
Illustration 23 : Tracé des comparaisons entre les concentrations en CFC-113 et CFC-11 des eaux de la Martinique et modèles piston flow (PFM) et exponentiel (EPM)	37
Illustration 24 : Schéma des modèles d'écoulement par piston et exponentiel	38
Illustration 25 : Synthèse des âges CFC calculés et des modèles piston flow (PFM), exponentiel (EPM) et mélanges binaires (BMM) et traceurs utilisés.En gras est présenté le résultat le plus vraisemblable.....	39
Illustration 26 : répartition géographique des groupes d'eau mis en évidence.....	41
Illustration 27 : Relation entre les concentrations en nitrates et catégories d'âges des eaux.....	43
Illustration 28 : Nombre de détection des pesticides selon les 3 catégories d'âge estimées	45
Illustration 29 : Contamination des eaux en phytosanitaires et estimation de temps de résilience élevés pour les eaux prélevées en avril 2007	49

1. Cadre général de l'étude

Dans le cadre du réseau de suivi de la qualité des eaux souterraines de Martinique géré par le BRGM en concertation avec la DIREN Martinique depuis 2004, 35 points étaient analysés deux fois par an afin de suivre l'évolution de leurs paramètres physico-chimiques, et 15 points (parmi ces 35) étaient aussi suivis pour les produits phytosanitaires (Négrel et Vittecoq, 2005 ; Baran et al., 2006 ; Malcuit et al., 2006).

Les résultats obtenus montrent une présence chronique, dans les eaux souterraines, de différents produits phytosanitaires, à des concentrations pouvant être importantes (plusieurs $\mu\text{g/L}$). Certains des produits retrouvés correspondent à des usages anciens, interdits depuis les années 1970 (cas de la dieldrine et du lindane). D'autres produits correspondent à des usages plus récents mais aujourd'hui interdits (cas du chlordécone interdit depuis 1993, ou du bromacil interdit depuis 2003). D'autres enfin, correspondent à des usages actuels (glyphosate notamment).

La présence de ces molécules dans les eaux souterraines est problématique notamment d'un point de vue patrimonial : elle remet en question l'atteinte du bon état des masses d'eau exigé par la DCE à l'horizon 2015. Mais elle interpelle aussi au vu de la volonté affichée au niveau du bassin de développer l'exploitation des ressources en eau souterraine pour la production d'eau potable.

Ceci souligne la nécessité d'une meilleure compréhension des processus de transfert de ces molécules dans le sol, la zone non saturée et la zone saturée pour, in fine, une meilleure gestion du risque de contamination des eaux souterraines. L'eau étant le vecteur des solutés (nitrates et phytosanitaires), la connaissance des temps de transfert de l'eau est un premier élément de réponse.

1.1. OBJECTIFS

L'objectif de l'étude financé par la DIREN et le BRGM est la **datation des eaux souterraines suivies dans le cadre du réseau de surveillance** de la qualité des eaux souterraines de Martinique au titre de la DCE. Cette information devrait permettre de mieux appréhender la dynamique de circulation des eaux souterraines en milieu volcanique.

De plus, couplée aux analyses phytosanitaires réalisées sur ce réseau, elle devrait permettre de contribuer à l'évaluation de la vulnérabilité des eaux souterraines, en **améliorant la connaissance du transfert des produits phytosanitaires et des nitrates du sol vers les nappes** et leur devenir, grâce à l'**estimation du temps de résilience des aquifères**.

La méthode envisagée est l'utilisation de différentes substances spécifiques comme traceurs de l'eau. Ces traceurs doivent en théorie apporter une résolution temporelle en correspondance avec les âges attendus des eaux étudiées. **Des analyses de ce type n'ont jamais été réalisées en Martinique, ni même en milieu tropical.** Par

conséquent, le test de la méthode de datation des eaux par les chlorofluorocarbones (CFC) et l'hexafluorure de soufre (SF6) dans le contexte spécifique volcanique insulaire de la Martinique fait partie intégrante des objectifs.

Quelques analyses de tritium, technique plus éprouvée, sont également réalisées, afin de permettre le calage de certains âges, surtout en cas de mélanges d'eaux d'âges différents, et de valider les âges calculés par les CFC et SF6.

1.2. PRESENTATION GENERALE DES DIFFERENTES METHODES DE DATATIONS UTILISEES

Dater les eaux souterraines signifie déterminer l'âge de l'eau souterraine, i.e. le temps écoulé (ou temps de résidence) à partir du moment où l'eau devient souterraine, en d'autres termes, depuis son infiltration dans le sol à partir des précipitations ou depuis tout autre type d'eau de surface (rivières, lacs). Il existe plusieurs méthodes pour estimer l'âge des eaux souterraines. Deux méthodes distinctes ont été suggérées pour l'étude actuelle, celle qui se base sur l'application de la décroissance radioactive et celle qui se base sur l'utilisation de certains gaz produits industriellement au 20^{ème} siècle.

Le processus physique de la décroissance radioactive est la base de la détermination de l'âge des eaux. La décroissance radioactive d'un élément est complètement indépendante des paramètres environnementaux comme la pression, la température, le pH ou les liaisons chimiques, et dépend seulement d'un degré d'instabilité caractéristique de l'élément, exprimé par une demi vie. De la demi-vie des éléments dépendra la plage de temps d'utilisation des traceurs dans les études hydrogéologiques (Illustration 1).

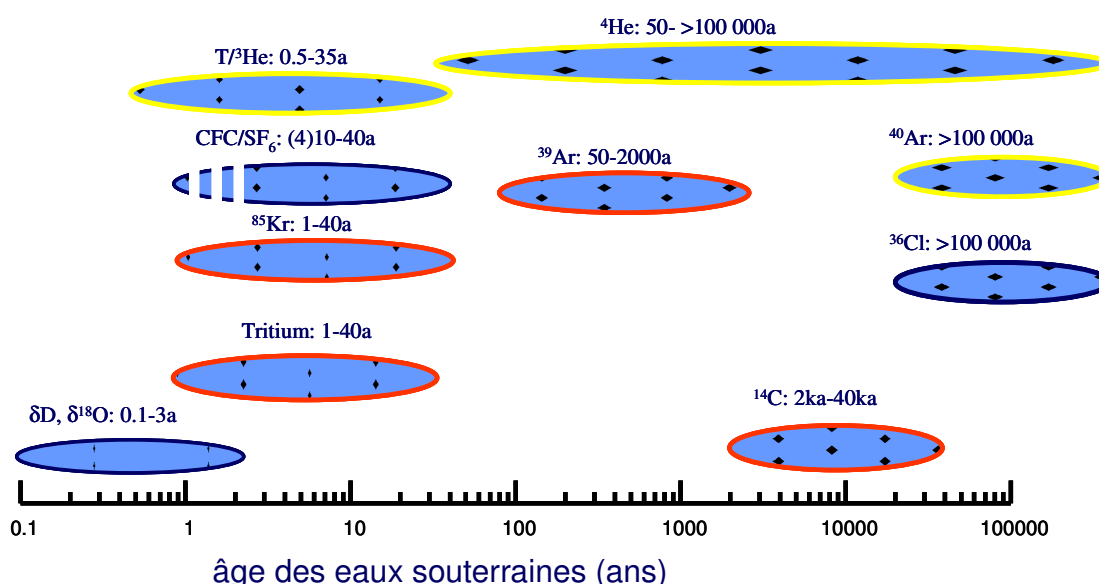


Illustration 1: Echelle de datation pour quelques éléments radioactifs et gazeux

Compte tenu de l'objectif de la présente étude, des caractéristiques hydrogéologiques des aquifères de Martinique, et de l'âge contemporain des eaux souterraines (moins de 60 ans), les méthodes de datation retenues sont donc celles utilisant le tritium de l'eau (>1960), les CFC (>1950) et le SF6 (>1970).

1.2.1. Le tritium

Le tritium, ^3H , est un traceur intime de la molécule d'eau, qui permet d'estimer le temps de transit des eaux dans l'aquifère (gamme temporelle de 0 à une quarantaine d'années). C'est un marqueur des masses d'eau contemporaines. En effet, une production artificielle s'est ajoutée à la production naturelle au cours des essais thermonucléaires aériens, pendant la période 1952 - 1963 ; les essais ont cessé depuis 1963 (Illustration 2). Par l'intermédiaire de cette production artificielle, on peut différencier les eaux qui résultent des précipitations sans ^3H nucléaire (avant 1952), des eaux de précipitations formées dans une atmosphère contenant du ^3H nucléaire (après 1952). Ce radio-isotope a été, durant ces trente dernières années, le plus utilisé en hydrogéologie notamment pour savoir si les recharges modernes d'aquifères étaient présentes, en comparant les teneurs en tritium de la fonction d'entrée du système aquifère (précipitation-évapotranspiration) et celles de la fonction de sortie (nappe atteintes par forage, sources,...).

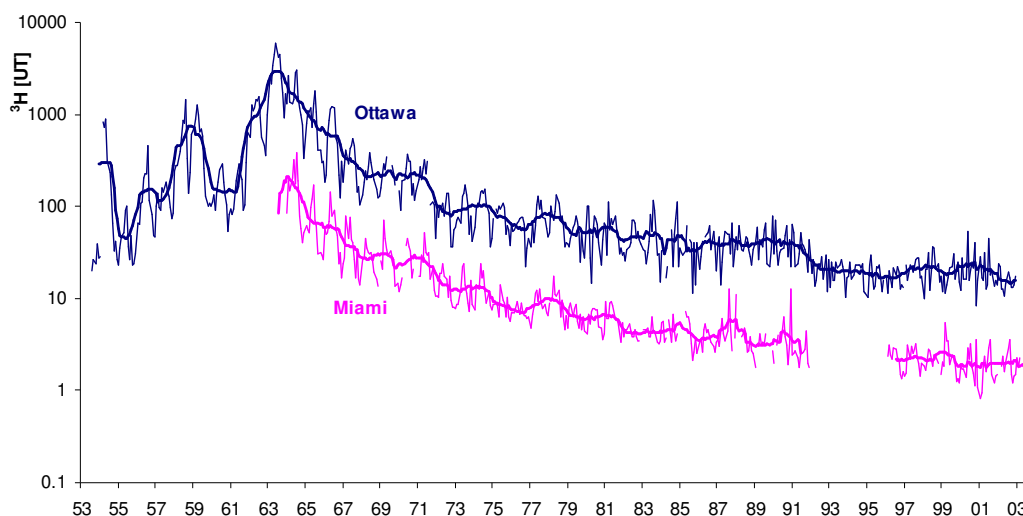


Illustration 2: Chroniques de tritium mesuré dans l'eau de pluie à Ottawa, Canada (plus longue chronique existante) et Miami (la plus proche de La Martinique) – données GNIP (IAEA/WMO, 2003)

Le facteur limitant l'utilisation de ce traceur des âges à la Martinique est la faiblesse du signal actuel de tritium dans les eaux de pluies. La station de mesure la plus proche, Miami (USA) indique des teneurs en tritium dans les eaux de pluies actuelles de l'ordre de 0,5 à 2 UT (unité tritium), variations proches de l'erreur de mesure pour cet élément.

Les données d'entrée pour le tritium sont celles de la station de Miami (IAEA/WMO, 2003). La chronique a été complétée à l'aide des données d'Orlando (USA) et Ottawa

(Canada) afin d'obtenir des valeurs moyennes annuelles pondérées par les hauteurs de pluies sur la période 1953-2007.

1.2.2. Les CFC

Le deuxième type d'éléments permettant une datation des eaux jeunes sont les gaz dissous (IAEA, 2006). Cette méthode est basée sur la mesure de gaz conservatif à l'état de trace. Les composés halogénés CFC-11 (trichlorofluorométhane), CFC-12 (trichlorodifluorométhane), et CFC-113 (trichlorotrifluorométhane) communément appelés fréons sont utilisés principalement comme gaz réfrigérants, propulseurs, solvants et agents d'expansion dans les mousses de matières plastiques. L'intérêt de l'utilisation de ces composés halogénés repose principalement sur leurs origines et leurs propriétés physico-chimiques :

- temps de résidence atmosphérique élevé,
- homogénéité des concentrations atmosphériques entre les deux hémisphères,
- pas de source naturelle, d'origine uniquement anthropique,
- bonne stabilité chimique dans le sol et dans l'eau.

Les CFC ne sont pas présents naturellement dans l'atmosphère. Leur première synthèse a été effectuée en 1928 mais ce n'est qu'au début des années 30 que leur commercialisation a commencé. Entre les années 1950 et 1960, ces gaz ont été largement diffusés et de nombreuses utilisations ont été développées. Les CFC se diffusent alors dans l'atmosphère et l'hydrosphère.

Les traceurs gazeux présents dans l'atmosphère passent la zone non saturée selon un transport diffusif avant d'entrer dans l'eau souterraine sous forme de gaz dissous suivant la loi d'Henry. La datation des eaux se base sur la comparaison des concentrations en gaz dissous dans les eaux souterraines et les chroniques de concentration des gaz dans l'atmosphère. Ces chroniques (fonction d'entrée, Illustration 3) sont parfaitement connues car mesurées en routine à plusieurs stations localisées dans les hémisphères nord et sud. Pour ce type de traceur de l'âge des eaux, il est très important de connaître la fonction d'entrée, i.e. le taux de traceur qui s'infiltre (dépendant du temps). Les premières mesures de CFC dans l'atmosphère ont été effectuées en 1971 et 1974 et un suivi systématique de ces gaz a été instauré à partir du milieu des années 1970 dans le cadre du réseau ALE/GAGE/AGAGE et à partir de 1976 par le laboratoire de suivi et diagnostic du climat de la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration, USA). Les données de concentrations de CFC rejetés dans l'atmosphère avant 1970 ont été estimées à partir des informations sur la production de ces gaz (McCarthy et al., 1977).

Dans cette étude, les chroniques d'entrées pour les CFC et le SF6 sont celles de l'hémisphère nord donné par le Climate Monitoring Diagnostics Laboratory / National Oceanic and Atmospheric Administration (CMDL/NOAA). Comparées aux données de la station de surveillance la plus proche de la Martinique, Barbados (La Barbade) les écarts entre les deux stations sont peu importants.

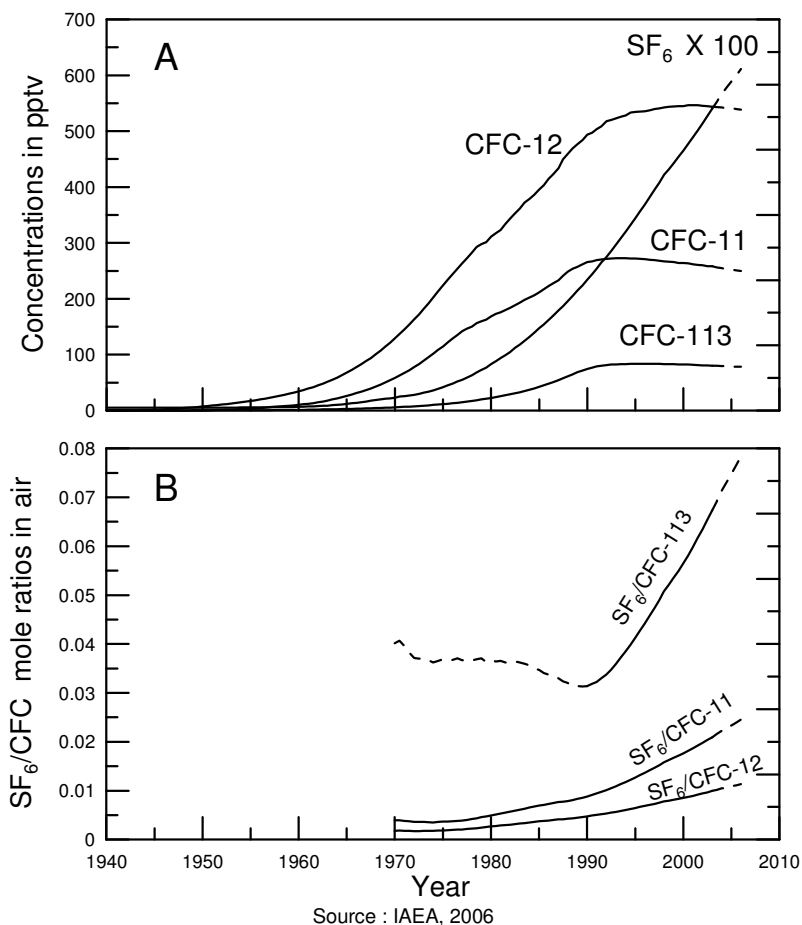


Illustration 3 : Chronique des concentrations dans l'air des CFC et SF6 et rapports entre SF6 et CFC

Les CFC sont mesurés à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse équipée d'un capteur à détecteur d'électron.

En 1987 à Montréal, les principaux pays producteurs de CFC décidèrent d'en stopper la production. En Europe, depuis le 1^{er} octobre 2000, les CFC ne peuvent plus être mis sur le marché et doivent être impérativement récupérés et détruits. Même si l'utilisation du SF6 et des CFC est maintenant limitée et les concentrations dans l'air en diminution, le démantèlement des réfrigérateurs, bombes à aérosols, double vitrage,... entraîne encore des émissions.

1.2.3. Le SF6

L'hexafluorure de soufre (SF6) est utilisé principalement pour ces capacités isolantes par l'industrie d'énergie électrique, dans les accélérateurs et la production du double vitrage. Ce gaz est également utilisé dans la production du magnésium et comme traceur pour la détection des transferts de polluants (traçage gazeux). La production

industrielle du SF6 a débuté en 1953. Le SF6 est un gaz provoquant l'effet de serre spécifiquement dénoncé par la communauté internationale (protocole de Kyoto pour les réductions d'émission et le contrôle du réchauffement global de l'atmosphère).

Le SF6 est principalement d'origine anthropique mais, contrairement aux CFC, il existe également une production géogénique de ce gaz, estimée à 1% à l'échelle mondiale mais qui peut représenter, localement, un apport important.

Ce composé ne semble affecté par aucun processus tant chimique que biologique et est donc susceptible de résider longtemps dans l'atmosphère et l'hydrosphère (INRS, 2000). Etant donné son fort pouvoir d'amplification de l'effet de serre, ses concentrations atmosphériques sont suivies, au même titre que les CFC à plusieurs endroits du globe (Illustration 3).

Le SF6 a été intensément utilisé comme traceur atmosphérique naturel et comme traceur artificiel pour des études océaniques. Ces propriétés présentent un grand intérêt pour l'évaluation des échanges gazeux, étude de dispersion et de mélanges dans les eaux des océans, lacs, rivières, estuaires. Pour les eaux souterraines, un des principaux intérêts est la faible possibilité de contaminations en SF6, en milieu rural tout du moins, car ce composé ne sert pour aucune application domestique contrairement aux CFC (Busenberg and Plummer, 2000).

Sa méthode d'analyse est similaire à celle utilisée pour les CFC avec une préconcentration initiale de type « purge-and-trap ».

La mesure de l'activité (cas des traceurs radioactifs) ou des concentrations (cas des gaz dissous) ne donne qu'une information relative de l'âge d'une eau. L'âge radiométrique d'une eau souterraine est en fait l'âge moyen d'un mélange de nombreux écoulements élémentaires. La datation des eaux souterraines ne peut donc se limiter uniquement à déterminer un âge. C'est toute une répartition des âges qu'il faut déterminer. Pour permettre une datation des eaux souterraines, il est essentiel d'établir au préalable un modèle conceptuel des circulations souterraines qui permettra notamment la détermination des principaux modes de circulation des eaux (type piston, exponentiel, modèle de mélange).

1.3. PROTOCOLE DE MESURE

1.3.1. Méthode d'échantillonnage / prélèvement

Toutes les techniques de prélèvement, d'échantillonnage et de conservation ont été validées au BRGM afin de répondre à trois objectifs :

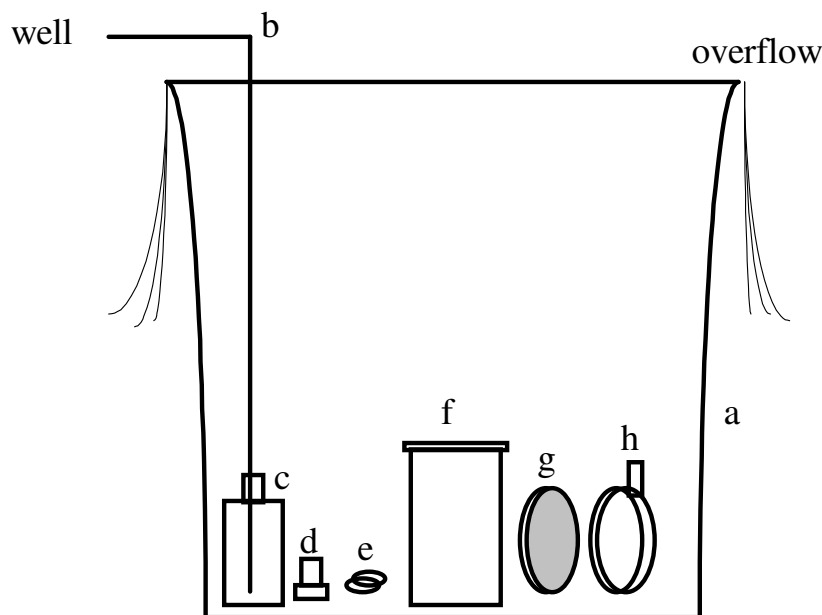
- représentativité du milieu,
- caractérisation des phénomènes,
- limitation des transformations

Elles font l'objet d'un mode opératoire spécifique qui permet de garantir la non contamination des échantillons. Les prélèvements pour mesure de CFC et SF6 dissous dans l'eau suivent ainsi le protocole développé par Oster et al. (1996).

Le prélèvement se fait dans des flacons en verre de 500 ml (pour la mesure des CFC et du SF6) eux même placés dans un récipient métallique (Illustration 4) qui sera également rempli d'eau prélevée en évitant les mélanges avec l'air ambiant. Le remplissage de la bouteille de verre et du récipient métallique se fait en permanence sous l'eau (Illustration 5).



Illustration 4 : Système de prélèvement utilisé pour les CFC et SF6



Source : IAEA, 2006

Illustration 5 : Schéma du système de prélèvement de l'eau pour analyses de CFC et SF6 a) récipient en métal, b) tuyau de prélèvement, c) flacon de verre, d) bouchon de verre, e) clip métallique pour bloquer le bouchon, f) récipient métallique, g) couvercle du récipient métallique, h) bloqueur couvercle métallique

Les analyses isotopiques (tritium) et les analyses des gaz dissous (CFC, SF6) ne font pas l'objet de normes ISO, inexistantes pour ces éléments, mais suivent un contrôle continu (utilisation de standards internes et participation à des exercices de calibration inter-laboratoires) qui permettent de garantir l'obtention de faibles incertitudes (Illustration 6).

Analyses isotopiques	Méthode	Incertainitude
Teneur en ^3H	Enrichissement électrolytique et comptage par scintillation liquide	$\pm 0,4$ UT
CFC-113, CFC-12, CFC-11, SF6	Chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à capture d'électron	$\pm 5\%$

Illustration 6 : Tableau récapitulatif des méthodes d'analyses d'isotopes et gaz dissous

Les analyses de tritium des eaux souterraines ont été réalisées par le laboratoire de la Faculté de Physique et des Sciences Informatiques de l'Université des Sciences et Technologie de Cracovie (Pologne) qui assure la mesure de bas niveau d'activité tritium. Les analyses des CFC et SF6 par chromatographie gazeuse ont été réalisées par le laboratoire Spurenstofflabor (Allemagne).

1.3.2. Localisation des points de prélèvements

Deux types d'analyses ont été réalisés :

- d'une part, l'analyse des CFC et SF6 sur les 19 sites du réseau de contrôle de surveillance de la qualité des eaux souterraines au titre de la DCE (dont certains sont connus pour être pollués en produits phytosanitaires),
- d'autre part, 7 analyses de tritium sur les sites où cette donnée permet la validation des âges déterminés par les mesures de CFC et SF6.

Afin d'optimiser les prélèvements d'eau souterraine, ceux-ci ont été réalisés en même temps que les prélèvements du réseau DCE. Dans le cadre de ce réseau sont déjà analysés les produits phytosanitaires ainsi que les ions majeurs, mineurs et les métaux. L'opération consistait donc à prélever, en plus des échantillons usuels, le volume d'eau nécessaire pour les analyses des CFC, SF6 et tritium selon le protocole présenté précédemment.



Illustration 7 : Localisation des points de prélèvements (1cm=3km)

2. Contexte géologique et hydrogéologique

2.1. CONTEXTE GEOLOGIQUE SIMPLIFIE

La Martinique, dont les terrains les plus anciens actuellement visibles à l'affleurement sont datés de la fin de l'oligocène (25 millions d'années environ), s'est édifiée en alternant phases d'activité volcanique et périodes de repos pendant lesquelles la sédimentation calcaire a pu se développer.

Les matériaux émis au cours des périodes d'activité volcanique constituent le bâti et tous les reliefs de l'île. Les formations calcaires liées aux périodes sans activité volcanique se présentent sous la forme d'affleurements discontinus, d'épaisseur et d'extension limitées, intercalés au sein des dépôts volcaniques ou les coiffant.

Les principales unités géologiques de l'île résultent donc de plusieurs phases majeures d'activité volcanique (Illustration 8). Ces unités se sont mises en place selon une progression de l'Est vers l'Ouest et du Sud vers le Nord avec, localement et temporairement, quelques récurrences.

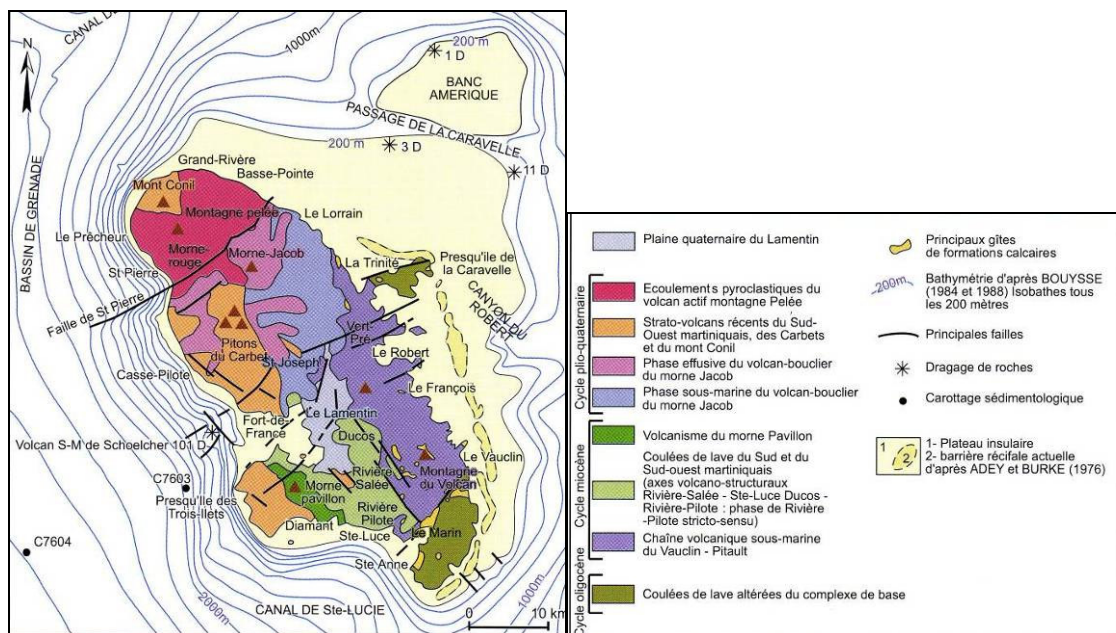


Illustration 8 : Esquisse géologique et structurale de la Martinique (Westercamp et al, 1990)

2.2. CONTEXTE HYDROGEOLOGIQUE SIMPLIFIE

Compte tenu de la nature essentiellement volcanique des terrains qui composent son sous-sol, la Martinique ne présente pas de grands aquifères continus, aux limites facilement identifiables. En effet, bien que le facteur « lithologie » soit déterminant quant aux propriétés hydrauliques d'une formation géologique, la très forte hétérogénéité des séries volcaniques, particulièrement celles mises en place en contexte aérien, ainsi que le rôle important joué par la fissuration et la fracturation contribuent à une très forte variabilité spatiale des propriétés hydrogéologiques. Le relief accusé ainsi que les effets de l'altération (altération climatique forte sous climat tropical humide, et altération hydrothermale fréquente en contexte de volcanisme actif) accentuent cette variabilité.

Les principales formations aquifères décrites ci-dessous sont définies selon une approche lithologique :

Les laves (andésites, basaltes et dacites) constituent les principaux aquifères de Martinique (à la fois en terme de volume et de répartition géographique). Leurs propriétés hydrogéologiques sont étroitement dépendantes de leur degré d'altération et de leurs conditions de fissuration et fracturation. Les principaux secteurs aquifères de type « laves » sont l'aquifère de la plaine du Lamentin, la région de Ducos/Rivière Salée, les andésites de Fond Lahaye et de Case Navire, les dacites du Piton du Carbet.

Les pyroclastites constituent les seconds types d'aquifère possédant de bonnes propriétés hydrogéologiques. Elles sont situées principalement dans le Nord de l'île (Montagne Pelée). Il s'agit de nuées ardentes présentant une perméabilité d'interstice, mises en place au sein de paléovallées et pouvant présenter des épaisseurs importantes. On peut citer comme exemple la nappe de Péroul – CDST, ou la nappe de Fond Canonville côté Ouest, et les nappes d'Ajoupa Bouillon ou de Basse Pointe côté Est.

Les hyaloclastites sont des roches volcanosédimentaires formées par l'accumulation directe de produits volcaniques fins émis en milieu sous-marin. Ces formations présentent généralement de mauvaises propriétés hydrogéologiques, sauf localement en présence de coulées de laves interstratifiées, ou si elles ont été fracturées (tectonique).

Les conglomérats et lahars sont caractérisés par leur fort degré d'altération et leur matrice argileuse abondante, leur conférant des propriétés hydrogéologiques médiocres.

Enfin, les **formations superficielles récentes** de type alluvionnaire ne montrent pas de propriétés intéressantes en raison de leurs épaisseurs et extensions limitées, ainsi que de leur teneur en argile.

2.3. CARACTERISTIQUES DES POINTS ECHANTILLONNES

L'illustration 9 synthétise les principales caractéristiques géologiques, hydrogéologiques et techniques des 19 points étudiés. L'épaisseur de zone non saturée indiquée correspond à l'épaisseur au droit du forage.

N° BSS	Masse d'eau	Commune	Lieu Dit	X	Y	Z	Géologie de l'aquifère
1166ZZ0019	Nord - 9201	Basse Pointe	Source Socco Gradis	702187	1642919	118	Nuées Ardentes
1166ZZ0023	Nord - 9201	Macouba	Source Grand Plage	699232	1645669	3	Nuées Ardentes
1166ZZ0026	Nord - 9201	Basse Pointe	Chalvet	704700	1642890	31	Nuées Ardentes
1167ZZ0024	Nord Caraïbes - 9203	Prêcheur	Rivière du Prêcheur	691089	1637394	44	Nuées Ardentes
1167ZZ0045	Nord Caraïbes - 9203	St Pierre	CDST	695500	1631760	30	Nuées Ardentes
1168ZZ0054	Nord - 9201	Ajoupa-Bouillon	Chez Lélène	703855	1640502	84	Nuées Ardentes
1169ZZ0006	Nord Atlantique - 9202	Marigot	Anse Charpentier	712531	1637909	6	Hyaloclastites 1H
1169ZZ0084	Nord Atlantique - 9202	Le Lorrain	Fond Brulé	707735	1640405	14	Hyaloclastites 1H
1174ZZ0088	Nord Atlantique - 9202	Gros Morne	La Borelli	713936	1628627	194	Laves ?
1175ZZ0106	Centre - 9204	Vert pré	Usine Yoplaît	716937	1623425	158	Basaltes
1175ZZ0153	Nord Atlantique - 9202	Trinité	Source Morne Figue	717832	1631449	89	Basaltes
1177ZZ0161	Nord Caraïbes - 9203	Schoelcher	Fond Lahaye	703597	1619100	44	Andésites
1179ZZ0070	Centre - 9204	Lamentin	Habitation Ressource	717201	1616359	10	Basaltes
1179ZZ0228	Sud Atlantique - 9205	Le François	Habitation Victoire	722462	1616514	10	Hyaloclastites
1181ZZ0132	Sud Caraïbes - 9206	Trois Ilets	Vatable	713620	1607019	14	Andésites
1182ZZ0160	Centre - 9204	Rivière Salée	Nouvelle cité	716936	1623425	20	Andésites
1183ZZ0052	Sud Caraïbes - 9206	Rivière Pilote	Fougainville	727296	1604984	25	Andésites
1184ZZ0001	Sud Caraïbes - 9206	Diamant	Dizac	710708	1601762	17	Ponces
1186ZZ0118	Sud Atlantique - 9205	Le Marin	Grand Fond	729040	1602330	28	Hyaloclastites

N° BSS	Type d'aquifère	Type de nappe	Position des crépines	Profondeur nappe avril 2007	Epaisseur de la ZNS
1166ZZ0019	Poreux	Libre	Sans objet	0 m	Sans objet
1166ZZ0023	Poreux	Libre	Sans objet	0 m	Sans objet
1166ZZ0026	Poreux	Libre	10 à 26 m	16.4 m	16 m
1167ZZ0024	Poreux	Libre ?	37 à 50 m	36.4 m	37 m
1167ZZ0045	Poreux	Libre	25 à 38 m	25.6 m	25 m
1168ZZ0054	Poreux	Libre	8 à 28 m	3.5 m	3.5 m
1169ZZ0006	Fissuré et fracturé	Captive	16 à 26 m	1.8 m	16 m
1169ZZ0084	Fissuré et fracturé	Captive ?	7 à 23 m	4.4 m	7 m
1174ZZ0088	Fissuré et fracturé	Captive	21 à 42 m	2.8 m	21 m
1175ZZ0106	Fissuré et fracturé	Captive	17 m à 37 m	Non mesurable	17 m
1175ZZ0153	Fissuré et fracturé	Libre	Sans objet	0 m	Sans objet
1177ZZ0161	Fissuré et fracturé	Captive	26 à 44 m	3.6 m	26 m
1179ZZ0070	Fissuré et fracturé	Captive	30 à 55 m	7.4 m	30 m
1179ZZ0228	Fissuré, fracturé et poreux	Captive	Inconnue	Non mesurable	?
1181ZZ0132	Fissuré et fracturé	Captive	16 à 45 m	7.4 m	16 m
1182ZZ0160	Fissuré et fracturé	Captive	28 à 64 m	6.7 m	28 m
1183ZZ0052	Fissuré et fracturé	Libre ?	12 à 28 m	9 m	12 m
1184ZZ0001	Poreux	Captive	25 à 30 m	14.4 m	25 m
1186ZZ0118	Fissuré, fracturé et poreux	Captive	? 20 à 60 m	7.9 m	20 m ?

Illustration 9 : Caractéristiques géologiques et hydrogéologiques des 19 points étudiés

Les coordonnées X et Y sont données dans le système de projection Martinique Fort Desaix UTM 20.

2.4. TEMPERATURE ET ALTITUDE DE LA RECHARGE

Il est indispensable de connaître la température et la pression de l'air à la recharge pour calculer les âges apparents à partir des concentrations en CFC dans les eaux.

Une estimation de la température moyenne de la recharge (pouvant être considérée comme la température de l'air cf. chapitre 4.1) ainsi qu'une évaluation de l'altitude de la recharge sont ainsi nécessaires.

Afin d'estimer ces paramètres, l'extension de l'aire d'alimentation ou du bassin versant hydrogéologique de chaque point a été estimée, en se basant sur les hypothèses d'extensions et de concordances, à cette échelle de travail, entre les bassins versants topographiques et hydrogéologiques (cf. Vittecoq et al, 2007).

Ces bassins versants ont été reportés d'une part sur une carte Météo France de la température moyenne interannuelle de l'air et d'autre part sur le modèle numérique de terrain, MNT (cf. Illustration 11). La carte Météo France permet de définir la température de la zone de recharge et le MNT permet de renseigner quant à l'altitude maximale de la zone de recharge.

Les résultats des estimations faites pour les points d'eau échantillonnés en avril 2007 sont résumés dans l'Illustration 10.

Indice BSS	Commune	Lieu-dit	T° eau	T °C Air Carte MF au point	Altitude max de recharge (m)	T °C Air Carte MF pour Alt	T °C pour calcul CFC + ou - 1 °C	Incertitude Alt max (m)
1166ZZ0019	Basse Pointe	Source Socco Gradis	26.4	25	1246	21 à 22	21	200
1166ZZ0023	Macouba	Source Nord Plage	26.4	26	1287	21 à 22	21	200
1166ZZ0026	Basse Pointe	Chalvet	26.8	25 à 26	100	25 à 26	25	10
1167ZZ0024	Prêcheur	Rivière du Prêcheur	27.9	24 à 25	1273	22 à 23	22	200
1167ZZ0045	St Pierre	CDST	27.4	26 à 27	1174	22 à 23	22	200
1168ZZ0054	Ajoupa-Bouillon	Chez Lélène	26.5	25	1239	22 à 23	22	500
1169ZZ0006	Marigot	Anse Charpentier	28.1	24 à 25	370	24 à 25	24	25
1169ZZ0084	Le Lorrain	Fond Brulé	28.7	25	773	22 à 23	22	50
1174ZZ0088	Gros Morne	La Borelli	26.4	24 à 25	466	23 à 24	23	50
1175ZZ0106	Vert pré	Usine Yoplait	29.3	25 à 26	252	25 à 26	25	50
1175ZZ0153	Trinité	Source Morne Figue	27.4	25 à 26	231	25 à 26	25	25
1177ZZ0161	Schoelcher	Fond Lahaye	28.1	25 à 26	490	24 à 25	24	25
1179ZZ0228	Le François	Habitation Victoire	29.4	25 à 26	350	25 à 26	25	25
1179ZZ070	Lamentin	Habitation Ressource	27.8	26 à 27	700	23 à 26	24	700
1181ZZ0132	Trois Ilets	Vatable	29.8	25 à 26	347	25 à 26	25	25
1182ZZ0160	Rivière Salée	Nouvelle cité	29.6	25 à 26	170	25 à 26	25	25
1183ZZ0052	Rivière Pilote	Fougainville	28.6	25	340	25	25	50
1184ZZ0001	Diamant	Dizac	30.5	26 à 27	381	26	26	50
1186ZZ0118	Le Marin	Grand Fond	28.1	25 à 26	340	25 à 26	25	25

Illustration 10 : Résultats de l'estimation de la température et altitude de recharge pour les 19 points de l'étude

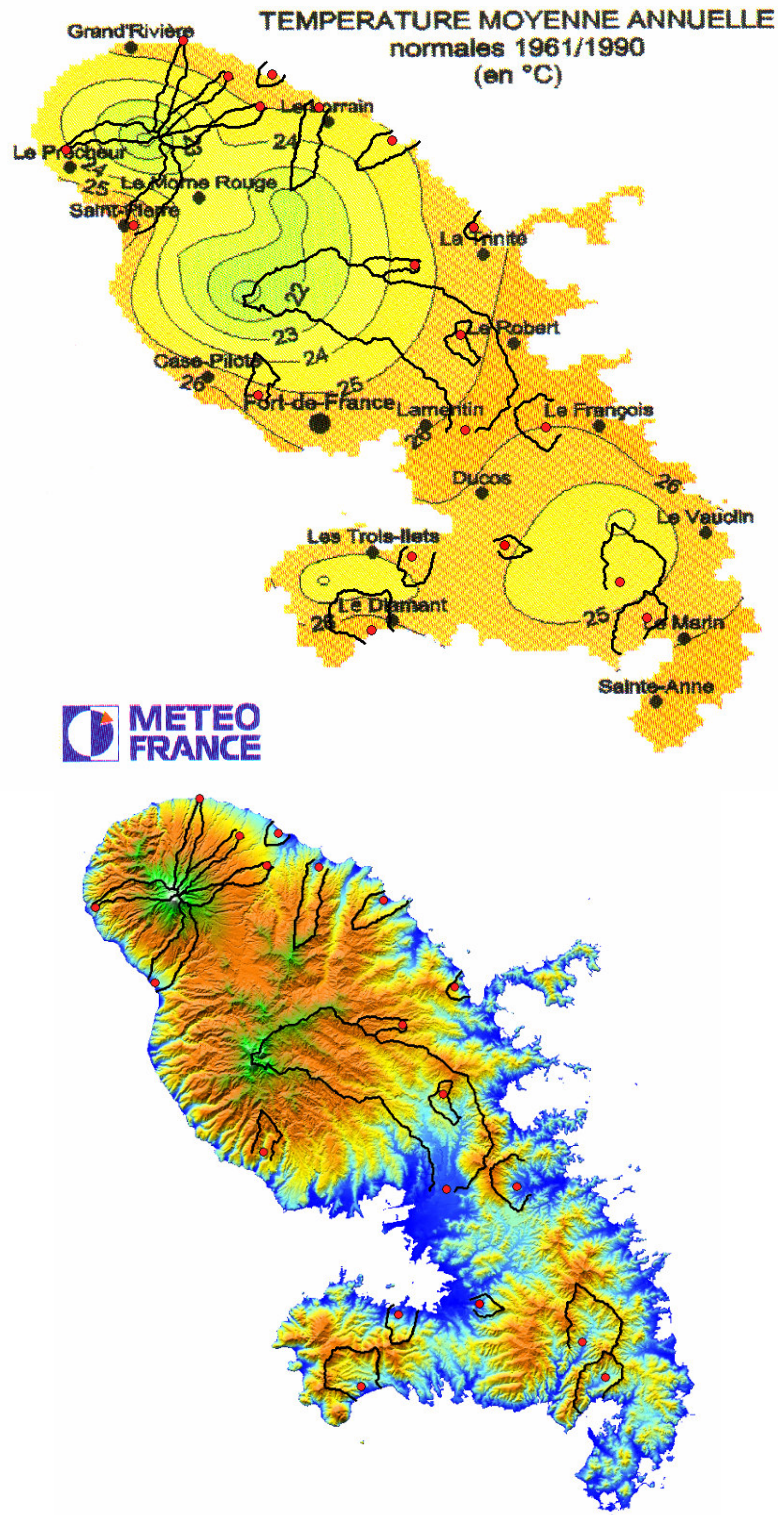


Illustration 11 : Extension (en noire) des'aires d'alimentation estimées pour les points étudiés, sur fond de carte de température moyenne annuelle (Source Météo France) et du MNT

3. Résultat des analyses nitrates et phytosanitaires

3.1. MESURES IN SITU

Les prélèvements ont été réalisés entre le 17 et le 26 avril 2007. Les mesures in situ (Illustration 12) montrent une forte variabilité pour tous les paramètres. Les conductivités varient de manière particulièrement importante, de 242 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 2170 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Six eaux (en bleu et gras dans le tableau) se situeraient en conditions peu oxydantes voire réductrices, les concentrations en oxygène dissous étant inférieures ou proches de 20%. Les eaux de ces aquifères localement captifs peuvent présenter de très faibles concentrations en nitrates du fait de phénomènes de dénitrification qui peuvent se présenter dans des milieux réducteurs.

Indice BSS	Commune	Lieu-dit	T °C in situ	Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	O2 (%)	O2 (mg/l)	COD (mg/l)
1166ZZ0019	Basse Pointe	Source Socco Gradis	26.4	331	7.11	46.8	3.67	0.9
1166ZZ0023	Macouba	Source Grand Plage	26.4	455	7.21	42.5	3.41	2.1
1166ZZ0026	Basse Pointe	Chalvet	26.8	399	6.55	44.1	3.29	2.6
1167ZZ0024	Prêcheur	Rivière du Prêcheur	27.9	242	7.15	37.1	2.89	3.0
1167ZZ0045	St Pierre	CDST	27.4	166	6.69	40.9	3.16	5.4
1168ZZ0054	Ajoupa-Bouillon	Chez Lélène	26.5	344	6.85	38.1	3.02	1.8
1169ZZ0006	Marigot	Anse Charpentier	28.1	476	7.38	10.1	0.78	1.5
1169ZZ0084	Le Lorrain	Fond Brulé	28.7	365	6.48	34.9	2.66	1.8
1174ZZ0088	Gros Morne	La Borelli	26.4	194	7.17	20.5	1.63	3.0
1175ZZ0106	Vert pré	Usine Yoplait	29.3	305	6.73	43.8	3.31	0.9
1175ZZ0153	Trinité	Source Morne Figue	27.4	296	7.16	32.7	2.53	1.2
1177ZZ0161	Schoelcher	Fond Lahaye	28.1	1077		51.1	4.02	2.1
1179ZZ0070	Lamentin	Habitation Ressource	29.4	481	7.70	14.6	1.13	1.4
1179ZZ0228	Le François	Habitation Victoire	27.8	610	6.80	20.5	1.50	0.8
1181ZZ0132	Trois Ilets	Vatable	29.8	2170	7.25	35.1	2.62	3.8
1182ZZ0160	Rivière Salée	Nouvelle cité	29.6	1839	7.96	25.8	1.97	1.7
1183ZZ0052	Rivière Pilote	Fougainville	28.6	444	6.32	17.0	1.31	2.2
1184ZZ0001	Diamant	Dizac	30.5	818	6.71	17.0	1.29	9.3
1186ZZ0118	Le Marin	Grand Fond	28.1	1468	6.88	22.4	1.74	8.9

Illustration 12 : Paramètres physico-chimiques mesurés sur les 19 points de la campagne d'avril 2007 (COD : carbone organique dissous)

3.2. NITRATES

Les concentrations en nitrates mesurées sur les 19 points étudiés sont synthétisées dans l'illustration 13:

N° BSS	Commune	Lieu Dit	Date de prélèvement	[NO3] en mg/l
1166ZZ0019	Basse Pointe	Source Socco Gradis	25/04/2007	29.6
1166ZZ0023	Macouba	Source Grand Plage	18/04/2007	46.4
1166ZZ0026	Basse Pointe	Chalvet	17/04/2007	44
1167ZZ0024	Prêcheur	Rivière du Prêcheur	24/04/2007	11.6
1167ZZ0045	St Pierre	CDST	24/04/2007	6.9
1168ZZ0054	Ajoupa-Bouillon	Chez Lélène	17/04/2007	43.1
1169ZZ0006	Marigot	Anse Charpentier	18/04/2007	0.7
1169ZZ0084	Le Lorrain	Fond Brulé	18/04/2007	47.6
1174ZZ0088	Gros Morne	La Borelli	23/04/2007	1
1175ZZ0106	Vert pré	Usine Yoplait	26/04/2007	22.1
1175ZZ0153	Trinité	Source Morne Figue	26/04/2007	< LQ (0.5)
1177ZZ0161	Schoelcher	Fond Lahaye	16/04/2007	2
1179ZZ0070	Lamentin	Habitation Ressource	20/04/2007	< LQ (0.5)
1179ZZ0228	Le François	Habitation Victoire	20/04/2007	7.7
1181ZZ0132	Trois Ilets	Vatable	19/04/2007	2.6
1182ZZ0160	Rivière Salée	Nouvelle cité	20/04/2007	< LQ (0.5)
1183ZZ0052	Rivière Pilote	Fougainville	23/04/2007	23.4
1184ZZ0001	Diamant	Dizac	19/04/2007	4.2
1186ZZ0118	Le Marin	Grand Fond	23/04/2007	11.4

Illustration 13 : Concentrations en nitrates des points étudiés

Globalement la moitié des points présente des concentrations en nitrates inférieures à 12 mg.l⁻¹ et l'autre moitié des concentrations en nitrates comprises entre 20 et 50 mg.l⁻¹.

L'ion nitrate (NO₃⁻) est la forme la plus oxydée de l'azote. Ses sources naturelles sont principalement les pluies et les interactions avec le sol et la végétation.

Les sources anthropiques de nitrates sont nombreuses et essentiellement liées au lessivage des engrais minéraux ou organiques et aux rejets domestiques. Dans un milieu tropical avec une végétation abondante on admet généralement qu'une teneur supérieure à 10 mg.l⁻¹ traduit un apport anthropique. **Ainsi, on peut considérer qu'au moins la moitié des eaux étudiées est impactée par des sources anthropiques de nitrates.**

La carte présentée dans l'illustration 14 permet de visualiser la répartition géographique des concentrations mesurées. Le tableau présenté dans l'illustration 15 donne l'historique des mesures de nitrates réalisées depuis 2004 sur les points étudiés (SS pour Saison Sèche et SP pour Saison des Pluies).

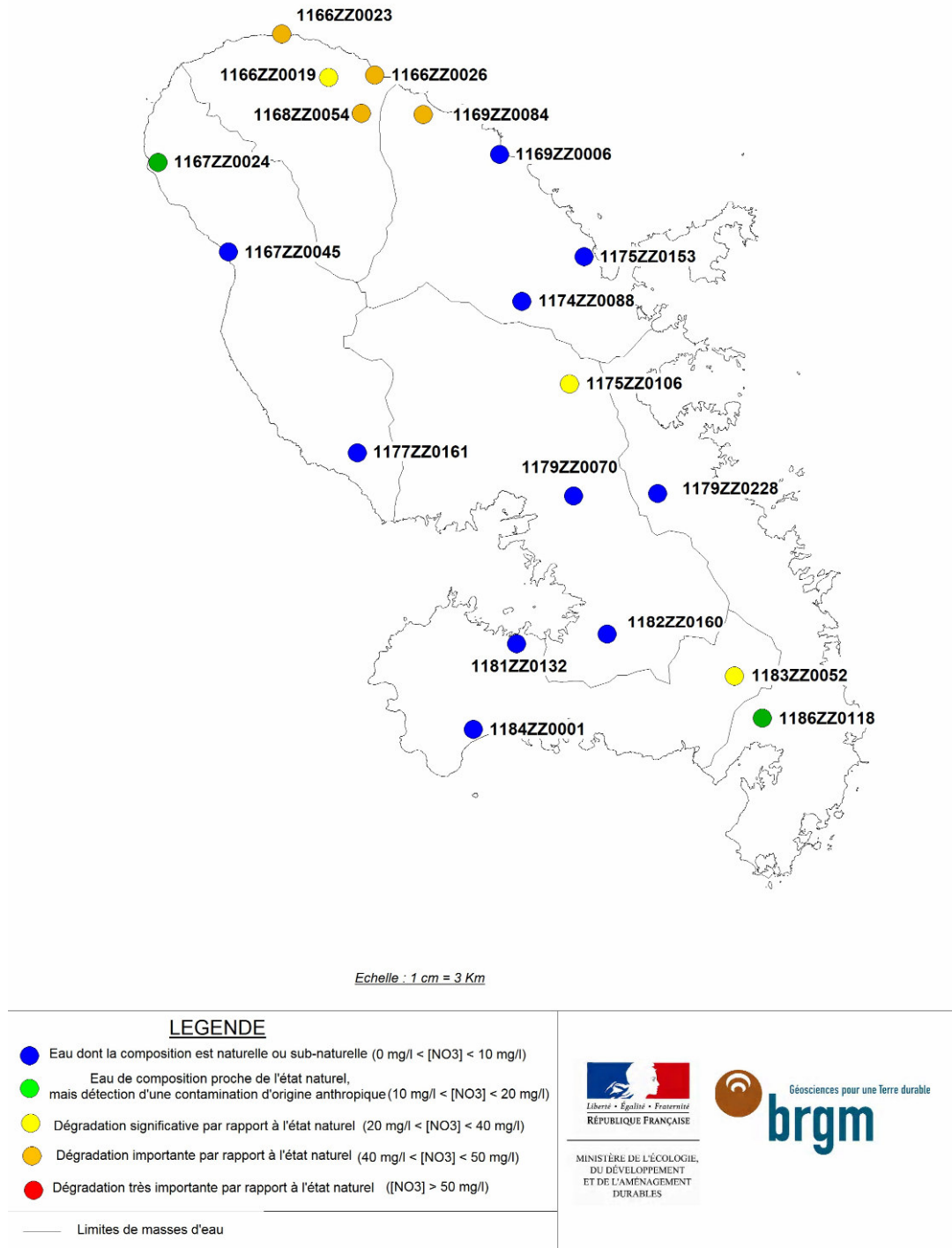


Illustration 14 : Répartition des concentrations en nitrates en avril 2007

N° BSS	Commune	Lieu Dit	SS 2004	SP 2004	SP 2005	SS 2006	SP 2006	SS 2007
1175ZZ0153	Trinité	Source Morne Figue	3.6	4.6	0.7	2.4	4	< LQ (0.5)
1179ZZ0070	Lamentin	Habitation Ressource	0.1	3.4	< LQ (0.5)	< LQ (0.5)	0.6	< LQ (0.5)
1182ZZ0160	Rivière Salée	Nouvelle cité	-	-	-	-	-	< LQ (0.5)
1169ZZ0006	Marigot	Anse Charpentier	< LQ (0.5)	1.3	2.6	< LQ (0.5)	< LQ (0.5)	0.7
1174ZZ0088	Gros Morne	La Borelli	1.0	< LQ (0.5)	< LQ (0.5)	< LQ (0.5)	< LQ (0.5)	1
1177ZZ0161	Schoelcher	Fond Lahaye	1.2	2.9	1.6	1.7	2.6	2
1181ZZ0132	Trois Ilets	Vatable	1.0	0.3	0.7	< LQ (0.5)	2	2.6
1184ZZ0001	Diamant	Dizac	1.5	< LQ (0.5)	-	-	-	4.2
1167ZZ0045	St Pierre	CDST	-	-	10.3	8.7	4.5	6.9
1179ZZ0228	Le François	Habitation Victoire	6.5	8.0	8.2	6.5	6.3	7.7
1186ZZ0118	Le Marin	Grand Fond	11.8	12.7	12.3	11.8	12.1	11.4
1167ZZ0024	Prêcheur	Rivière du Prêcheur	3.3	4.1	4.4	6.1	9.6	11.6
1175ZZ0106	Vert pré	Usine Yoplait	19.8	20.1	20.7	22.4	20.1	22.1
1183ZZ0052	Rivière Pilote	Fougainville	4.1	22.2	21.3	20.9	13.7	23.4
1166ZZ0019	Basse Pointe	Source Socco Gradis	-	-	-	-	-	29.6
1168ZZ0054	Ajoupa-Bouillon	Chez Lélène	5.6	46.8	41.2	36.6	40.8	43.1
1166ZZ0026	Basse Pointe	Chalvet	-	-	48.9	47.0	44	44
1166ZZ0023	Macouba	Source Grand Plage	-	-	-	-	-	46.4
1169ZZ0084	Le Lorrain	Fond Brulé	-	-	39.0	35.5	45.6	47.6

Illustration 15 : Historique des concentrations en nitrates (exprimées en mg.l-1) mesurées sur les 19 points étudiés

Pour un point donné, les concentrations sont assez stables sur la période 2004-2007 comparé à la forte gamme de valeurs mesurées pour tous les points suivis. Deux valeurs relevées lors de la première campagne de mesure (SS2004) sont vraisemblablement faussées par le fait que le forage venait d'être réalisé et que le pompage n'a pas été suffisant. Ceci concerne les piézomètres 1183ZZ0052 (Fougainville) et 1168ZZ0054 (Chez Lélène).

Quelques points présentent des augmentations notables (malgré l'alternance saison des pluies/saison sèche) et sont présentés sur les histogrammes ci-dessous (Illustration 16 et Illustration 17).

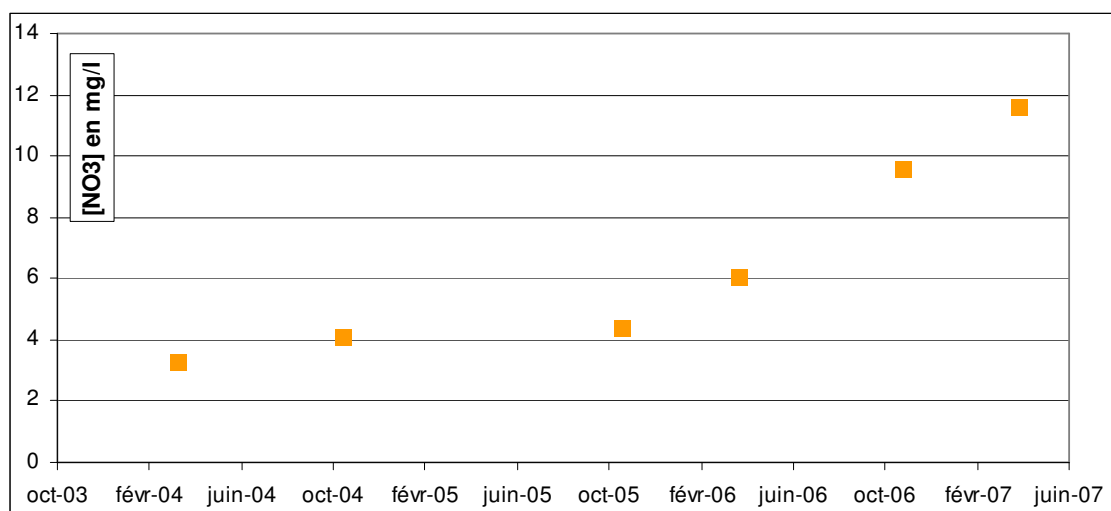


Illustration 16 : Evolution des concentrations en nitrates au piézomètre 1167ZZ0024 (Prêcheur)

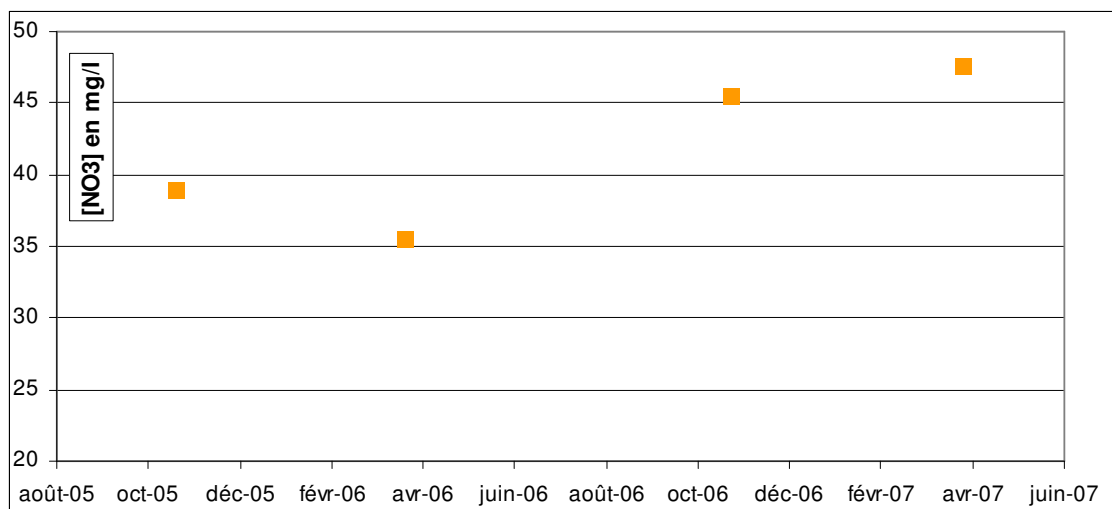


Illustration 17 : Evolution des concentrations en nitrates au piézomètre 1169ZZ0084 (Lorrain – Fond Brulé)

Les fortes concentrations ($>25 \text{ mg.l}^{-1}$) s'observent dans les secteurs les plus agricoles de l'île, à savoir la partie Nord Atlantique (ce secteur est cultivé en bananes depuis plus de 30 ans).

La présence en forte concentration des nitrates est un premier « indicateur » de vulnérabilité des aquifères. En effet, des apports azotés importants sont réalisés en agriculture depuis une cinquantaine d'année. Une eau souterraine contaminée par les nitrates est donc une eau relativement jeune (moins de 50 ans, approximativement).

Néanmoins la réciproque n'est pas valable, une eau n'ayant pas de nitrates n'est pas forcément âgée. Des processus de dénitrification naturelle peuvent exister au sein de nappes captives. Celles-ci présentent alors des concentrations très faibles voir nulles en nitrates alors que ceux-ci étaient présents lors de l'infiltration de l'eau ou encore la pression anthropique peut être très limitée.

3.3. PRODUITS PHYTOSANITAIRES

Une carte (Illustration 18) et un tableau (Illustration 19) synthétisent les résultats des analyses des produits phytosanitaires réalisées au cours de la campagne d'avril 2007. Les données de la sole agricole sont celles de 2004 (source CNASEA) et quelques changements peuvent avoir eu lieu entre ces deux périodes. 17 des 19 points échantillonnés sont contaminés par des produits phytosanitaires. Certains de ces produits résultent d'une utilisation ancienne et d'autres d'une utilisation beaucoup plus récente. Ils sont classés dans l'illustration 20 en fonction de leur usage ancien ou récent. La dieldrine est classée en usage ancien et récent, car elle est interdite en usage agricole mais autorisée en traitement anti-termite dans le bâtiment. D'autre part, le monuron et le monolinuron n'étant pas autorisés en France (<http://e-phy.agriculture.gouv.fr/>) et n'ayant pas d'information quant à un éventuel usage ancien, ils n'ont pas été intégrés au tableau (ils ont néanmoins été retrouvés dans les eaux).

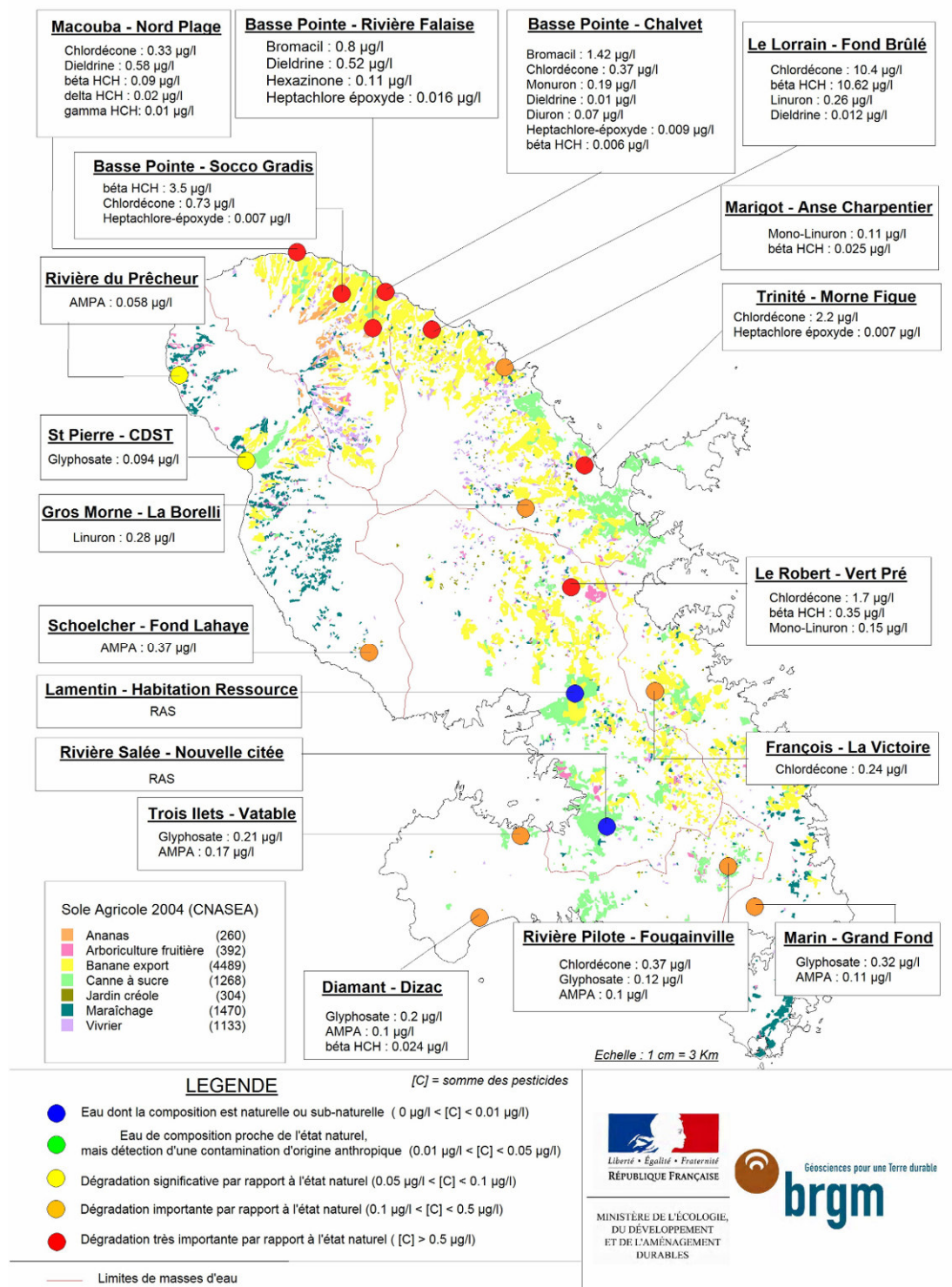


Illustration 18 : Représentation cartographique des analyses phytosanitaires des eaux souterraines échantillonnées en avril 2007 et de la sole agricole de 2004 (CNASEA)

	Bromacil	Chlordécone	Dieldrine	Diuron	Heptachlore époxyde	Hexazinon	beta HCH	delta HCH	gamma HCH (lindane)	Monuron	Linuron	Mono- linuron	AMPA	Glyphosate	Total
Limite de quantification	0.05	0.2	0.01	0.05	0.005	0.035	0.005	0.005	0.005	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
Unité	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	
Norme DCE	0.1	0.1	0.03	0.1	0.03	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
unité	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	
N° BSS	Commune	Lieu Dit	Date prélèvement												
1166ZZ0019	Basse Pointe	Source Socco Gradis	25/04/2007	< LO	0.7	< LO	< LO	0.01	< LO	3.51	< LO	< LO	< LO	< LO	4.2
1166ZZ0023	Macouba	Source Grand Plage	18/04/2007	< LO	0.3	0.58	< LO	< LO	0.09	0.02	0.01	< LO	< LO	< LO	1.0
1166ZZ0026	Basse Pointe	Chalvet	25/04/2007	1.4	0.4	0.01	0.071	0.01	< LO	0.01	< LO	0.19	< LO	< LO	2.1
1167ZZ0024	Prêcheur	Prêcheur	24/04/2007	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	0.06	0.1
1167ZZ0045	St Pierre	CDST	24/04/2007	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	0.09	0.1
1168ZZ0054	Ajoupa-Bouillon	Chez Lélène	18/04/2007	0.8	< LO	0.52	< LO	0.02	0.11	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	1.5
1169ZZ0006	Marigot	Anse Charpentier	18/04/2007	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	0.03	< LO	< LO	< LO	0.11	< LO	0.1
1169ZZ0084	Le Lorrain	Fond Brulé	18/04/2007	< LO	10.4	0.01	< LO	< LO	10.62	< LO	< LO	< LO	0.26	< LO	21.3
1174ZZ0088	Gros Morne	La Borelli	23/04/2007	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	0.28	< LO	< LO	0.3
1175ZZ0106	Vert pré	Usine Yoplait	26/04/2007	< LO	1.7	< LO	< LO	0.01	< LO	0.35	< LO	< LO	0.15	< LO	2.2
1175ZZ0153	Trinite	Source Morne Figue	26/04/2007	< LO	2.2	< LO	< LO	0.01	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	2.2
1177ZZ0161	Schoelcher	Fond Lahaye	18/04/2007	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	0.37	< LO	0.4
1179ZZ0070	Lamenin	Habitation Ressource	20/04/2007	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	0.0
1179ZZ0228	Le Francois	Habitation Victoire	20/04/2007	< LO	0.2	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	0.0
1181ZZ0132	Trois Ilets	Vatable	19/04/2007	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	0.17	0.21
1182ZZ0160	Rivière Salée	Nouvelle cité	20/04/2007	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	0.0
1183ZZ0052	Rivière Pilote	Fougainville	23/04/2007	< LO	0.4	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	0.10	0.13	0.6
1184ZZ0001	Diamant	Dizac	19/04/2007	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	0.02	< LO	< LO	< LO	0.10	< LO	0.3
1186ZZ0118	Le Marin	Grand Fond	23/04/2007	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	< LO	0.11	0.32	0.4

Illustration 19 : Synthèse des produits phytosanitaires détectés lors de la campagne de prélèvement de la saison sèche 2007.

Usage	Molécules	Catégorie
Usage Ancien	Chlordécone	Insecticide
	Heptachlore époxyde	Insecticide
	Famille HCH	Insecticide et ses produits de dégradation
Usage Ancien et récent	Dieldrine	Insecticide
Usage Récent	Bromacil	Herbicide
	Hexazinon	Herbicide
	Glyphosate	Herbicide
	AMPA	Produit de dégradation du Glyphosate
	Linuron	Herbicide
	Diuron	Herbicide

Illustration 20 : Classement des molécules retrouvées en fonction de leur usage

4. Résultats des analyses CFC, SF6 et tritium

Les concentrations en CFC et SF6 ont été mesurées dans tous les échantillons d'eau souterraine ; ensuite quelques analyses de tritium ont également été réalisées afin de permettre le calage de certains âges (surtout en cas de mélange d'eaux d'âge différents). Les résultats des analyses des CFC, SF6 et tritium sont présentés dans l'illustration 21.

Commune	Lieu-dit	Code BSS	CFC-12 pmol.l ⁻¹	CFC-11 pmol.l ⁻¹	CFC-113 pmol.l ⁻¹	SF6 fmol.l ⁻¹	H3 UT
Basse Pointe	Source Socco Gradis	1166ZZ0019	1,1	1,9	0,11	0,20	
Macouba	Source Grand Plage	1166ZZ0023	1,1	2,2	0,14	0,80	
Precheur	Rivière du Prêcheur	1166ZZ0024	1,2	2,2	0,16	0,80	
Basse Pointe	Chalvet	1166ZZ0026	1,4	3,0	0,21	1,10	0.9 ± 0.4
St Pierre	CDST	1167ZZ0045	1,6	3,5	0,22	1,60	0.9 ± 0.3
Ajoupa-Bouillon	Chez Lélène	1168ZZ0054	1,5	2,5	0,24	1,10	
Marigot	Anse Charpentier	1169ZZ0006	0,12	0,15	0,03	0,60	
Le Lorrain	Fond Brulé	1169ZZ0084	1,5	2,3	0,22	1,40	0.6 ± 0.3
Gros Morne	La Borelli	1174ZZ0088	0,09	0,07	<0,01	<0,1	
Vert pre	Usine Yoplait	1175ZZ0106	1,2	2,1	0,16	1,00	
Trinité	Source Morne Figue	1175ZZ0153	2,0	2,1	0,20	1,30	
Schoelcher	Fond Lahaye	1177ZZ0161	0,12	0,24	0,04	0,10	0.1 ± 0.3
Lamentin	Habitation ressource	1179ZZ0070	0,07	0,14	0,03	<0,1	
Le Francois	Habitation Victoire	1179ZZ0228	1,2	0,9	0,07	0,50	0.8 ± 0.3
Trois Ilets	Vatable	1181ZZ0132	0,7	0,7	0,09	0,70	
Rivière Pilote	Fougainville	1183ZZ0052	1,6	1,9	0,17	0,80	1.1 ± 0.4
Diamant	Dizac	1184ZZ0001	0,04	0,18	0,04	<0,1	
Le Marin	Grand Fond	1186ZZ0118	1,0	0,9	0,06	0,70	0.7 ± 0.4
Rivière Salée	Nouvelle Citée	1182ZZ0160	0,04	0,06	0,01	0,10	

Illustration 21 : Concentrations (picomol.l⁻¹ (10-12) et femtomol.l⁻¹(10-15)) en CFC, SF6 et tritium des échantillons de La Martinique – avril 2007

4.1. FACTEURS INFLUENÇANT LA DETERMINATION DES AGES APPARENTS

Plusieurs facteurs peuvent affecter la détermination des âges « apparents » de l'eau à partir des données de concentrations en CFC et SF6.

- **Contamination par l'air ambiant**

Le plus commun est une contamination par l'air ambiant à fortes concentrations en gaz par rapport à l'eau souterraine lors de l'échantillonnage. Toutes les précautions ont été prises pour éviter ce problème mais les conditions de terrain ne permettent pas toujours de se protéger totalement de ce risque.

- **Contamination locale de l'atmosphère**

Le deuxième problème fréquent est celui de la contamination locale de l'atmosphère par un ou plusieurs gaz du fait notamment de la proximité d'une source de ce(s) gaz. C'est le cas dans un milieu urbain (Busenberg et Plummer, 1992, Ho et al., 1998, MacDonald et al., 2003, Santella et al., 2003, Darling and Gooddy, 2007) ou à proximité des sites de rejets des eaux usées ou décharges (Schultz et al., 1976, Busenberg et Plummer, 1992, Cook et Salomon, 1997).

Les décharges sauvages sont malheureusement encore trop présentes en Martinique, et il n'est pas rare de retrouver dans les ravines des réfrigérateurs et autres appareils d'électroménager, sources de CFC. D'autre part, les CFC sont encore présents et utilisés dans un certain nombre de vieux climatiseurs, participant ainsi à la contamination locale de l'atmosphère par ces gaz.

- **Epaisseur de la Zone Non Saturée (ZNS)**

Dans le cas d'une zone non saturée de forte épaisseur il peut y avoir une surestimation de l'âge des eaux du fait d'une mise à zéro de l'horloge retardée (l'eau des pores de la ZNS a une composition en CFC et SF6 proche de celle de l'air). Il est raisonnable de penser que pour une ZNS inférieure à 10 mètres la concentration en SF6 reflète celle de l'atmosphère (Busenberg et al., 1993). Si l'effet de la zone non saturée n'est pas pris en compte, les âges des eaux souterraines peuvent être surestimés, par exemple de 1 à 2 ans pour une ZNS de 10 mètres (Cook et Salomon, 1995). L'écart d'estimation des âges selon l'épaisseur de la ZNS dépend du type et de la teneur en eau des sols.

La plupart des points étudiés sont rattachés à des nappes captives (ou semi-captives), et l'extension de l'aquifère reste méconnue. L'épaisseur de la zone non saturée au niveau de la partie libre de ces nappes (en altitude) n'est pas connue.

- **Altitude et température de la recharge**

La température de la recharge qui correspond à la température d'équilibre air-air au moment où l'échantillon d'eau est isolé de l'atmosphère est importante dans le calcul des âges CFC (IAEA, 2006). La température de recharge peut-être considérée comme la température annuelle de l'air dans le cas d'une ZNS importante (Mazor, 1972). Dans cette étude, la température de la recharge est estimée d'après la température moyenne de l'air (voir §2.4). Cette estimation de la température peut facilement varier de quelques degrés étant donné les forts reliefs à la Martinique. Une augmentation de l'altitude moyenne de recharge peut également entraîner une diminution de la température estimée de cette recharge. Une variation de ces facteurs a été testée lors de la détermination des âges « apparents » et est prise en compte dans le calcul de l'incertitude.

- **Excès d'air**

Le phénomène d'excès d'air (concentration en gaz dissous dans l'aquifère plus importante que celle attendue, Heaton et Vogel, 1981) peut être important surtout pour le SF6. Il est quasiment négligeable dans le cas du CFC-11 du fait de la haute solubilité de ce gaz (Plummer et Busenberg, 2000, IAEA, 2006).

- **Effet de sorption**

Les effets de sorption sont surtout fréquents dans les milieux riches en carbone organique dissous (COD). L'effet de sorption est minimal pour le CFC-113 et nul pour le SF6. Les concentrations en COD sont, à l'exception de trois points, inférieures à 3 mg.l⁻¹. Pour les points où les teneurs en COD sont les plus élevées (1184ZZ0001 et 1186ZZ0118), il n'y a pas d'indice de sorption des CFC par rapport au SF6.

- **Dégradation microbienne**

La dégradation microbienne affecte les concentrations en CFC sous milieu anaérobie. La dégradation de CFC-11 en milieu anoxique est plus importante (facteur 10) que la dégradation du CFC-12 et du CFC-113 (Cook et al., 1995, Oster et al., 1996). Les données de terrain indiquent que quelques eaux sont en milieu anaérobie. Dans ce cas une adsorption est possible et les âges SF6 (gaz non affecté par ce phénomène) ainsi que le CFC-12 permettent de déterminer l'importance de ce paramètre dans la détermination des âges. Les eaux étudiées présentent toutes un taux d'oxygène supérieur à 10%, une dégradation microbienne des CFC est donc peu probable. En milieu réducteur la détermination des âges s'est toutefois basée en priorité sur les données de CFC-12 et SF6.

4.2. APPLICATION AUX ECHANTILLONS ETUDIES

Sur l'ensemble des échantillons, il apparaît une fréquente contamination en SF6 et la contamination en CFC-12 de quelques points (Illustration 22).

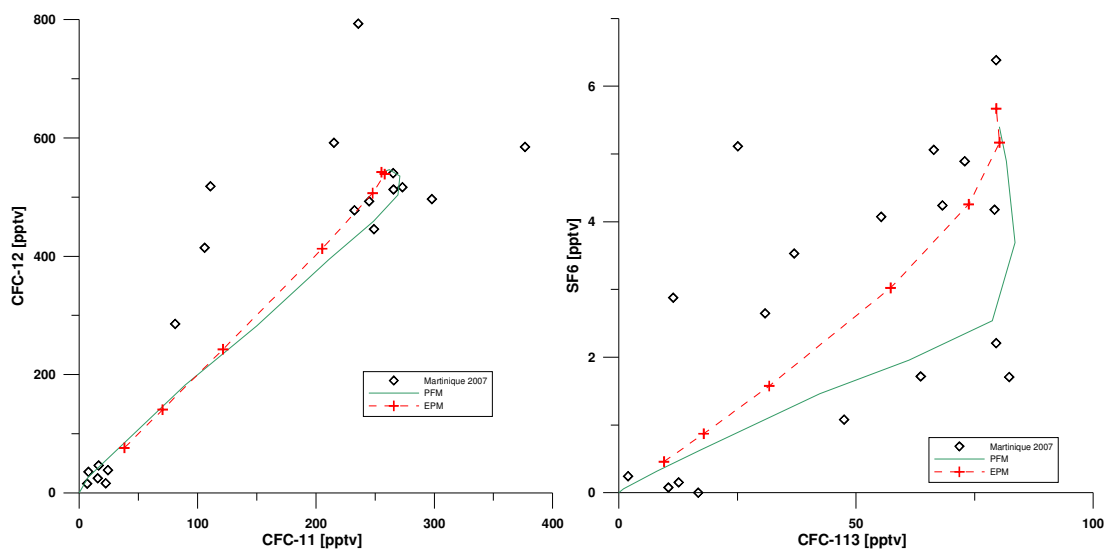


Illustration 22 : Tracé des comparaisons entre les concentrations en CFC-12 et CFC-11 et SF6 et CFC-113 des eaux de la Martinique et modèles piston flow (PFM) et exponentiel (EPM)

Ces contaminations peuvent être dues à un problème d'échantillonnage ou une contamination locale de l'atmosphère. Dans toutes les zones d'études des décharges sauvages peuvent être des sources de contamination anthropique.

Pour le SF6, une contamination est attendue du fait de la possible présence naturelle du SF6 dans des milieux volcaniques, métamorphiques, hydrothermaux et même d'origine sédimentaire (Busenberg et Plummer, 2000) et également au niveau de décharges et rejets de STEP. En effet, récemment il a été montré que la production géogénique de SF6 dans des milieux basaltiques (Koh et al, 2007) peut être importante, attribuée majoritairement aux minéraux présents dans les roches.

Les points CDST (St-Pierre, 1167ZZ0045) et dans une moindre mesure Chalvet (Basse Pointe, 1166ZZ0026), Rivière du Prêcheur (Prêcheur, 1166ZZ0024), source Nord plage (Macouba, 1166ZZ0023) et source Socco Gradis (Basse Pointe, 1166ZZ0019) montrent une contamination en CFC-11 (Illustration 23).

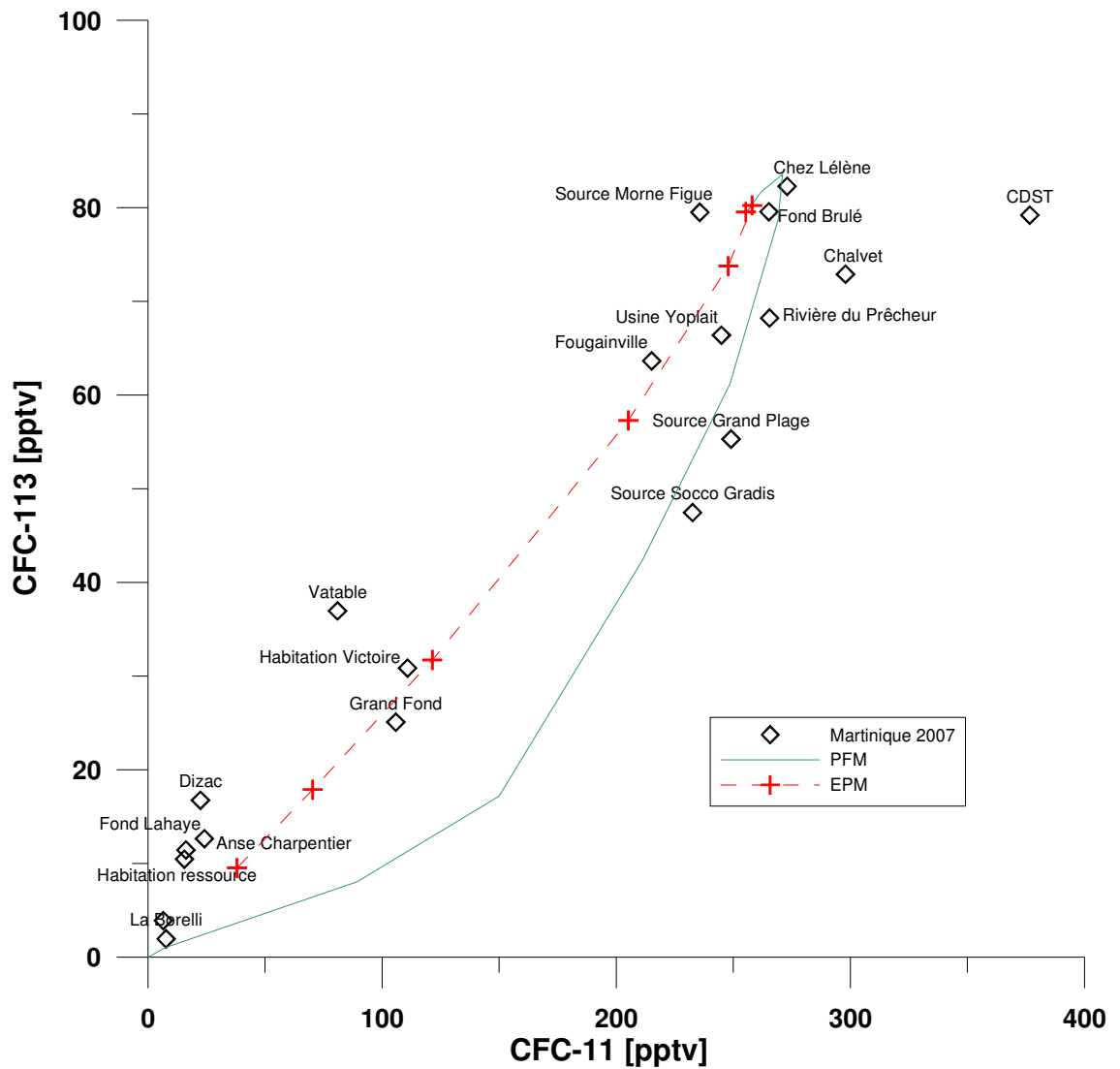


Illustration 23 : Tracé des comparaisons entre les concentrations en CFC-113 et CFC-11 des eaux de la Martinique et modèles piston flow (PFM) et exponentiel (EPM)

4.3. MODELES DE CALCUL

Trois modèles empiriques ont été utilisés pour estimer les temps de séjour moyens des eaux dans les aquifères de la Martinique :

- Le modèle piston (considérant qu'il n'y a pas de mélange et aucune modification des activités par dispersion, diffusion ou échange direct),
- le modèle exponentiel (une eau récente se mélange parfaitement à une eau ancienne, il y a échange et écoulement) pouvant correspondre à un aquifère homogène d'épaisseur négligeable pour lequel la recharge se fait sur toute la surface (Illustration 24),
- le modèle de type mélange binaire (à deux pôles) est également attendu.

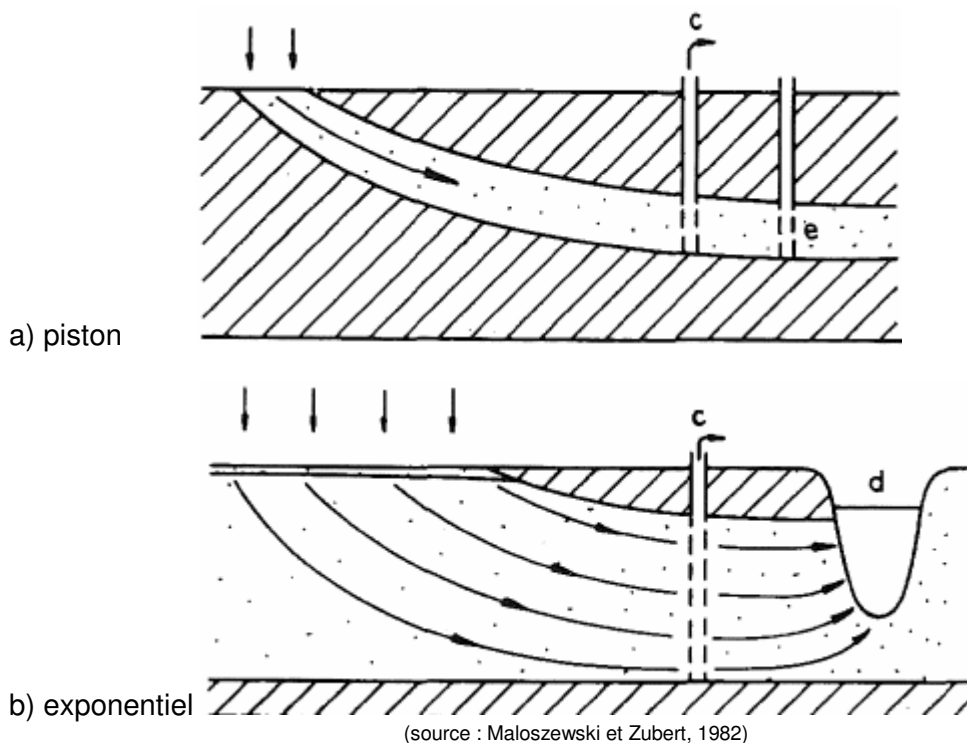


Illustration 24 : Schéma des modèles d'écoulement par piston et exponentiel

4.4. ESTIMATION DES TEMPS DE RESIDENCE DES EAUX ET AGES RELATIFS

Les trois modèles ont été systématiquement testés pour les eaux collectées en avril 2007. L'utilisation de plusieurs traceurs (trois CFC, le SF6 et le tritium) permet en général de sélectionner le modèle de circulation le mieux adapté au cas d'étude. C'est généralement les modèles de type piston flow et mélange binaire qui donnent une meilleure cohérence entre les différents traceurs utilisés.

Il est également important de tenir compte des réalités de terrain, et notamment du fonctionnement hydrodynamique décrit dans la littérature, pour confirmer l'utilisation de ces modèles de circulation (Vittecoq et al, 2007).

Cinq eaux (La Borelli, Fond Lahaye, Habitation ressource, Dizac et Source Nouvelle citée) montrent un âge inférieur à celui qu'il est permis de définir en utilisant les outils tels que le tritium, les CFC et le SF6 (considéré ici comme 1950). Dans beaucoup de cas où un âge inférieur à 1950 a été calculé, un mélange faible d'eau jeune n'est néanmoins pas à exclure.

Les eaux des points Saint Pierre - CDST et Trois Ilets - Vatable sont difficiles à dater du fait de la contamination (cf. chapitre 4.1) en plusieurs des gaz mesurés et les âges calculés sont donc peu fiables.

Toutes les autres eaux ont pu être datées car au minimum deux CFC et/ou SF6 et/ou ^3H ont pu être utilisés (pas d'indice de contamination ou de dégradation/sorption). Sur l'illustration 25 est indiqué en gras l'âge correspondant au modèle qui semble le mieux adapté. **Les incertitudes sur les âges sont de ± 3 ans** dans la plupart des cas.

Commune	Lieu-dit	Code BSS	traceurs utilisés	PFM	EPM	BMM		
					temps de résidence	âge 1	âge 2	% eau jeune
Basse Pointe	Source Socco Gradis	1166ZZ0019	CFC12, CFC-113	1982				
Macouba	Source Grand Plage	1166ZZ0023	CFC11, CFC12, CFC113	1985				
Precheur	Rivière du Prêcheur	1166ZZ0024	CFC11, CFC12, CFC113	1987				
Basse Pointe	Chalvet	1166ZZ0026	CFC12, CFC113, H3	1990	10	1988	1950	97
St Pierre	CDST	1167ZZ0045	CFC113, H3	1989		1990	1950	90
Ajoupa-Bouillon	Chez Lélène	1168ZZ0054	CFC12, CFC113	1991	8	1998	1950	95
Marigot*	Anse Charpentier	1169ZZ0006	CFC11, CFC-12	1962		1972	1950	0,1
Le Lorrain	Fond Brulé	1169ZZ0084	CFC12, CFC113, H3	1990	14			
Gros Morne*	La Borelli	1174ZZ0088	CFC12, CFC113, SF6	1959		1972	1950	0,15
Vert pre	Usine Yoplait	1175ZZ0106	CFC11, CFC12, CFC113	1987		1988	1950	98
Trinité	Source Morne Figue	1175ZZ0153	CFC11, CFC113, SF6			1998	1950	83
Schoelcher	Fond Lahaye	1177ZZ0161	CFC12, H3			1989	1950	0,8
Lamentin*	Habitation ressource	1179ZZ0070	CFC12, SF6	1958		1999	1950	0,05
Le Francois	Habitation Victoire	1179ZZ0228	CFC11, CFC113, H3			1990	1950	37
Trois Ilets	Vatable	1181ZZ0132	CFC12, CFC113			1987	1950	60
Rivière Pilote	Fougainville	1183ZZ0052	CFC11, CFC113, H3	1983		1997	1950	73
Diamant*	Dizac	1184ZZ0001	CFC12, SF6	<1960		>88	1950	0,02
Le Marin	Grand Fond	1186ZZ0118	CFC11, CFC113, H3			1987	1950	42
Rivière Salée	Nouvelle Cité	1182ZZ0160	CFC11, CFC12	<1957				

*milieu anaérobie

Illustration 25 : Synthèse des âges CFC calculés et des modèles piston flow (PFM), exponentiel (EPM) et mélanges binaires (BMM) et traceurs utilisés. En gras est présenté le résultat le plus vraisemblable

Dans le cas de mélanges d'eau d'origines et âges différents, seuls les mélanges binaires (deux pôles) peuvent être estimés. Il est possible que les mélanges se fassent entre les eaux de trois ou plus âges différents mais cette possibilité ne peut être estimée avec les modèles simples disponibles. Pour un mélange binaire, on part du principe que l'on a une eau vieille, c'est-à-dire antérieure aux rejets importants de CFC et tritium dans l'atmosphère. On regarde ensuite la part d'eau jeune qui s'est mélangée à cette eau ancienne et l'âge de cette eau jeune. Le résultat final considère donc deux variables (âge de l'eau jeune et % d'apport d'eau jeune) qui ne peuvent être transcrites simplement en termes d'âge absolu.

Dans le cas présent où des âges ont été déterminés pour certaines eaux et un mélange pour d'autres, la comparaison directe est donc délicate. C'est pour cela qu'il est préférable de considérer des catégories ou groupes d'âge sans préjuger d'une différenciation au sein d'un même groupe.

Trois groupes d'eau, classés selon leur âge relatif, ont pu être mis en évidence :

- les eaux majoritairement anciennes <1962 composées de La Borelli, Fond Lahaye, Habitation ressource, Anse Charpentier, Dizac et Nouvelle Cité,
- les eaux d'une vingtaine d'années environ avec une composante d'eau plus actuelle plus ou moins importante (1988-2002) comme Source Socco Gradis, Source Grand Plage, rivière du pêcheur, Chalvet, Chez Lélène, Fond Brûlé, Source Morne Figue, Fougainville et usine Yoplait,
- les eaux d'âge intermédiaire qui sont Habitation Victoire et Grand Fond. Ces points présentent une part d'eau « jeune » (une quinzaine d'année) représentant moins de 50% d'un mélange avec des eaux plus anciennes.

Ils sont représentés sur l'illustration 26. On constate que la majorité des eaux jeunes se situent dans la partie Nord de l'île ; les eaux anciennes quant à elles se retrouvent aussi bien dans le Nord Atlantique que dans le Centre ou le Sud.

Attention, ces âges correspondant à des mesures ponctuelles, réalisées dans des forages (ou sources) situés chacun à une certaine distance de la zone d'alimentation, et chacun avec des circulations spécifiques (et des caractéristiques hydrodynamiques différentes), l'âge défini n'est bien évidemment pas extrapolable à l'ensemble de l'aquifère. En effet, si deux forages étaient réalisés dans la même nappe (et en considérant un modèle de type piston, cf. Illustration 24), l'eau échantillonnée dans un forage situé en aval des écoulements serait plus ancienne que celle échantillonnée dans un forage plus en amont.



Illustration 26 : répartition géographique des groupes d'eau mis en évidence

5. Relations entre âges des eaux et pollutions anthropiques

5.1. RELATION ENTRE AGES DES EAUX ET CONCENTRATIONS EN NITRATES

La relation entre les concentrations en nitrates des eaux souterraines et leurs âges estimés (Illustration 27) permet de constater qu'il existe une bonne corrélation entre ces deux paramètres. Les eaux anciennes présentent peu de nitrates et c'est parmi les eaux majoritairement jeunes que l'on retrouve les plus fortes concentrations en nitrates.

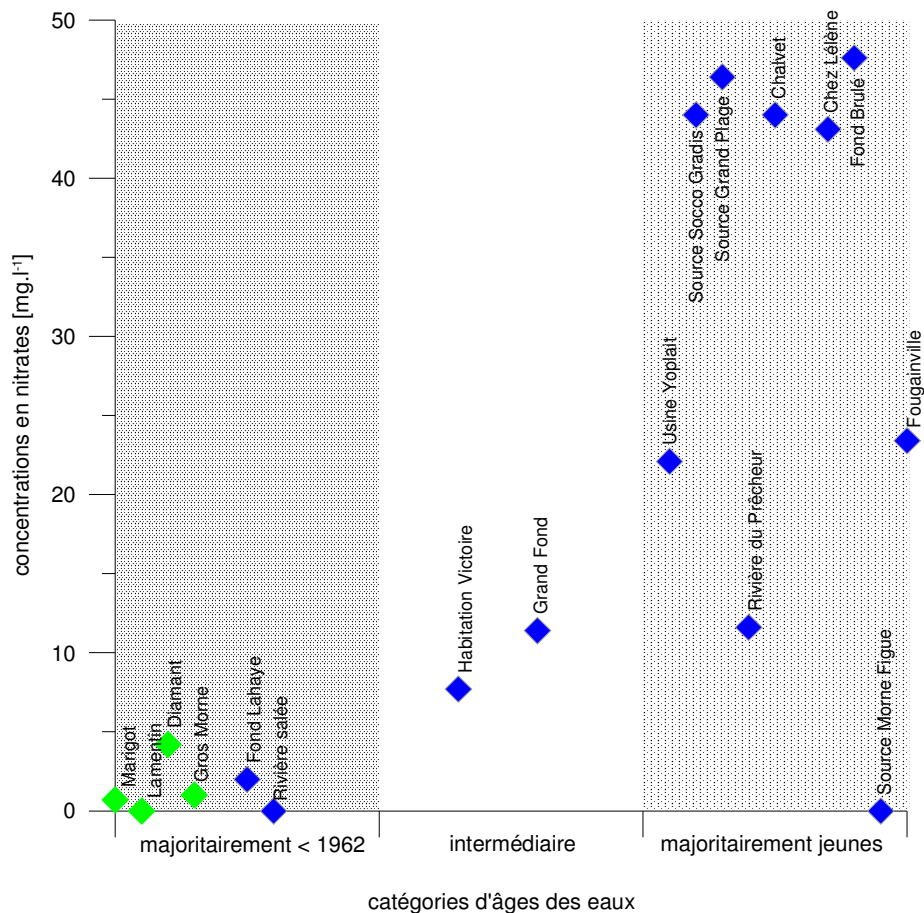


Illustration 27 : Relation entre les concentrations en nitrates et catégories d'âges des eaux

Les eaux d'âge « intermédiaire », mélanges entre une eau ancienne (< 1950) et une eau d'une quinzaine d'années, ont des concentrations en nitrates proches des teneurs considérées comme d'origine naturelle.

Pour les eaux les plus récentes, il y a une grande variabilité dans les concentrations en NO_3 . Ceci montre que quelques eaux sont exemptes de nitrates, soit à la suite de processus de dénitrification, soit elles sont soumises à de faibles ou très récents apports anthropiques, comme au piézomètre situé à proximité de la rivière du Prêcheur.

Au point « Morne figue » on peut supposer la présence de phénomènes de dénitrification pour expliquer des valeurs si faibles en nitrates pour une eau jeune en contexte agricole. Pour les eaux majoritairement anciennes il est possible que, pour quelques points notés en vert sur le graphique, la dénitrification explique les très faibles teneurs en NO_3 .

On constate que les eaux les plus jeunes avec la plupart du temps des concentrations en nitrates élevées sont observées dans les formations de type nuées ardentes. Néanmoins, les corrélations avec la lithologie des formations aquifères ne sont pas directes, et dépendent de nombreux facteurs, dont notamment la distance entre le point de prélèvement et la zone de recharge.

5.2. RELATION ENTRE AGES DES EAUX ET CONCENTRATIONS EN PRODUITS PHYTOSANITAIRES

Si l'on reporte le nombre de détections pour chacun des pesticides mesurés au-dessus du seuil de quantification au moins une fois durant la campagne d'avril 2007, en fonction des catégories d'âge des eaux où ces pesticides ont été détectés (Illustration 28), il apparaît nettement que les eaux les plus jeunes ont le taux de quantification, tous phytosanitaires confondus, le plus élevé.

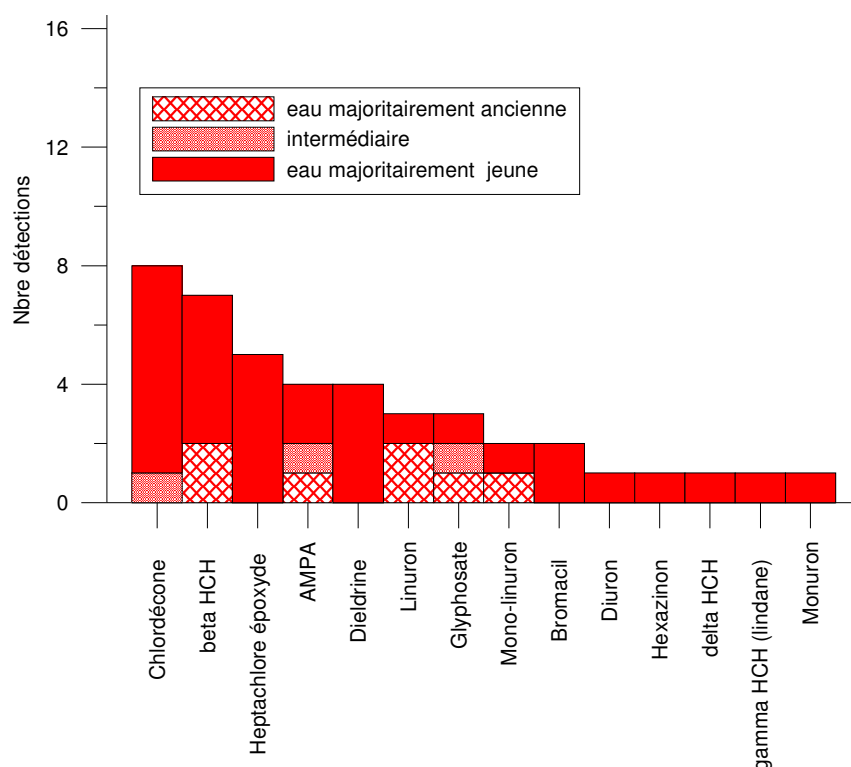


Illustration 28 : Nombre de détection des pesticides selon les 3 catégories d'âge estimées

Pour les eaux majoritairement anciennes (<1962), la présence de pesticides ou de leurs produits de dégradation surprend. Beta HCH, glyphosate, AMPA, linuron et mono-linuron se retrouvent pourtant sur quatre des six points d'eau majoritairement ancienne. Cette présence pourrait s'expliquer par une infiltration « préférentielle », en faible quantité, d'eau plus récente, contaminée en substances organiques. Cette infiltration « préférentielle » pourrait être liée à la présence de fractures permettant une circulation rapide des eaux proches du forage ou à un problème de construction du puits. Sur un des points de mesures, Fond Lahaye, on sait par exemple que le tubage présente des perforations qui peuvent permettre une circulation rapide des eaux lors d'épisodes pluvieux. Les autres points d'eau estimée ancienne et présentant des concentrations en pesticides et/ou produits de dégradation supérieurs aux seuils de quantification sont les points de Anse Charpentier, Dizac et La Borelli.

Beaucoup de produits (8 sur les 14 quantifiés au cours de cette campagne d'avril) ne se retrouvent que dans les eaux majoritairement jeunes (une vingtaine d'années). Notons que parmi les 17 points d'eau datés, 9 font partis de la catégorie eaux majoritairement jeunes et 6 appartiennent au groupe des eaux anciennes.

5.3. MECANISMES DE TRANSFERT DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES

Cinq types de corrélation ont pu être mis en évidence :

- Des eaux récentes avec uniquement des produits phytosanitaires « récemment » autorisés (rivière du Prêcheur),
- Des eaux récentes avec des produits phytosanitaires « récemment » autorisés et des produits anciens toujours utilisés (Vert Pré, Chalvet, Fond brûlé, Fougainville),
- Des eaux récentes avec des produits phytosanitaires anciens actuellement interdits (Chez Lélène, source Morne figue, Nord Plage, Socco Gradis),
- Des eaux majoritairement anciennes avec des produits phytosanitaires utilisés depuis longtemps ou actuellement (Anse Charpentier, Dizac, La Borelli, Fond Lahaye),
- Des eaux majoritairement anciennes sans produit phytosanitaire ou produit de dégradation (Habitation Ressource, Nouvelle Cité).

Le premier type était attendu, il est logique d'un point de vue hydrodynamique et circulations souterraines. Il indique une forte vulnérabilité des nappes à la contamination et des vitesses de transfert relativement rapides. Il faut noter que la part récente des eaux est toujours estimée comme inférieure à 2002, ce qui indique au minimum un temps de transit des eaux de cinq ans (pouvant également atteindre plus de 10 ans).

Le deuxième type est assez proche du type 1. La détection de molécules utilisées de longue date ne permet pas de discriminer un âge. En effet, cette présence pourrait être liée à la circulation assez rapide des substances au même titre que les substances plus récemment autorisées.

Le troisième type pose le problème de la persistance et de la remobilisation des produits phytosanitaires. En effet alors que les applications agricoles n'existent plus, ces molécules sont toujours mobilisées lors de l'infiltration d'eau plus récente. L'existence de stock de phytosanitaires dans le sol a été clairement démontrée (par exemple spécifiquement pour le chlordécone et le lindane en Martinique), et est communément admise pour la zone non saturée. A la faveur des épisodes d'infiltration et des processus de sorption/désorption, la contamination persiste alors que la source de pollution directe (apports) a disparu.

Le quatrième point discuté au chapitre 5.2 met en évidence des contaminations locales de faible volume mais à de fortes concentrations, qui pourraient être très localisées

dans l'espace. Ce point mériterait d'être précisé. Toutefois, il est possible de considérer que, étant donné les temps de résidence des eaux souterraines importants, la contamination par les produits phytosanitaires pourrait être persistante.

Le cinquième point indique que l'impact anthropique n'est pas perceptible à ce jour soit parce que le temps de transfert est plus long que la période comprise entre le début de la pression anthropique et la date d'observation, soit parce que la pression anthropique est très restreinte (absence d'activités agricoles à utilisation intense de produits phytosanitaires sur le bassin versant).

A ce stade, il est difficile d'aller beaucoup plus loin dans l'interprétation. En effet, les âges obtenus via les CFC et la mesure de l'activité tritium, même s'ils sont pour certains qualifiés de récents, ont une composante majoritaire d'eau comprise entre 1988 et 2002 alors que les interdictions d'usage de phytosanitaires sont également inscrites dans cette période. Il n'y a pas d'eau vraiment très récente (quelques années) dans laquelle la détection de molécules très récemment homologuées (comme le fosthiazate) aurait été un élément indiscutable de circulations très rapides ou à l'inverse de molécules interdites depuis longtemps (lindane ou chlordécone par exemple) dont la présence témoignerait de remobilisations par des eaux récentes.

5.4. TEMPS DE RESILIENCE DES AQUIFERES

Le temps de résilience d'un aquifère correspond au temps qu'il faudra attendre, à partir du moment où des actions correctives seront engagées, avant de retrouver une eau de bonne qualité.

Le temps de résilience par rapport aux produits phytosanitaires va être dépendant du temps de résidence des eaux souterraines, de la rémanence des produits phytosanitaires, des stocks de produits phytosanitaires dans la zone non saturée (et donc des pratiques agricoles passées et actuelles) et de leur aptitude à être remobilisés, aptitude qui sera très variable d'une famille chimique à une autre.

L'Illustration 29 indique les différents cas de figure de contamination des eaux par les phytosanitaires et/ou produits de dégradation associés et indique les cas où le temps de résilience est élevé. Ce schéma considère des pratiques agricoles globales et ne tient pas compte des caractéristiques intrinsèques des produits phytosanitaires et notamment leur aptitude plus ou moins grande à être remobilisés. Il est construit à partir des résultats obtenus dans la présente étude, reste très théorique et s'avère de ce fait perfectible au regard d'éléments nouveaux de connaissance qui seraient acquis.

Le schéma est d'abord décrit par une entrée par les âges déterminés.

- Pour les eaux majoritairement anciennes (antérieures à 1962) et considérant que l'agriculture était peu développée à cette époque (ce qu'il conviendrait de vérifier dans le contexte local martiniquais), il est logique de trouver une eau exempte de contamination. En termes d'évolution probable, 2 cas de figure sont envisageables :

- soit la pression a toujours été faible depuis cette période (pas d'apports, parfaite maîtrise des apports) et le stock dans le sol et la zone non saturée est très limité, dans ce cas, la qualité de l'eau ne devrait pas s'altérer de façon importante à court et moyen terme (plusieurs décennies)
 - soit la pression a été importante ou est toujours importante. Dans ce cas, vu les stocks probables existants dans le sol et la zone non saturée, la qualité de l'eau pourrait s'altérer dans les années à venir (à supposer que les phytosanitaires soient remobilisables).
- Pour les eaux majoritaires jeunes, 2 cas de figures d'évolution probable peuvent également être distinguées :
 - Soit la pression a été ou reste importante, dans ce cas du fait de l'existence de stocks de phytosanitaires dans le sol et/ou la zone non saturée ou parce que la source de contamination perdure, l'amélioration de la qualité de l'eau pourrait être longue.
 - Soit la pression agricole a toujours été limitée, auquel cas l'état actuel de la nappe doit être satisfaisant et ne devrait pas se dégrader.

Ce schéma théorique ne peut pas prendre en compte les propriétés intrinsèques des molécules qui sont par définition très variables. Il permet toutefois de souligner la difficulté de prédiction de l'évolution de la qualité de l'eau et montre que dans de nombreux cas, le temps de résilience pourrait être important soit du fait même des temps de résidence de l'eau, soit par remobilisation des molécules dont la présence remonte à des pratiques passées.

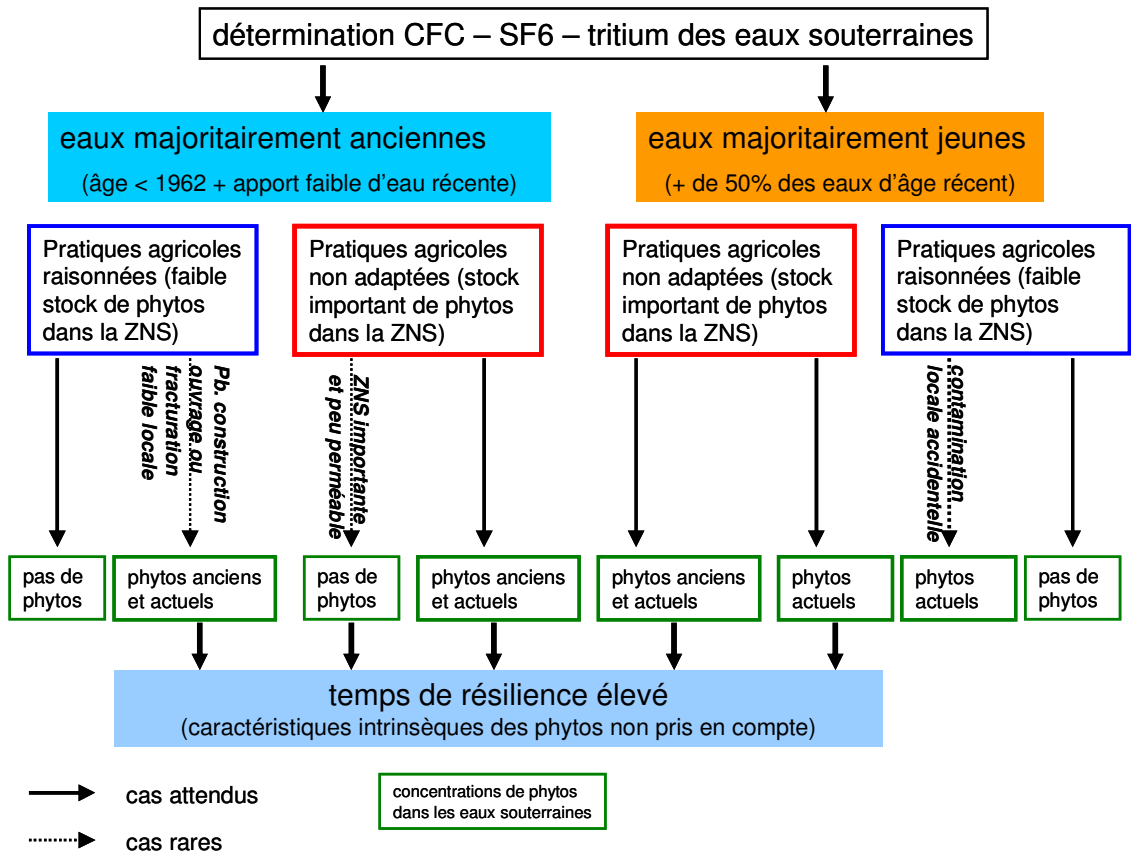


Illustration 29 : Contamination des eaux en phytosanitaires et estimation de temps de résilience élevés pour les eaux prélevées en avril 2007

6. Conclusion

Les CFC et SF6 ont été mesurés sur 19 sites du réseau de surveillance de la qualité des eaux souterraines au titre de la DCE. Le tritium a été mesuré sur 7 de ces sites afin de déterminer plus précisément l'âge des eaux notamment dans le cas de mélanges binaires, et de valider les âges calculés par les CFC et SF6 sur ces points.

Trois groupes d'eau ont été mis en évidence :

- **eaux majoritairement anciennes (<1962)**
- **eaux d'une vingtaine d'années avec une composante d'eau plus actuelle plus ou moins importante (1988-2002) mais supérieure à 50%**
- **eaux d'âge intermédiaire**

Les résultats obtenus ont été croisés avec les concentrations en nitrates et phytosanitaires mesurées dans le cadre du réseau de surveillance, et on constate une bonne corrélation entre les concentrations en nitrates des eaux souterraines et leurs âges estimés. **Les eaux anciennes présentent peu de nitrates et l'on retrouve les plus fortes concentrations en nitrates parmi les eaux majoritairement jeunes.** La corrélation n'est pas observée pour certains points qui pourraient être sujets au processus de dénitrification engendrant des faibles teneurs en nitrates.

Il apparaît également que **les produits phytosanitaires ou produits de dégradation sont détectés particulièrement dans des eaux majoritairement jeunes. Toutefois des pesticides ont également été détectés dans des eaux majoritairement anciennes** : l'hypothèse d'une contamination localisée liée à une infiltration d'eau récente et contaminée mais en faible volume est avancée. Cette infiltration pourrait être liée à la fracturation ou à des défauts de conception des ouvrages. Un schéma global de la sensibilité des eaux à la contamination est proposé et suggère que, **dans la majorité des cas, le système pourrait présenter un temps de résilience élevé soit du fait des temps de résidence des eaux, soit du fait de la potentielle remobilisation des molécules en cours de transfert.**

Ce projet novateur a permis l'amélioration des connaissances des eaux souterraines de Martinique en relation avec la contamination des eaux en nitrates et produits phytosanitaires. Ces informations mériteraient d'être complétées par exemple en procédant à la datation des eaux à plusieurs périodes de l'année et un couplage avec une étude des pratiques agricoles passées et une amélioration de la connaissance précise du contexte géologique, hydrogéologique et pédologique de chaque site (et de son bassin versant). La connaissance des temps de transfert de l'eau, vecteur des solutés (nitrates et phytosanitaires) est un élément de base indispensable à l'appréciation du devenir de la qualité des eaux souterraines. Cet élément ne sera toutefois pas suffisant pour comprendre et prévoir l'évolution de la qualité vis-à-vis des pesticides ou de leurs produits de dégradation. En effet, les propriétés intrinsèques des molécules (persistance et aptitude à être remobilisés, points particulièrement cruciaux pour les molécules plus anciennes généralement plus persistantes et utilisées à fortes doses) viennent complexifier le problème.

7. Bibliographie

Baran N., Malcuit E., Négrel P., Vittecoq B. (2006) – Suivi de la qualité des eaux souterraines de Martinique, campagne de saison des pluies 2005 : résultats et comparaison avec la 1^{ère} campagne de basses eaux (2004) et 1^{ère} campagne de saison des pluies. Rapport final. BRGM/RP-54717-FR. 102 p., 7 tab., 47 fig., 2 phot., 4 cart., 2 ann., 4 pht.

Busenberg, E., Plummer, L.N. (1992) - Use of Chlorofluoromethanes (CCl_3F and CCl_2F_2) as hydrologic tracers and age-dating tools: Example- The alluvium and terrace system of Central Oklahoma, Water Resour. Res. 28, 2257-2283.

Busenberg, E., Plummer, L.N. (2000) - Dating young groundwater with sulphurhexafluoride – Natural and anthropogenic sources of sulphurhexafluoride, Water Resour. Res. Vol. 36, 3011-3030.

Busenberg, E., Weeks, E.P., Plummer, L.N., Bartholemay, R.C. (1993) - Age dating groundwater by use of chlorofluorocarbons (CCl_3F and CCl_2F_2) and distribution of chlorofluorocarbons in the unsaturated zone, Snake River Plain aquifer, Idaho National Engineering Laboratory, Idaho. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations 93-4054, 47 p.

Chery L & al, (2006) – Guide technique Qualité naturelle des eaux souterraines, méthode de caractérisation des états de référence des aquifères français, BRGM Editions.

Cook, P.G., Solomon, D.K. (1995) - The transport of atmospheric trace gases to the water table: Implications for groundwater dating with chlorofluorocarbons and Krypton-85. Water Resour. Res., Vol. 31, 263-270.

Cook, P.G., Solomon, D.K. (1997) - Recent advances in dating young groundwater: chlorofluorocarbons, $^3\text{H}/^3\text{He}$ and ^{85}Kr , J. Hydrol. 191, 245-265.

Cook, P.G., Solomon, D.K., Plummer, L.N., Busenberg, E., Schiff, S.L. (1995) - Chlorofluorocarbons as tracers of groundwater transport processes in a shallow, silty sand aquifer, Water Resour. Res., Vol. 31, No. 3, 425-434.

Darling, W.G., Goody, D.C. (2007) – Assessing the applicability of global CFC and SF6 input functions to groundwater dating in the UK. Science of the Total Environment, in press.

Goody, D.C., Darling, W.G., Abesser, C., Lapworth, D.J. (2006) - Using chlorofluorocarbons (CFCs) and sulphur hexafluoride (SF_6) to characterise groundwater movement and residence time in a lowland Chalk catchment. *Journal of Hydrology, Volume 330, Issues 1-2, 30 October 2006, Pages 44-52.*

Heaton, T.H.E., Vogel, J.C., (1981) - "Excess air" in groundwater, J. Hydrol., Vol. 50, 201-216.

Ho, D.T., Schlosser, P., Smethie, W.M., Jr., and Simpson, H.J. (1998) - Variability in atmospheric chlorofluorocarbons (CCl_3F and CCl_2F_2) near a large urban area: Implications for groundwater dating, *Environ. Sci. and Technol.*, Vol. 32, No. 16, 2377-2382.

IAEA (2006) – Use of Chlorofluorocarbons in hydrology: A guidebook. STI/PUB 1238, IAEA, Vienna. 277p.

IAEA/WMO (2003) - Global Network of Isotopes in Precipitation. The GNIP Database. Accessible at: <http://isohis.iaea.org>

INRS. (2000). "Fiche toxicologique de l'hexafluorure de soufre." 2005, from <http://www.inrs.fr/>.

Malcuit E., Vittecoq B., Baran N., Négrel P. (2006) - Suivi de la qualité des eaux souterraines de Martinique, campagne de saison sèche 2006 : résultats et comparaison avec la campagne de saison des pluies 2005. Rapport final. BRGM/RP-54909-FR, 105 p., 39 ill., 5 ann.

MacCarthy R.L., Bower F.A., Jesson J.P. (1977) – The fluorocarbon-ozone theory, 1. production and release – world production and release of CCl_3F and CCl_2F_2 (fluorocarbons 11 and 12) through 1975. *Atmospheric Environment*, 11, 491-497.

MacDonald, A.M., Darling, W.G., Ball, D.F., Oster, H. (2003) – Identifying trends in groundwater quality using residence time indicators: an exemple from the Permian aquifer of Dumfries, Scotland. *Hydrogeology Journal*, vol. 11, N.4, pp. 504-517.

Maloszewski, P., Zuber, A. (1982) - Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental tracers. 1. Models and their applicability, *J. Hydrol.*, Vol. 57, 207-231.

Maiss, M., C. A. M. Brenninkmeijer (1998). Atmospheric SF6: Trends, sources and prospects. *Environmental Science & Technology* 32: 3077-3086.

Maiss, M., L. P. Steele, et al. (1996). Sulfur hexafluoride - a powerful new atmospheric tracer. *Atmospheric Environment* 30(10/11): 1621-1629.

Mazor, E. (1972) – Paleotemperatures and other hydrological parameters deduced from noble gases dissolved in groundwater: Jordan Rift Valley, Israel. *Geochemica Cosmochemica Acta*, vol. 36, pp.1321-1336.

Négrel P., Vittecoq B. (2005) – Suivi de la qualité des eaux souterraines de Martinique, 2nd campagne 2004 (saison des pluies). Résultats et comparaison avec la 1^{ere} campagne de basses eaux. Rapport final BRGM/RP-53838-FR.

Ollagnier. S., Vittecoq. B. (2006) – Suivi de la qualité des eaux souterraines de Martinique, campagne de saison des pluies 2006 : Résultats et interprétation. BRGM/RP-55499-FR. 77 p., 47 ill., 2 ann.

Ollagnier. S. (2007) – Contrôle de surveillance de la qualité des eaux souterraines de la Martinique au titre de la Directive Cadre européenne sur l'Eau : Campagne de saison sèche 2007. BRGM/RP-55812-FR. 80 p., 30 ill., 2 ann.

Oster, H., Sonntag, C., Munnich, K.O., (1996) - Groundwater age dating with chlorofluorocarbons, Water Resour. Res., Vol. 32, No. 10, 2989-3001.

Plummer, L.N., Busenberg, E. (2000) - Chlorofluorocarbons: Tools for dating and tracing young groundwater. In: Environmental Tracers in Subsurface Hydrology (P. Cook and A. Herczeg, eds.), Kluwer Academic Publishers, Boston, Chapter 15, 441-478.

Santella, N., Ho, D.T., Schlosser, P., Stute, M. (2003) - Distribution of atmospheric SF₆ near a large urban area as recorded in the vadose zone. Environmental Sciences and Technologie, Vol. 37, pp. 1069-1074.

Schultz, T.R., Randall, J.H., Wilson, L.G., Davis, S.N. (1976) – Tracing sewage effluent recharge – Tucson, Arizona. Groundwater, 14, pp.463-470.

Vittecoq B., (2006) – Définition des réseaux de suivi de l'état quantitatif et du contrôle de surveillance de la qualité des masses d'eau souterraine de la Martinique, conforme aux prescriptions de la Directive Cadre sur l'Eau. BRGM/RP-55098-FR. 55 p, 6 ill., 4 ann.

Vittecoq B., Lachassagne P., Lanini S., Ladouche B., Marechal J.C., Petit V. (2007) Elaboration d'un système d'information sur les eaux souterraines de la Martinique : identification et caractérisations quantitatives. Rapport BRGM/RP-55099-FR, 221 p., 87 ill., 8 ann.



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Centre scientifique et technique
3, avenue Claude-Guillemain
BP 36009
45060 – Orléans Cedex 2 – France
Tél. : 02 38 64 34 34

Service géologique régional Martinique
4 Lot. Miramar
Route Pointe des Nègres
97200 – Fort de France - France
Tél. : 05 96 71 17 67