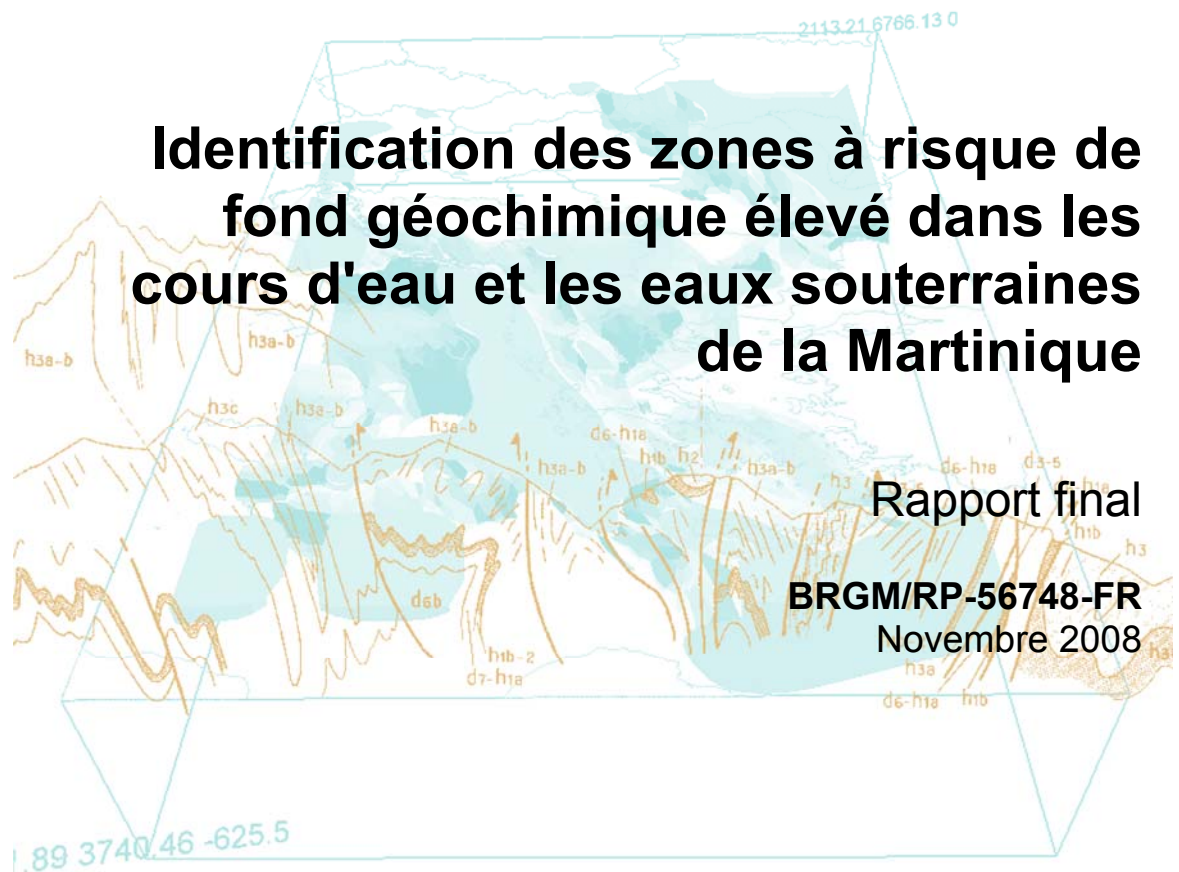




Identification des zones à risque de fond géochimique élevé dans les cours d'eau et les eaux souterraines de la Martinique

Rapport final

BRGM/RP-56748-FR
Novembre 2008

Étude réalisée dans le cadre des projets de Service public du BRGM 2008. Convention convention 61/08 ONEMA-BRGM 2008

Lions J., Allier D., Pinson S., Vittecoq B.

Vérificateur :

Nom : CHERY Laurence

Date :

Signature :

(Ou Original signé par)

Approbateur :

Nom : PENNEQUIN Didier

Date :

Signature :

(Ou Original signé par)

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



Mots clés : Martinique, éléments majeurs, éléments traces, fond géochimique, eaux de surface, eaux souterraines, Directive Cadre sur l'Eau.

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

Lions J., Allier D., Pinson S., Vittecoq B. (2008) - Identification des zones à risque de fond géochimique élevé dans les cours d'eau et les eaux souterraines en Martinique. Rapport BRGM RP-56748-FR, xx p.

© BRGM, 2008, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

La **Directive Cadre sur l'Eau** (2000/60/CE) et sa **directive fille** de décembre 2006 (2006/118/CE) imposent aux Etats Membres d'évaluer l'état de leurs masses d'eau souterraine et de surface. L'évaluation du bon état chimique des masses d'eau nécessite de bien connaître les fonds géochimiques naturels de manière à distinguer les éléments traces naturellement présents dans le milieu de ceux résultant des activités humaines. Par ailleurs, un certain nombre d'éléments traces posent problème pour l'utilisation de la ressource pour l'usage « **alimentation en eau potable** » (AEP) par la présence, localement, de teneurs supérieures aux seuils imposés par la réglementation. Il est donc nécessaire d'apprécier les fluctuations ou variations des fonds géochimiques naturels pour ces éléments.

C'est dans ce contexte et pour répondre aux besoins de la DCE en matière d'identification des fonds géochimiques naturels dans les cours d'eau et les eaux souterraines que cette étude, financée dans le cadre de la convention ONEMA-BRGM, a été réalisée sur le territoire de la Martinique. Par éléments traces, on entendra ici tous les éléments considérés comme toxiques ou indésirables par la Directive « Eau potable » 98/60/CE et l'arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine (mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique) à savoir : l'arsenic, le baryum, le bore, le fluor, le cadmium, le chrome, le mercure, le cuivre, le nickel, le plomb, le zinc, l'antimoine, le sélénium, l'aluminium, l'argent, le fer et le manganèse. Quatre de ces substances font également partie de la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau. Il s'agit du cadmium, du nickel, du mercure et du plomb.

Une synthèse bibliographique des données existantes a d'abord été réalisée. Puis, après corrections et traitements statistiques des données brutes des concentrations en éléments majeurs et traces pour les eaux de surface et les eaux souterraines, l'ensemble des informations collectées a été croisé sur des supports cartographiques pertinents. L'objectif est de dégager des unités géologiques pouvant présenter des caractéristiques comparables en termes d'occurrence et de mobilisation des éléments majeurs et traces vers les eaux souterraines et les eaux de surface. L'aboutissement de ce travail consiste en la délimitation des zones à risque de fond géochimique élevé en attribuant pour chaque zone un niveau de confiance (faible, moyen et élevé) rendant compte de la disparité des données disponibles. Pour les zones où le niveau de confiance est clairement insuffisant, des recommandations concernant la définition de futurs programmes pertinents d'acquisition de données ont été formulées.

Sommaire

Liste des abréviations.....	13
Formule chimique de quelques minéraux.....	15
1 Introduction.....	17
2 Quelles sont les données exploitées ?.....	19
2.1 APPROCHE.....	19
2.2 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CONSULTEES	20
2.2.1 Objectif de la synthèse bibliographique.....	21
2.2.2 Stratégie employée pour la recherche bibliographique	21
2.3 LES DONNEES BRUTES EXPLOITEES	22
2.3.1 Les eaux souterraines	22
2.3.2 Les eaux de surface	23
2.3.3 Les indices miniers	24
2.3.4 L'occupation des sols	25
3 Présentation de la démarche appliquée et du contexte hydrogéochimique de la Martinique.....	27
3.1 DEMARCHE	27
3.1.1 Synthèse bibliographique	27
3.1.2 Traitement des données brutes et analyse statistique	27
3.1.3 Bases de données.....	28
3.1.4 Représentation cartographique des données brutes.....	29
3.1.5 Délimitation des zones à risque de fond géochimique élevé.....	31
3.2 CONTEXTE HYDROGEOCHIMIQUE DE LA MARTINIQUE	34
3.2.1 Contexte géologique et hydrogéologique de la Martinique	35
3.2.2 Fond géochimique des eaux	38
3.2.3 Contexte hydrothermal de la Martinique.....	40
3.2.4 Délimitation des masses d'eau souterraine de la Martinique	40
3.2.5 Faciès géochimique des eaux souterraines de la Martinique.....	41
3.2.6 Sélection des analyses	42
3.2.7 Les eaux de surface de la Martinique.....	44

4 Les résultats de l'exploitation des données - Délimitation des zones à risque de fond géochimique élevé	45
4.1 DOMAINE NORD	45
4.1.1 Les eaux souterraines.....	47
4.1.2 Les eaux de surface.....	49
4.2 DOMAINE NORD-ATLANTIQUE	51
4.2.1 Les eaux souterraines.....	52
4.2.2 Les eaux de surface.....	55
4.3 DOMAINE NORD-CARAÏBE	57
4.3.1 Les eaux souterraines.....	58
4.3.2 Les eaux de surface.....	62
4.4 DOMAINE CENTRE.....	64
4.4.1 Les eaux souterraines.....	66
4.4.2 Les eaux de surface.....	68
4.5 DOMAINE SUD-ATLANTIQUE	71
4.5.1 Les eaux souterraines.....	72
4.5.2 Les eaux de surface.....	74
4.6 DOMAINE SUD-CARAÏBE	75
4.6.1 Les eaux souterraines.....	77
4.6.2 Les eaux de surface.....	78
4.7 LISTES DES ZONES A RISQUE DE FOND GEOCHIMIQUE ELEVE	80
5 Préconisations pour les futurs programmes d'acquisition de données	85
5.1 SUPPORTS A ANALYSER POUR LES EAUX DE SURFACE	85
5.2 PERIODE D'ECHANTILLONNAGE ET FREQUENCE	87
5.2.1 Eaux souterraines	87
5.2.2 Eaux de surface	88
5.3 PROTOCOLE D'ECHANTILLONNAGE	90
5.3.1 Phase dissoute des eaux de surface et des eaux souterraines.....	90
5.3.2 Phase particulière des eaux de surface	92
5.3.3 Les sédiments de rivières	93
5.3.4 Les bryophytes.....	93
5.4 PROTOCOLE ANALYTIQUE	94

5.4.1 ETAAS (Spectrométrie d'absorption atomique par atomisation électrothermique).....	94
5.4.2 ICP-AES (Spectrométrie par émission atomique par plasma induit)	95
5.4.3 ICP-MS (Spectrométrie de masse par plasma induit)	95
5.4.4 Performances analytiques	95
6 Conclusions	99
7 Bibliographie.....	103

Liste des figures

Figure 1 : Exemple de classes définies pour la représentation cartographique des données du support eau	30
Figure 2 : Niveau de confiance attribué aux zones susceptibles de présenter un fond géochimique élevé en fonction des données disponibles pour chaque secteur.	32
Figure 3 : Géologie numérisée, carte au 1/50 000.	37
Figure 4 : Diagramme de Piper pour toutes les campagnes de prélèvement depuis 2004 en fonction de la masse d'eau considérée	42
Figure 5 : Comparaison des gammes de linéarité et des seuils de quantification pour différentes techniques d'analyse de l'arsenic.	96
Figure 6 : Reproductibilités inter-laboratoires obtenues pour les micopolluants métalliques prioritaires et sur la base de tests d'inter-comparaison français	97
Figure 7 : Seuils de quantification en $\mu\text{g.L}^{-1}$ préconisés pour les analyses du support eau avec pour objectif de quantifier le fond géochimique en éléments traces.....	98

Liste des tableaux

Tableau 1 : Composition chimique moyenne des eaux de surface en fonction du type de lithologie drainée	19
Tableau 2 : Valeurs en $\mu\text{g.L}^{-1}$ proposées pour définir les classes de concentrations en éléments majeurs et traces dans les eaux souterraines et de surface.	31
Tableau 3 : Associations géochimiques communes des roches ignées	39
Tableau 4 : Compilation des compositions géochimiques moyennes pour des roches types.	39
Tableau 5 : Synthèse d'analyses de compositions chimiques d'eaux de mer pour la Guadeloupe.	39
Tableau 6 : Caractéristiques hydrogéologiques des masses d'eau	41
Tableau 7 : Traitement statistique pour les stations de surveillance bancarisées dans ADES et présentant au moins une analyse en nitrates supérieure à 10 mg.L^{-1} (prélèvements réalisés entre 2004 à 2007).	43
Tableau 8 : Lithologie et principaux éléments associés au domaine « Nord » (MESO 9201).....	46
Tableau 9 : Caractéristiques hydrochimiques et éléments associés aux sources thermales et minérales du domaine « Nord » de la Martinique (MESO 9201).....	46
Tableau 10 : Analyse prédictive des occurrences en éléments majeurs et traces dans les eaux des aquifères du domaine « Nord » de la Martinique (MESO 9201).	46
Tableau 11 : Lithologie et principaux éléments présents du domaine « Nord-Atlantique » de la Martinique (MESO 9202).	52

Tableau 12 : Caractéristiques hydrochimiques et éléments associés aux sources thermales du domaine « Nord-Atlantique » de la Martinique (MESO 9202).	52
Tableau 13 : Analyse prédictive des occurrences en éléments majeurs et traces dans les eaux souterraines du domaine « Nord-Atlantique » de la Martinique (MESO 9202).	52
Tableau 14 : Lithologie et principaux éléments présents dans les roches du domaine Nord-Caraïbes (MESO 9203).	58
Tableau 15 : Caractéristiques hydrochimiques et éléments associés aux sources thermales et minérales du Nord Caraïbes (MESO 9203).	58
Tableau 16 : Analyse prédictive des occurrences en éléments majeurs et traces dans les eaux des aquifère du domaine Nord Caraïbes (MESO 9203).	58
Tableau 17 : Lithologie et principaux éléments associés aux aquifères du Centre de la Martinique (MESO 9204).	65
Tableau 18 : Caractéristiques hydrochimiques et éléments associés aux sources thermales et minérales du Centre de la Martinique (MESO9204).	65
Tableau 19 : Analyse prédictive des occurrences en éléments majeurs et traces dans les eaux des aquifères du Centre de la Martinique (MESO 9204).	65
Tableau 20 : Lithologie et principaux éléments associés aux aquifères du domaine « Sud Atlantique » de la Martinique (MESO 9205).	72
Tableau 21 : Caractéristiques hydrochimiques et éléments associés aux sources thermales et minérales du domaine « Sud Atlantique » de la Martinique (MESO 9205).	72
Tableau 22 : Analyse prédictive des occurrences en éléments majeurs et traces dans les eaux des aquifères du domaine Sud-Atlantique de la Martinique (MESO 9205).	72
Tableau 23 : Lithologie et principaux éléments associés aux aquifères du domaine « Sud Caraïbes » (MESO 9206).	76
Tableau 24 : Caractéristiques hydrochimiques et éléments associés des sources thermales et minérales de la Martinique du domaine « Sud Caraïbes » (MESO 9206).	76
Tableau 25 : Analyse prédictive des occurrences en éléments majeurs et traces dans les eaux des aquifères du domaine « Sud Caraïbes » (MESO 9206).	77

Liste des annexes

Annexe 1 : Liste des références correspondant aux données brutes bancarisées	109
Annexe 2 : Atlas de cartes « milieu/eaux souterraines et eaux de surface » (cf DVD associé au rapport)	113
Annexe 3 : Délimitation des zones à risque de fond géochimique élevé	115
Annexe 4 : Coefficients de variation (CV) de reproductibilité de la profession "laboratoires accrédités analystes de l'eau", extraits des essais AGLAE	121

Liste des abréviations

ADEME : Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

ADES : Accès aux Données des Eaux Souterraines

AEP : Alimentation en Eau Potable

AGI : American Geologic Institute

ANADEME : Analyses de l'ADEME

BDAT : Base de Données des Analyses de Terre

BDETM : Base de Données sur les Eléments Traces Métalliques

BRGM : Bureau de Recherches Géologiques et Minières

BSS : Banque du Sous-Sol

CIRAD : Centre de coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement

CSA : Cambridge Scientific Abstracts

DCE : Directive Cadre sur l'Eau

DCP : Spectrométrie à plasma diffusif

DSDS : Direction Départementale des Affaires Sanitaires et Sociales

ENGREF : Ecole Nationale du Génie Rural des Eaux et des Forêts

FOREGS : FORum of European Geological Survey

GIS-Sol : Groupement d'Intérêt Scientifique Sol

ICP : Spectrométrie à plasma induit

ICP-MS : Spectrométrie de masse à plasma induit

INRA : Institut National de la Recherche Agronomique

RNB : Réseau National de Bassin

RNES : Réseau National de connaissance des Eaux Souterraines

SEQ : Système d'Evaluation de la Qualité de l'eau

RS : Roche sédimentaire

RP : Roche plutonique

RV : Roche volcanique

Formule chimique de quelques minéraux

Actinote : $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

Aegyrine : $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$

Andésine : $(\text{Na, Ca})(\text{Si, Al})_4\text{O}_8$

Apatite : $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH,F,Cl})$

Arsénopyrite : FeAsS

Augite : $(\text{Ca,Mg,Fe})_2(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$

Azurite : $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$

Barytine : BaSO_4

Biotite : $\text{K}(\text{Mg, Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{F, OH})_2$

Blende : *cf.* Sphalérite

Calédoine : SiO_2

Chalcopyrite : CuFeS_2

Cerussite : PbCO_3

Cinabre : HgS

Chalcocite : $(\text{Mg,Al,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

Chlorite : $(\text{Mg,Al,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

Cobaltite : CoAsS

Cordiérite : $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$

Covellite : CuS

Fluorine : CaF_2

Dimorphite : As_4S_3

Epidote : $\text{Ca}_2\text{FeAl}_2(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$

Fluoroapatite : $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$

Galène : PbS

Goethite : $\text{FeO}(\text{OH})$

Grenat : $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$

Gypse : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Hématite : Fe_2O_3
 Hornblende : $(\text{Ca}, \text{Na})_{2-3}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_5(\text{Al}, \text{Si})_8\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{F})_2$
 Hypersthène : $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$
 Ilménite : FeTiO_3
 Labrador : $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$
 Lépidolite : $\text{K}(\text{Li}, \text{Al})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$
 Leucite: KAlSi_2O_6
 Magnétite : Fe_3O_4
 Malachite: $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$
 Melnikovite : Fe_2S_4
 Mispickel: *cf.* Arsenopyrite
 Muscovite : $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$
 Olivine (Péridots) : $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$
 Psilomélane : $(\text{Mn}, \text{Ba})\text{OH}^2$
 Pyrite: FeS_2
 Pyrolusite : MnO_2
 Pyrrhotite: Fe_7S_8
 Réalgar: AsS
 Serpentine: $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})$
 Siderite: FeCO_3
 Sillimanite: Al_2SiO_5
 Smithsonite: ZnCO_3
 Sphalérite: ZnS
 Stannite: $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$
 Staurotide: $\text{Fe}_2\text{Al}_9\text{O}_6[\text{SiO}_4]_4(\text{O}, \text{OH})_2$
 Topaze: $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})_2$
 Tourmaline : $\text{Al}_6\text{Mg}_3\text{Na}[(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH}, \text{F})_4]$
 Vulcanite : CuTe
 Wolframite : $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$
 Zircon : ZrSiO_4

1 Introduction

La mise en œuvre de la directive cadre sur l'eau 2000/60/CE précise différentes exigences et notamment que « les Etats membres peuvent utiliser des typologies pour la caractérisation des eaux souterraines lorsqu'ils établissent des niveaux naturels pour ces masses d'eau souterraine » (Annexe II.2.2 de la DCE). Sa directive fille sur les eaux souterraines, 2006/118/CE du 12 décembre 2006, renforce cette nécessité de connaître les états de référence géochimique des masses d'eau souterraine. Les Etats Membres, et plus précisément les districts hydrographiques chargés de la mise en œuvre de la directive, devront en effet fournir pour chaque masse d'eau souterraine à risque des informations sur le bruit de fond géochimique (annexe II, partie A de la directive fille 2006/118/CE). Par fond géochimique on entendra ici les concentrations dans les eaux naturelles attribuables uniquement à une origine naturelle.

Pour les cours d'eau, les exigences sont les mêmes. L'évaluation du bon état chimique des cours d'eau nécessite de bien connaître les fonds géochimiques naturels de manière à distinguer les éléments naturellement présents dans le milieu de ceux résultant des activités humaines.

La mise en place ces dernières années de réseaux de mesure de la qualité des eaux souterraines en France, en particulier par les Agences de l'Eau, a montré combien il était difficile dans l'état actuel des connaissances d'évaluer les niveaux de référence géochimique des eaux des aquifères. L'élaboration du Système d'Evaluation de la Qualité de l'eau ou SEQ (SEQ - cours d'eau et SEQ – eaux souterraines), qui servait notamment à traiter les données issues de ces réseaux, a confirmé cette difficulté. Il est donc nécessaire d'améliorer la connaissance de l'état de référence des eaux naturelles pour un certain nombre d'éléments minéraux (fond géochimique) afin de différencier un apport anthropique d'une présence naturelle, de prévoir l'évolution à court et long terme de la qualité des eaux et de fixer des objectifs de qualité ou de restauration pertinents dans la recherche du « bon état qualitatif » des masses d'eau souterraine et de surface (Directive Cadre sur l'Eau).

Il n'existe pas de réponse unique pour qualifier une eau de « bonne qualité ». La qualité d'une eau se définit à partir de l'usage que l'on en fait. On peut cependant évaluer la qualité de l'eau par rapport à son état d'origine. L'altération de l'état chimique d'une eau est ainsi évaluée par rapport à l'état naturel en mesurant les principaux paramètres physico-chimiques responsables de la dégradation : nitrates, micropolluants minéraux (arsenic, plomb,...), micropolluants organiques (pesticides, hydrocarbures aromatiques, polycycliques, composés organo-halogénés volatils,...). Par ailleurs, un certain nombre de ces éléments posent problème pour l'utilisation de la ressource pour l'usage « alimentation en eau potable » (AEP) au delà des seuils imposés par la réglementation, il est donc nécessaire d'apprécier les niveaux des fonds géochimiques naturels pour ces éléments.

C'est dans ce contexte et pour répondre aux besoins de la DCE en matière d'identification des fonds géochimiques naturels dans les cours d'eau et les eaux souterraines que cette étude, financée dans le cadre de la convention n°61/08 ONEMA-BRGM, a été réalisée sur le territoire de la Martinique. Cette étude s'intéresse aux éléments minéraux majeurs et traces. On entend ici par éléments majeurs le **calcium**, le **magnésium**, le **sodium**, les ions **chlorures**, les ions **sulfates**, les **bicarbonates** et le **potassium**. Les éléments traces pris en compte sont tous les éléments considérés comme toxiques ou indésirables par la directive « Eau potable » 98/60/CE et l'arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique à savoir : l'**arsenic**, le **baryum**, le **bore**, le **fluor**, le **cadmium**, le **chrome**, le **mercure**, le **cuivre**, le **nickel**, le **plomb**, le **zinc**, l'**antimoine**, le **sélénium**, l'**aluminium**, l'**argent**, le **fer** et le **manganèse**. Quatre de ces substances font également partie de la liste des **substances prioritaires** de la Directive Cadre sur l'Eau. Il s'agit du **cadmium**, du **nickel**, du **mercure** et du **plomb**.

Cette démarche a été mise en œuvre sur le territoire de la Guadeloupe (Brenot et al., 2008 rapport BRGM/RP-55709-FR). Pour le territoire métropolitain, l'identification des zones à risque de fond géochimique élevé a été réalisée lors de précédentes études (Sonney et al., 2005, Blum et al., 2006, Brenot et al., 2006 et 2007 ; rapports : BRGM/RP-54031-FR, BRGM/RP-54030-FR, BRGM/RP-54663-FR et BRGM/RP-55346-FR) mais uniquement sur les éléments traces, selon une méthodologie d'approche définie dans le guide méthodologique édité par le BRGM (2006).

La présente étude s'articule de la manière suivante :

- Synthèse bibliographique : recueil des données et des informations disponibles. Cette synthèse bibliographique a pour objectif de réaliser un inventaire le plus exhaustif possible sur les niveaux de référence géochimique des hydrosystèmes de la Martinique. Cette étape se basera également sur les travaux antérieurs de Brenot et al. (2008) qui a consisté à caractériser l'origine des eaux souterraines de la Martinique, notamment en identifiant les différentes origines d'éléments dissous (eau de pluie, lithologie, biseau salé) qui contrôlent la géochimie des eaux souterraines.
- Interprétation des données brutes existantes. L'ensemble des données et des informations collectées sont croisées sur des supports cartographiques pertinents de manière à identifier, pour les cours d'eau du bassin comme pour les eaux souterraines, les secteurs à risque de concentrations naturelles en éléments minéraux.
- Délimitation des secteurs à risque de fond géochimique élevé. Au regard de tous ces résultats, une délimitation des secteurs à risque de fond géochimique élevé est réalisée en associant pour chaque zone identifiée un niveau de confiance en fonction de la pertinence des données disponibles. Cette approche par niveau de confiance vient compléter l'étude de Brenot et al. (2008) qui a délimité uniquement des zones à risque avec un niveau de confiance élevé. Dans cette étude, les zones présentant des éléments traces avec un niveau de confiance plus faible sont également identifiées.

2 Quelles sont les données exploitées ?

2.1 APPROCHE

La démarche concernant l'identification des fonds géochimiques a été initiée en France par les travaux de Meybeck (1984), s'intéressant à l'étude de petits bassins versants monolithologiques. L'idée était de s'affranchir des contraintes spatiales (diversité lithologique, éventuels apports anthropiques) afin de tester l'influence de plusieurs paramètres (végétation, température, conditions physico-chimiques, ...) sur l'altération et donc sur la mobilisation des éléments constitutifs des roches vers la phase dissoute et la phase particulaire. Dans le Tableau 1, sont reportées les concentrations chimiques moyennes des eaux de rivières mondiales et de rivières sur de petits bassins français en fonction du type de lithologie drainée (Meybeck, 1984).

Type de roche unité	N*	SiO ₂ mg.L ⁻¹	Σ+ meq.L ⁻¹	Ca mg.L ⁻¹	Mg mg.L ⁻¹	Na mg.L ⁻¹	K mg.L ⁻¹	Cl mg.L ⁻¹	SO ₄ mg.L ⁻¹	HCO ₃ mg.L ⁻¹
Rivières mondiales										
Roches plutoniques	11	8	0.14	1.6	0.18	0.87	0.27			
Roches volcaniques	24	21.7	0.7	6.5	2.16	4.8	1.33			
Roches métamorphiques	18	9.9	0.27	2.8	0.72	1.15	0.86			
Roches détritiques non carbonatées	16	7	0.2	2.2	0.58	0.85	0.27			
Roches détritiques et calcaires	17	5.1	2.5	39.5	5.4	1.31	0.7			
Evaporites	13	7	18	61.2	17.3	310.5	3.5	479	112.3	131.8
Petits bassins français										
Roches plutoniques et métamorphiques	30	9	0.85	0.96	0.53	1.91	0.36		1.8	9
Roches volcaniques	54	12.8	0.435	3.14	1.98	2.3	0.54		0.42	26
Roches détritiques non carbonatées	47	9.6	0.5	4.8	1.8	2.1	0.82		5.3	2.3
Roches détritiques et calcaires	60	6.4	3.55	64.6	3.2	0.82	0.41		4.26	213.3
Evaporites	6	8	20	248	84	13.8	1.56	21.3	720	268

* Nombre d'échantillons considérés pour calculer les valeurs médianes

Tableau 1 : Composition chimique moyenne des eaux de surface en fonction du type de lithologie drainée (Meybeck, 1984)

Cette approche concernait l'étude des eaux de surface et a été, par la suite, élargie par d'autres auteurs à l'étude des eaux souterraines avec les récentes exigences de la DCE.

La présente étude s'inscrit dans la continuité des travaux du BRGM sur le fond géochimique qui se sont attachés à mettre en évidence les principaux mécanismes qui contrôlent les échanges chimiques entre l'eau et la matrice aquifère. Ces travaux ont permis d'élaborer et de mettre à disposition une méthode qui propose de prédire la qualité naturelle d'une eau dans un aquifère en un lieu donné, à partir de la connaissance de ses caractéristiques lithologiques et physico-chimiques. Cette étude méthodologique réalisée entre 1999 et 2001 par le BRGM et qui a fait l'objet d'un rapport en cinq volumes : Blum et al. (2002) se trouve synthétisée dans un Guide

Technique « Qualité naturelle des eaux souterraines – Méthode de caractérisation des états de référence des aquifères français » édité par le BRGM (2006).

Les résultats de cette étude sont présentés en trois grands volets (BRGM, 2006) :

- Une synthèse bibliographique sur les mécanismes d'acquisition des caractères chimiques des eaux ainsi qu'une synthèse des connaissances sur les éléments majeurs et traces : leur occurrence sur le territoire national, les lithologies ou contextes géologiques associés.
- Une méthode visant à déterminer le fond géochimique naturel d'un aquifère et à établir la liste des conditions et informations nécessaires à sa mise en œuvre.
- Une étude statistique des données chimiques existantes dans les différents réseaux de mesure des eaux à l'échelle nationale.

La méthode pratique développée (Blum et al., 2002 ; BRGM, 2006) permet d'aborder la détermination du fond géochimique d'un aquifère en mettant en relation les connaissances acquises sur le contexte géologique (lithologie et minéralisations associées) et les conditions physico-chimiques de l'aquifère. Parmi les processus les plus importants pris en compte dans cette méthode, on retiendra :

- Les interactions eau-roche,
- Les phénomènes d'apports par les pluies liés à la proximité d'eau de mer : biseau salé, eaux saumâtres de bord de mer,
- Le confinement (caractère plus ou moins captif) des eaux,
- Les drainances ou mouvements d'eaux entre aquifères.

La démarche adoptée dans cette étude tient compte de la méthodologie précédemment énoncée et s'articule ainsi suivant plusieurs phases. La première phase de l'étude est constituée par **la synthèse des études existantes pour le territoire de la Martinique**. La deuxième phase vise à rassembler les **données brutes** disponibles et à les interpréter **en fonction du contexte géologique et des pressions anthropiques** identifiées en s'appuyant sur un support cartographique pertinent. Enfin la dernière phase de ce travail aboutit à l'élaboration de la **carte des zones à risque de fond géochimique élevé** pour l'ensemble du territoire de la Martinique.

2.2 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CONSULTEES

Une recherche bibliographique a permis de recueillir les références les plus pertinentes pour documenter le fond géochimique en éléments majeurs et traces. Bien que l'étude ne concerne que le territoire de la Martinique, cette recherche a parfois porté sur d'autres zones géographiques, présentant des contextes géologiques similaires (possibilité de transposer les résultats obtenus à des contextes géologiques équivalents).

2.2.1 Objectif de la synthèse bibliographique

L'objectif de cette synthèse bibliographique est d'identifier la part des concentrations en éléments majeurs et traces observées pour les eaux souterraines et les eaux de surface imputable à une origine naturelle. Une bonne connaissance du contexte géologique pouvant aboutir à des concentrations anormalement élevées dans les eaux est donc primordiale. Les notices de cartes géologiques et autres références bibliographiques détaillant la composition minéralogique et chimique des roches présentes ainsi que leurs minéralisations associées sont exploitées à cet effet. Les références permettant de documenter les conditions physico-chimiques du milieu (pH, Eh...) et d'appuyer une éventuelle mise en solution de certains éléments présents dans les roches vers les eaux naturelles sont également recherchées. Les références s'intéressant à la gîtologie ont également été consultées.

Cette synthèse bibliographique offre la possibilité d'appuyer par la suite l'interprétation des données brutes sur les eaux naturelles mais également de documenter des secteurs mal ou non couverts par ces données en réalisant une analyse prédictive.

2.2.2 Stratégie employée pour la recherche bibliographique

Liste des bases de données consultées

Les sites Internet de certains organismes publics peuvent renfermer une liste détaillée d'ouvrages, de revues, de thèses, de publications scientifiques, ou de données brutes dont il est possible de consulter les références bibliographiques ou bien même, dans certains cas, de les consulter directement. Cette liste constitue une base de données. Les principales bases de données et types de documents interrogés sont :

- Base CSA (Cambridge Scientific Abstracts) :

Elle commercialise une cinquantaine de bases de données thématiques produites par CSA ou des éditeurs associés dans plusieurs disciplines. Ont été choisis :

- Géoref, base spécialisée en Sciences de la Terre, réalisée par l'AGI (American Geologic Institute) ;
 - Environmental Sciences and Pollution Abstracts (depuis 1981), produit par CSA et qui concerne en particulier les domaines environnementaux ;
 - Aqualine, depuis 1960, plus spécialisé dans le domaine de l'eau.
- Base SCIENCE DIRECT : 1900 revues et publications scientifiques.
 - Base des rapports du BRGM. L'interrogation a porté sur la totalité des rapports publics disponibles au BRGM. Pour information, l'ensemble des références dont l'accès est public est disponible sur le site du BRGM (<http://www.brgm.fr>).

- Cartes géologiques au 1/50 000 de la Martinique avec notamment la notice explicative géologique qui décrit les formations et les minéralisations associées.

b) Recherche bibliographique : thèmes et mots clefs

Les documents consultés ont été triés en conservant les thématiques « Hydrochimie », « Hydrogéologie » et « Gîtologie ». Les mots clefs employés pour cette recherche sont les suivants :

En français :

Martinique, eau, eau souterraine, aquifère, eau de surface, cours d'eau, métaux, élément trace, métaux lourds, fond géochimique, chimie, géochimie, pollution, concentration, minéralisation, contamination, mine, gisement, minéral, filon, gîte, sable, granite, métamorphique, calcaire, alluvions, argiles, basalte, volcanisme, calcium, magnésium, sodium, potassium, sulfates, chlorures, nitrates, aluminium, antimoine, argent, arsenic, baryum, cadmium, chrome, cuivre, fer, fluor, manganèse, mercure, nickel, phosphore, plomb, sélénium, zinc...

En anglais :

Martinique, water, groundwater, aquifer, surface water, metals, heavy metals, trace element, rare earth element, geochemical baseline, chemistry, geochemistry, pollution, concentration, mineralization, contamination, deposit, ore, dyke, sand, granite, clay, limestone, volcanism, calcium, magnesium, sodium, potassium, sulfates, chlorides, nitrates, aluminium, antimony, arsenic, barium, cadmium, chromium, copper, fluorine, iron, lead, manganese, mercury, nickel, selenium, silver, zinc...

2.3 LES DONNEES BRUTES EXPLOITEES

2.3.1 Les eaux souterraines

Données des bases ADES et SISE- Eaux

Une extraction de données issues de la base nationale d'Accès aux Données sur les Eaux Souterraines (ADES), correspondant à des analyses en éléments majeurs et traces sur eaux brutes, a été réalisée fin juin 2008. Les données qualitatives bancarisées dans ADES pour les eaux souterraines en Martinique sont essentiellement issues du contrôle sanitaire exercé par la Direction de la Santé et du Développement Social (DSDS) sur les captages AEP et du suivi de la qualité du réseau de surveillance assuré par le BRGM.

Les données extraites de la base ADES dans le cadre de cette étude correspondent à la période 1993 à avril 2007. Les données bancarisées par le Service Géologique Martinique correspondent à la période 2004 à avril 2007. Le réseau de mesure pour la qualité des eaux souterraines est sous maîtrise d'ouvrage depuis 2004 par le BRGM. Il

est composé de 35 stations de surveillance (28 forages/piézomètres et 7 sources). Les prélèvements sont réalisés deux fois par an (en saison sèche et en saison des pluies).

Le suivi sanitaire des points de captage utilisés pour la production d'eau potable est réalisé sur 4 forages et 11 sources. Les mesures portent sur les paramètres réglementaires et leur fréquence de mesure varie de 1 à 12 fois par an en fonction de l'importance des volumes captés. Les données actuellement non bancarisées dans ADES ont fait l'objet d'une demande complémentaire auprès de la DSDS. Ces résultats ont été pris en compte dans les interprétations, il s'agit du suivi de 17 stations (forage et sources) correspondant à la période janvier 2006 à décembre 2007.

Le nombre de points où des analyses sont disponibles reste donc limité. Ainsi, pour pallier au manque important de données référencées dans ADES et recouvrir toute l'étendue géographique de la Martinique, d'autres sources de données ont été utilisées.

Données Etudes

Les résultats d'analyses obtenus dans le cadre d'études ponctuelles ont été ajoutés dans une base de données dédiée à la présente étude.

Ces données correspondent généralement à des données recueillies dans le cadre de la réalisation de forages, d'étude de source géothermales ou d'études géothermiques. Les données correspondant à des travaux de recherche et/ou les données récentes (post 1990) ont été bancarisées afin de disposer pour ces données de performances analytiques acceptables. La liste des références pour lesquelles les données ont été utilisées pour l'atlas du fond géochimique figure en Annexe 1.

2.3.2 Les eaux de surface

Réseau de surveillance et Réseau de Référence

Ces données non bancarisées ont fait l'objet de demandes auprès de la DIREN et de l'Office de l'Eau de la Martinique. Ces données ont été prises en compte dans les interprétations et ont fait l'objet d'un traitement statistique inclus dans l'atlas du fond géochimique.

Depuis 1999, la DIREN était en charge d'un réseau d'observation de la qualité des cours d'eau composé de 29 stations, dit réseau patrimonial. Les mesures portent sur les paramètres physico-chimiques généraux (matière organiques et oxydables, matières phosphorées, ammoniacales et nitrites, nitrates, matière en suspension), certains polluants organiques (pesticides, organo-halogénés volatils (OHV)) et minéraux (métaux). Les paramètres généraux sont mesurés quatre fois par an depuis 1999 sur l'ensemble des stations et pour les métaux deux fois par an depuis 2005. Les pesticides sont recherchés deux fois par an depuis 1999 sur 10 stations qui constituent le « réseau pesticides » et une fois par an sur l'ensemble du réseau depuis 2005. Les résultats présentés sont issus des analyses réalisées sur eaux brutes.

Depuis 2007, la surveillance patrimoniale des cours d'eau se fait dans le cadre du réseau de contrôle de surveillance, mis en œuvre en application de la DCE et géré par l'Office de l'Eau. Ce réseau est composé de 20 stations, faisant l'objet d'un suivi physico-chimique et biologique. L'analyse des polluants inorganiques est réalisée sur des eaux filtrées ($< 0.45 \mu\text{m}$).

De plus, 9 stations de référence ont été définies dans le cadre de la mise en place du réseau de référence. Il s'agit de faire un suivi sur des stations de référence des eaux de surface sur la période 2005-2007 afin d'établir le bon état écologique. Ces sites ont été sélectionnés de telle sorte qu'ils ne soient pas perturbés significativement par des modifications liées à des activités humaines. Le suivi consiste en un suivi biologique mais également un suivi des paramètres physico-chimiques et de l'analyse des éléments majeurs et certains éléments traces réalisée sur eaux brutes. Les références bibliographiques des données saisies pour cette étude sont présentées en Annexe 1.

Réseau DSDS

Dans le cadre du contrôle sanitaire exercé par la Direction de la Santé et du Développement Social (DSDS) sur les captages AEP, 21 captages d'eau de surface sont suivis d'un point de vue qualitatif. Ces stations sont localisées uniquement de la partie Nord de l'île. La fréquence d'analyse varie de 1 à 12 fois par an en fonction de l'importance des volumes captés et les mesures portent sur de nombreux paramètres : organoleptiques, physico-chimiques, bactériologiques, métaux lourds, pesticides, hydrocarbures. Ces stations renseignent la qualité des cours d'eau uniquement dans leur partie amont. A priori, les analyses fournies sont réalisées sur eaux filtrées.

Les données utilisées dans les interprétations et incluant un traitement statistique sont issues de la base de données SISE-Eaux et correspondent à la période 2006 à décembre 2007.

Données Etudes

Les résultats d'analyses obtenus dans des études ponctuelles ont été ajoutés à la base de données de l'atlas du fond géochimique.

Ces données correspondent généralement à des données recueillies dans le cadre d'études sur la ressource géothermique ou AEP. Les données correspondant à des travaux de recherche et/ou les données récentes (post 1990) ont été bancarisées en priorité afin de disposer pour ces données de performances analytiques acceptables. Les résultats sont issus d'analyses réalisées sur eaux filtrées ($< 0.45 \mu\text{m}$ et $< 0.2 \mu\text{m}$ pour les analyses issues de Rad et al. 2007). La liste des références pour lesquelles les données ont été bancarisées figure en Annexe 1.

2.3.3 Les indices miniers

Les indices miniers peuvent être définis par la présence en un lieu donné d'indices de différentes natures pouvant être interprétés comme des critères favorables à la

présence d'un gisement. Cette notion implique l'interprétation des données existantes (observations de terrain, analyses chimiques) en terme de probabilité sans préjuger de la taille du gisement. Dans le cadre de cette étude, les indices miniers, documentés sur les cartes géologiques au 1/50 000, donnent donc des informations importantes pour identifier les zones de fortes teneurs en certains éléments dans la lithologie.

2.3.4 L'occupation des sols

Contrairement à l'identification des zones à risque de fond géochimique élevé sur le territoire métropolitain (Brenot et al., 2007), l'occupation des sols sur le territoire de la Martinique n'est pas documentée par la carte Corine Land Cover.

Néanmoins, la carte de la sole agricole a été fournie par la CNASEA, qui réalise chaque année un atlas. Celui-ci a pour objectifs de fournir un outil de connaissance du territoire, mis à jour annuellement et d'accompagner la mise en place de la politique foncière notamment dans le cadre de la préservation des espaces naturels et agricoles. L'atlas est ainsi disponible dans une version numérique interactive, sur les 34 communes de la Martinique. Il se décline sous deux formes :

- une cartographie de synthèse présentant des informations diverses sur l'agriculture de chaque commune ;
- une cartographie détaillée sur la base des photos aériennes de 2004 auxquelles se superposent des informations à l'échelle des parcelles agricoles :
 - les cultures en place,
 - les surfaces,
 - les limites des exploitations,
 - l'évolution entre 2003 et 2004,et deux zonages complémentaires :
 - les périmètres irrigués,
 - les zones agricoles protégées

L'information cartographiée est issue des déclarations annuelles de surfaces agricoles faites auprès de la Direction de l'Agriculture et de la Forêt et de vérifications sur le terrain (surfaces exploitées ou en friche non déclarées). Les sources de ces informations sont les suivantes : La Direction de l'Agriculture et de la Forêt de la Martinique pour le recensement agricole et les déclarations de surfaces, l'INSEE pour les données statistiques, l'IGN – BD ORTHO 2004 / BD TOPO 2000 pour les photos aériennes et les toponymes, le Conseil Général de la Martinique avec l'Etude Prospective de l'Irrigation en Martinique : périmètres irrigués existants (PISE : périmètre irrigué du sud-est...) et projets de périmètres irrigués et la SAFER Martinique : Zones Agricoles Protégées (ZAP) et projets de ZAP. L'échelle de réalisation de ce travail est ainsi très précise (à la parcelle).

3 Présentation de la démarche appliquée et du contexte hydrogéochimique de la Martinique

3.1 DEMARCHE

3.1.1 Synthèse bibliographique

Les données bibliographiques collectées sont synthétisées sous la forme de deux tableaux, l'un détaillant la lithologie associée aux aquifères et les principaux éléments présents dans la lithologie, l'autre présentant les caractéristiques hydrogéologiques de ces aquifères et proposant une analyse prédictive des occurrences en éléments majeurs et traces dans les eaux. Lorsque cela est nécessaire un troisième tableau est ajouté afin de détailler les eaux de sources thermales et minérales.

3.1.2 Traitement des données brutes et analyse statistique

Avant de procéder à l'analyse statistique des données existantes pour les différents programmes d'acquisition, un traitement des données brutes a été effectué. Ce traitement a été nécessaire du fait de l'hétérogénéité des données d'un producteur de données à l'autre (hétérogénéités d'unités, de seuils de quantification, de dates de prélèvement, de protocoles d'échantillonnage... mais aussi hétérogénéités liées à des objectifs différents d'un producteur à l'autre). L'objectif est de corriger et/ou éliminer les analyses clairement aberrantes. Volontairement, le traitement des données choisi dans le cadre de cette étude reste restreint afin de ne pas niveler artificiellement la variabilité des valeurs rencontrées. En effet cette variabilité est porteuse de sens en termes de fond géochimique. Les étapes du traitement des données sont chronologiquement les suivantes :

- **Etape 1 : Homogénéisation des unités** : toutes les concentrations en éléments majeurs sont reportées en mg.L^{-1} et toutes les concentrations en éléments traces sont reportées en $\mu\text{g.L}^{-1}$.
- **Etape 2 : Correction des erreurs d'unité systématiques** : des erreurs d'unité systématiques ont été détectées pour le fluor et le bore. Pour ces deux éléments, les valeurs supérieures à 100000 sont divisées par 1000 pour obtenir les concentrations « réelles » en $\mu\text{g.L}^{-1}$.
- **Etape 3 : Traitement statistique des données** : la valeur minimale, maximale et la moyenne ainsi que l'écart-type et le nombre de prélèvements N ont été calculés pour chaque station d'échantillonnage considérée.

- **Etape 4 : Elimination des stations de prélèvement où des erreurs non corrigibles ont été identifiées** : quel que soit l'élément considéré, un point de prélèvement est éliminé si le ratio de la valeur maximale sur la valeur minimale en ce point est supérieur à 9999. En effet on considère que dans ce cas une erreur a été commise lors de la bancarisation des données. Cette erreur ne correspond pas à une simple erreur d'unité car elle n'a pas pu être corrigée par le traitement précédent (correction des erreurs d'unités). L'origine de cette erreur est donc autre et ne peut être corrigée de manière fiable. Ainsi la station de prélèvement est éliminée.
- **Etape 5 : Correction des erreurs d'unité non-systématiques** : Après traitement statistique, si les valeurs minimales et maximales quantifiées ne sont pas du même ordre de grandeur que le seuil de quantification de l'élément considéré, les erreurs d'unités sont corrigées.

3.1.3 Bases de données

Quatre bases de données ont été constituées :

- **ESU** : rassemble toutes les données relatives aux eaux de surface (ESU) acquises par la DIREN, l'Office de l'Eau et la DSDS dans le cadre de leurs programmes d'acquisition de données et, celles reportées dans les études ponctuelles bancarisées (Annexe 1).
- **ESO** : rassemble toutes les données relatives aux eaux souterraines (ESO), issues de la base de données ADES, acquises par le BRGM et la DSDS dans le cadre de leurs programmes d'acquisition de données et, celles reportées dans les études ponctuelles bancarisées (Annexe 1).
- **Mines** : documente les indices miniers relevés à partir de la carte géologique au 1/50 000.
- **Carto** : rassemble tous les supports cartographiques :
 - o carte géologique
 - o référentiel masses d'eau souterraine et masses d'eau de surface (emprise spatiale et leur nom)
 - o repères spatiaux (préfectures et sous préfectures, départements, régions, massifs montagneux)

Pour les bases de données ESU et ESO, les tables dénommées « Max » présentent les stations où des concentrations ont été quantifiées, alors que les tables dénommées « Min » présentent les stations où les concentrations sont inférieures aux seuils de quantification ou nulles.

3.1.4 Représentation cartographique des données brutes

a) Objectif

A partir des données recueillies sur les éléments majeurs et traces dans les eaux naturelles, **une représentation cartographique** est réalisée de manière à identifier les secteurs à risque de fond géochimique élevé. A ce stade, il ne s'agit que d'une représentation graphique des données collectées avec un objectif double : (1) fournir une **géodatabase** immédiatement consultable sur Arcview et Arcreader regroupant l'ensemble des bases de données décrites précédemment : ESU, ESO, Mines et Carto ; (2) éditer un **atlas de cartes** pour les 8 éléments majeurs ou traces les plus pertinents.

Les concentrations en éléments majeurs et traces mesurées pour les eaux souterraines et les eaux de surface sont reportées sur un support cartographique rassemblant :

- Les résultats des analyses chimiques sur les eaux souterraines et les eaux de surface représentées par un figuré distinct.
- La carte géologique.
- Les indices miniers : ces informations permettent de localiser les zones d'occurrence avérée en certains éléments dans les formations géologiques locales.
- Le référentiel masses d'eau souterraine et eau de surface.

Le croisement des données de concentrations en éléments majeurs et traces avec les formations géologiques cartographiées permet de dégager des **unités géologiques** pouvant présenter des caractéristiques comparables en termes d'occurrence en ces **éléments dans les eaux souterraines et les eaux de surface**.

b) Choix des figurés et des classes

Les concentrations en **éléments majeurs et traces** obtenues sur les eaux naturelles, issues de différentes sources de données (ADES, DIREN, DSDS, littérature) sont représentées avec une symbologie homogène. Pour chaque station, seule la **valeur maximale de concentration quantifiée** est représentée afin de visualiser un risque ponctuel maximal. Pour les stations où aucune concentration pour un élément donné n'a été quantifiée, on représente le **meilleur seuil de quantification** (le plus bas) de toutes les analyses réalisées sur cette station. Pour chaque station d'échantillonnage, les **symboles « rose clair à rouge »** correspondent à la **concentration maximale quantifiée** (couleur de remplissage allant du rose clair au rouge suivant une gamme de concentration croissante) et les **symboles « blancs et grisés »** représentent les valeurs inférieures aux seuils de quantification (couleur de remplissage grisée pour les

points où les seuils de quantification considérés sont médiocres ou lorsque la valeur est nulle et ne permet pas de qualifier le point d'échantillonnage).

Quelque soit le programme d'acquisition considéré, **4 classes de concentrations** sont considérées pour la représentation cartographique des données, ce qui implique la définition de **3 valeurs pour limiter ces classes** (Figure 1).

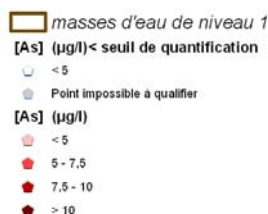


Figure 1 : Exemple de classes définies pour la représentation cartographique des données du support eau

La **1ère valeur** de limite de classe correspond, (1) pour les éléments majeurs, au seuil de quantification des analyses réalisées communément au laboratoire d'analyse du BRGM et (2) pour les éléments traces, au seuil de quantification médian considéré dans l'étude fond géochimique sur le territoire métropolitain (Brenot et al., 2007). Si le seuil de quantification de l'analyse est inférieur à la 1^{ère} valeur de classe, les analyses seront considérées comme satisfaisantes et les résultats inférieurs au seuil de quantification seront représentés par un figuré blanc. Si le seuil de quantification de l'analyse est supérieur à la 1^{ère} valeur de classe, les analyses seront considérées comme ininterprétables et le point mesuré comme impossible à qualifier (figuré grisé).

Pour la **2ème valeur** de limite de classe, il est proposé de prendre la valeur moyenne des concentrations des eaux de rivières mondiales drainant des roches volcaniques pour les éléments majeurs (Tableau 1) afin de s'adapter au contexte lithologique particulier de la Martinique. Ainsi, un fort enrichissement en Ca et Mg par rapport à ces valeurs traduit une interaction des eaux avec des roches carbonatées. Pour les éléments traces c'est le centile 90 des valeurs du FOREGS qui est retenu (comme proposé par Brenot et al., (2007) pour l'étude fond géochimique sur le territoire métropolitain). Si cette valeur est supérieure aux seuils de quantification et/ou si cette valeur ne permet de discriminer les données pour le territoire de la Martinique, on se donnera la liberté d'adapter la 2ème valeur, afin de pouvoir correctement cartographier les variations de concentrations.

La **3ème valeur** de limite de classe est définie par la limite de qualité pour les substances chimiques dans l'eau destinée à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales (norme relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine correspondant à l'arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine ou par la Norme de Qualité Environnementale (NQE) si cette dernière est inférieure à la limite de qualité pour un élément donné (cas du plomb par exemple). Pour les éléments ne disposant pas de limite de qualité ni de NQE, comme le sodium, les chlorures, les

sulfates, les références de qualité, définies dans l'annexe II-B de l'arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation, seront considérés. Pour les éléments où aucune limite de qualité, NQE ou niveau guide n'existe, comme pour l'argent et le potassium des valeurs arbitraires sont fixées (10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour Ag et 12 mg.L^{-1} pour K). Ci-dessous sont présentées les valeurs prises en compte (Tableau 2).

		1ère valeur de classe = Seuil de quantification des données	2ème valeur de classe	3ème valeur de classe = limite de qualité (ou NQE ou valeur guide)
Majeurs (mg.L^{-1})	Ca	0.5	6,5*	270
	Mg	0.5	2,16*	50
	Na	0.5	4,8*	150 ⁽⁴⁾
	Cl	0.1	25 ⁽⁴⁾	200
	K	0.5	1,33*	12 ⁽¹⁾
	SiO ₂	0.5	24,5*	***
	SO ₄	0.5	25 ⁽⁴⁾	250
Traces indésirables ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Al	10	111**	200
	Ag	1	***	10 ⁽¹⁾
	Ba	5	66**	700
	B	50	60**	1000
	Cu	2	***	2000
	Fe	50	100 ⁽⁵⁾	200
	Mn	6	20 ⁽⁵⁾	50
	F	10	190**	1500
	PO ₄	10	267 ⁽⁴⁾	5000 ⁽¹⁾
	Zn	10	100 ⁽⁵⁾	500 ⁽⁴⁾
	Sb	1	***	5
Traces toxiques ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	As	1	2.7**	10
	Cd ⁽³⁾	1	***	5
	Cr	2	***	50
	Hg ⁽³⁾	0.1	***	1
	Ni	1	4.6**	20
	Pb	1	***	7,2 ⁽²⁾
	Se	5	***	10

* Composition chimique moyenne des rivières mondiales drainant des roches volcaniques (Meybeck, 1984)

** centile 90 des données FOREGS acquises sur le territoire de la France métropolitaine

*** à choisir

⁽¹⁾ Limite de qualité non documentée par le décret 2007-49 du 11 janvier 2007

⁽²⁾ NQE car NQE inférieure à la limite de qualité pour cet élément

⁽³⁾ Limite de qualité car la NQE est inférieure au seuil de quantification des données pour ces éléments (Cd=0.008 $\mu\text{g.L}^{-1}$; Hg=0.05 $\mu\text{g.L}^{-1}$)

⁽⁴⁾ Niveau guide de concentration

⁽⁵⁾ Valeur choisie dans le cadre de cette étude

Tableau 2 : Valeurs en $\mu\text{g.L}^{-1}$ proposées pour définir les classes de concentrations en éléments majeurs et traces dans les eaux souterraines et de surface.

3.1.5 Délimitation des zones à risque de fond géochimique élevé

a) Méthodologie

La délimitation des zones à risque de fond géochimique élevé s'appuie sur l'ensemble des données collectées, bibliographiques et données brutes.

L'interprétation de l'ensemble des données disponibles permet d'aboutir à une délimitation des zones à risque pour l'emprise d'une masse d'eau. Lorsque la répartition des points de prélèvement le permet, ce risque peut être attribué à une entité hydrogéologique plus petite que celle de la masse d'eau. Le risque de fond géochimique élevé attribué à chaque masse d'eau ou partie de masse d'eau est reporté dans un tableau récapitulatif et sous forme cartographique en Annexe 3.

Le risque est identifié indépendamment pour les eaux de surface et les eaux souterraines. De manière générale l'interprétation des données sur les eaux de surface présente plusieurs difficultés. Tout d'abord, le manque certain de données, tant en nombre d'éléments analysés qu'en stations échantillonnées, rend délicat la délimitation des zones à fond géochimique élevé. Par ailleurs, le réseau de mesure considéré est souvent de pertinence très moyenne pour l'identification d'un fond géochimique en éléments traces. En effet, les contraintes anthropiques associées aux points d'échantillonnage sont souvent importantes. Les périodes de prélèvement peuvent être très variables (hautes eaux/basses eaux), ce qui rend parfois difficile les comparaisons inter-campagnes en raison d'apports anthropiques ou particuliers provenant du lessivage des sols généralement importants lors des événements de crue.

b) Niveau de confiance

Si dans certains secteurs les données sont abondantes (nombreux résultats d'analyse, publications expliquant l'origine de l'élément) et permettent d'affirmer avec certitude qu'un risque de fond géochimique élevé existe, d'autres secteurs présentent peu de données et seule une approche « prédictive » basée sur les connaissances acquises dans des contextes géologiques équivalents (BRGM, 2006) permet de délimiter le risque. Ainsi suivant les zones considérées, l'abondance et la densité des données disponibles sont variables. Afin de rendre compte de cette disparité, une **estimation du niveau de confiance** attribué à chaque zone est donc proposée. 3 niveaux de confiance ont été définis. A titre d'exemple, quelques uns de ces critères sont détaillés dans la Figure 2.

Niveau de confiance attribué	Données disponibles
Faible	Aucune donnée (mais connaissance d'un contexte géologique équivalent) ou Analyses chimiques (ESU+ESO)
Moyen	Bibliographie et connaissance d'un contexte géologique équivalent
Elevé	Bibliographie et Analyses chimiques (ESU+ESO) ou Connaissance d'un contexte géologique équivalent et Analyses chimiques (ESU+ESO)

Figure 2 : Niveau de confiance attribué aux zones susceptibles de présenter un fond géochimique élevé en fonction des données disponibles pour chaque secteur.

A titre d'exemple un niveau de **confiance faible** sera attribué à une zone où les données disponibles sont inexistantes ou pour lesquelles les stations de prélèvement actuellement considérées (analyses chimiques ESU+ESO disponibles) ne sont pas pertinentes. A l'inverse les zones identifiées avec un niveau de **confiance élevé** correspondent à des zones où à la fois les analyses chimiques et la bibliographie ou la connaissance d'un contexte géologique équivalent et les analyses chimiques permettent de documenter ce risque.

La Figure 2 ne couvre pas tous les cas de figure rencontrés dans l'interprétation des données et l'attribution d'un niveau de confiance pour une zone à risque de fond géochimique élevé. C'est pour cette raison que le choix du niveau de confiance attribué est justifié au cas par cas dans ce rapport. De plus, un tableau de synthèse (paragraphe 4.7, p. 80) résume pour chaque zone le type de données pris en compte pour attribuer le niveau de confiance.

c) Difficultés inhérentes à la zone géographique considérée

La quantité d'analyses en éléments majeurs et traces disponibles pour le territoire de la Martinique est très variable suivant le secteur géographique considéré. Pour le secteur des volcans du Nord, plusieurs points sont suivis par la DIREN et la DSDS auxquels viennent s'ajouter les résultats obtenus dans le cadre d'étude sur la géochimie des eaux du massif de la Montagne Pelée et du Carbet. A l'inverse certains secteurs du Sud de l'île sont quasiment dépourvus de données. La seule approche possible dans ce cas est une analyse prédictive à partir de la connaissance de la géologie locale documentée à partir des cartes géologiques au 1/50 000. Cependant dans le contexte particulier des roches volcaniques, cette approche est particulièrement délicate car les interactions eau-roche sont peu documentées dans la littérature comparativement aux roches carbonatées et aux roches plutoniques.

d) Représentation cartographique des zones à risque

La **délimitation des zones à risque** est représentée sur deux supports cartographiques distincts en Annexe 3, un pour les eaux souterraines et l'autre pour les eaux de surface. A chaque zone délimitée sont associés le niveau de confiance (faible, moyen ou élevé), la liste des éléments concernés et le numéro de la ou les masse(s) d'eau à laquelle ce risque est affecté.

e) Précautions d'usage

Compte tenu de l'échelle de travail et de la grande variabilité spatiale et temporelle des concentrations naturelles en éléments majeurs et traces, les cartes des zones à risque de fond géochimique élevé doivent être utilisées avec précaution.

La délimitation d'une zone à risque de fond géochimique élevé pour l'élément X, ne garantit **nullement que cet élément soit présent en tout point de cette zone**. En effet la présence d'un élément à des teneurs naturellement élevées est bien souvent liée à la présence de filons minéralisés. Dans ce cas, le risque est important à

proximité d'un filon et peut être totalement absent quelques centaines de mètres ou quelques kilomètres plus loin dans la même formation.

Ces cartes sont des documents de synthèse de l'étude et leur objectif est de guider l'utilisateur vers les zones **susceptibles** de contenir tel ou tel élément. La lecture des cartes ne doit pas être isolée et doit s'accompagner des commentaires et interprétations reportés dans le **rapport**. Ceci est nécessaire pour mieux apprécier la nature des concentrations rencontrées ainsi que l'origine de l'élément.

Dans la perspective de définition du bon état chimique des eaux de surface et des eaux souterraines demandée par la Directive Cadre sur l'Eau, ce document permettra :

- d'identifier les éléments susceptibles d'être présents à l'état naturel en concentration significative. A l'inverse, il est ainsi également possible de lister les éléments dont on peut prévoir l'absence à l'état naturel dans les eaux du bassin. Pour ces éléments, toute présence dans le milieu aquatique concerné pourra alors être attribuée à une pollution.
- de localiser les masses d'eau concernées par des occurrences naturelles. Ce point est essentiel pour définir les seuils de bon état des masses d'eau de surface et des masses d'eau souterraine.
- de disposer d'arguments sur l'origine d'un élément lorsque, comme l'exige la Directive fille sur les eaux souterraines, il conviendra de justifier pourquoi une mesure dépasse les valeurs seuils de bon état. La Directive fille sur les eaux souterraines précise en effet qu'une masse d'eau n'est en bon état que si les concentrations sont inférieures aux valeurs seuils de bon état en tout point du réseau de surveillance. Si sur un point, les résultats dépassent les valeurs seuils, il conviendra alors de déterminer par des « enquêtes appropriées » si ce dépassement justifie une dégradation de la masse d'eau dans sa totalité (selon l'extension de cette dégradation, son origine, son impact sur les eaux de surface associées...). Dans ce cadre, la carte des zones à risque de fond géochimique élevé représente un outil pertinent pour justifier l'origine d'une anomalie.

3.2 CONTEXTE HYDROGEOCHIMIQUE DE LA MARTINIQUE

La Martinique est une île principalement volcanique appartenant à l'arc des Petites Antilles. Sur le plan morphologique, au Nord et à l'Ouest, le relief accentué en fait une île franchement montagneuse au niveau des grands volcans récents (Montagne Pelée, pitons du Carbet, Morne Jacob). A l'Est et au Sud, au niveau des complexes volcaniques et volcano-sédimentaires plus anciens, le relief est plus doux (Montagne du Vauclin 504 m).

L'emprise spatiale ainsi que la carte géologique au 1/50 000 de la Martinique sont présentées sur la Figure 3. L'île se caractérise par sa nature volcanique qui lui confère une grande hétérogénéité d'organisation tant du point de vue climatique que du point de vue des grands ensembles géologiques qui la composent.

Les aquifères de Martinique résultent quasi-exclusivement, à l'exception de quelques formations sédimentaires, d'un volcanisme de type andésitique mis en place en contexte insulaire. La très forte hétérogénéité des séries volcaniques, particulièrement celles mises en place en contexte aérien, ainsi que le rôle important joué par la fracturation contribuent à une très forte variabilité spatiale (latérale et verticale) des propriétés hydrogéologiques et de la géochimie des eaux découlant directement de la chimie des roches encaissantes. Cette variabilité est d'autant plus marquée par le relief et les effets de l'altération (hydrothermale et climatique).

3.2.1 Contexte géologique et hydrogéologique de la Martinique

La Martinique, dont les terrains les plus anciens actuellement visibles à l'affleurement sont datés de la fin de l'Oligocène, 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 phases volcaniques constituent le bâti et tous les reliefs de l'île. Les formations calcaires liées au second type de phase 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. 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. Chronologiquement, on peut distinguer :

- le **complexe de base Oligocène** (presqu'îles de la Caravelle et de Sainte Anne), composé de hyaloclastites et de quelques coulées massives ;
- les **formations calcaires et volcaniques d'âge Miocène inférieur** alternant avec la **série volcanique de Sainte Anne** ;
- la **chaîne volcanique sous-marine du Vauclin-Pitault** constitue la première grande structure volcanique constitutive de la Martinique actuelle ;
- l'**ensemble volcanique fissural du Sud et du Sud-Ouest Martiniquais** ;
- les **formations volcano-sédimentaires de Sainte Marie et de Fort de France** ;
- le **volcan-bouclier du Morne Jacob** est l'édifice le plus vaste de l'île et qui marque la transition entre un volcanisme à dominante sous-marine (hyaloclastites) et une activité majoritairement aérienne (pyroclastites) ;
- le **volcanisme Plio-Pléistocène de la presqu'île des Trois Ilets** ;
- le **complexe volcanique des Carbets** intrude la retombée occidentale du volcan du Morne Jacob ;
- le **volcanisme du Mont Conil** marque le début de l'activité du compartiment géologique septentrional de l'île ;

- la **Montagne Pelée** qui est le seul volcan actuellement actif de la Martinique ;
- une couverture continue d'**alluvions récentes** occupe le fond des basses vallées de l'ensemble des rivières de l'île.

D'un point de vue hydrogéologique, les formations lithologiques rencontrées sont variées chacune ayant des propriétés caractéristiques :

- Les laves possèdent essentiellement une porosité de fracture. Elles peuvent donc constituer un bon aquifère mais la récupération de l'eau potentiellement drainée par ces discontinuités nécessite des techniques adaptées.
- Les nuées ardentes et les ponces possèdent de bonnes propriétés hydrogéologiques (porosité, perméabilité). Elles sont composées d'une succession de couches perméables et imperméables.
- Les formations superficielles sont composées d'alluvions, de sables marins, d'éboulis et de mangroves. Seules les alluvions et les éboulis peuvent constituer des aquifères potentiellement exploitables.
- Les rares calcaires sont souvent associés à des tuffites. Leur âge varie de l'Oligocène au Plio-pléistocène. Ces formations possèdent une bonne porosité mais leur perméabilité serait réduite.

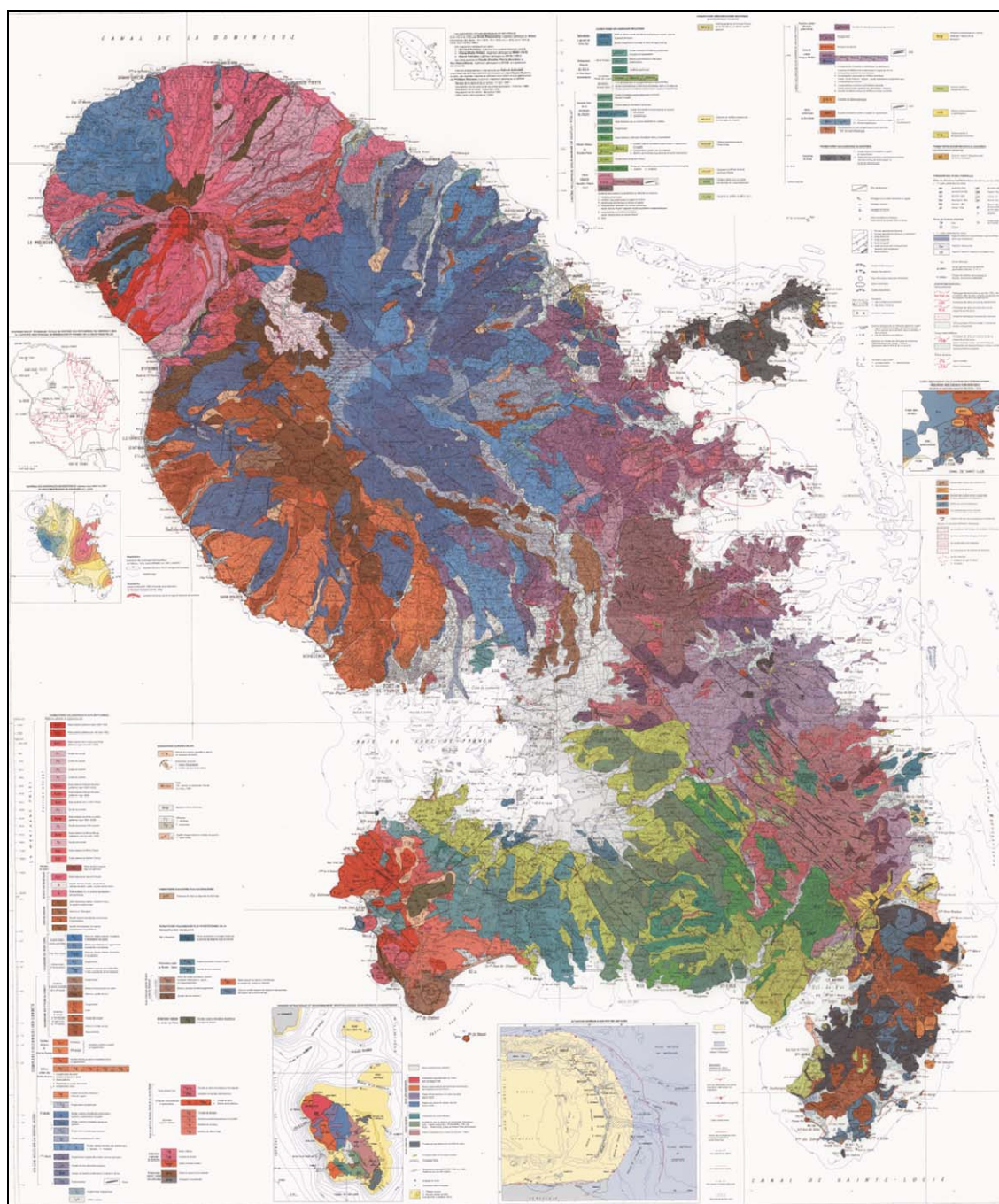


Figure 3 : Géologie numérisée, carte au 1/50 000 (Westercamp et al. 1989).

3.2.2 Fond géochimique des eaux

Les éléments dissous dans l'eau renseignent sur les processus de minéralisation des eaux et permet de mettre en évidence les différents processus, notamment les enrichissements naturels, anthropiques ou géothermaux ou encore l'influence de l'eau de mer. A la Martinique, il faut tenir compte des contextes particuliers que représentent les terrains volcaniques, parmi les processus les plus importants on retiendra :

- Les interactions eau-roche, accentuées par la nature volcanique (andésites, basaltes) ou calcaire des roches. En contexte volcanique, la forte interaction des eaux avec la lithologie conduit à **un enrichissement des eaux en calcium et sodium** du fait de la déstabilisation des plagioclases présents dans les basaltes et les andésites. Les pyroxènes des coulées pyroclastiques sont susceptibles de libérer du **magnésium et du fer**. Ces interactions sont d'autant plus fortes à hautes températures i.e. pour les édifices actuels à récents. Les verres volcaniques sont notamment beaucoup plus réactifs pendant l'altération que les autres roches silicatées (Gislason et Eugster, 1987). Ainsi la mobilisation des éléments de ces roches vers les eaux naturelles se trouve accentuée. Le tableau 3 présente les principales associations décrites pour les roches volcaniques. Pour comparaison, les teneurs en éléments traces dans les roches volcaniques et sédimentaires sont présentées dans le tableau 4. En Martinique, ce facteur est combiné avec un climat tropical, les températures élevées (24-28°C) et les taux de précipitation en saison des pluies accentuent les processus d'altération. En effet, on note une altération chimique des terrains volcaniques particulièrement importante, tout comme à la Guadeloupe, comparée à d'autres provinces basalto-andésitiques comme la Réunion (Rad et al., 2006). Ceci est dû à la nature pyroclastique des formations qui est dominante à la Martinique et qui présente une importante surface poreuse favorisant l'infiltration des eaux. Ainsi, l'altération chimique de sub-surface est favorisée induisant un important transfert des éléments depuis les formations vers les eaux naturelles (eaux souterraines et de surface).
- Les interactions eau/gaz volcaniques. Les gaz émis dans le contexte volcanique peuvent présenter des composés du soufre (SO_2 , SO_3 , H_2SO_4 , H_2S) ; des composés du fluor (F, HF, SiF_4) ; de l'acide chlorhydrique (HCl) ; des composés du carbone (CO, CO_2) ; des chlorures (NaCl , AlCl_3 , FeCl_3) ; du mercure ; de l'hydrogène ; de l'hélium ; du radon ; du méthane (Selinus et al., 2005 ; Bagnato et al. 2008) . Les eaux naturelles interagissant avec ces gaz sont susceptibles de collecter les composés dissous ainsi que certains éléments volatils (Tonani, 1971 ; Symonds et al., 2001). Par ailleurs, en présence d'acides (sulfurique et chlorhydrique) provenant des gaz volcaniques, l'hydrolyse des minéraux et donc les interactions eau-roche se trouvent également accentuées. A la Martinique, les fumerolles riches en CO_2 enrichissent les eaux **en bicarbonates** et les émanations de H_2S et SO_2 s'oxydent pour former **des sulfates** (Traineau et al. 1989).
- Les phénomènes maritimes liés à la proximité de l'eau de mer : embruns marins, biseau salé, eaux saumâtres de bord de mer. En raison du caractère insulaire de la Martinique, les eaux souterraines peuvent être influencées par la

composition chimique de l'eau de mer (Brenot et al. 2008). En effet, un équilibre hydrodynamique s'établit entre la pression exercée par les eaux douces d'infiltration et la contre-pression due à la mer. Dans cette zone, des échanges sont possibles entre les eaux souterraines et l'eau de mer. La composition chimique de l'eau de mer a été caractérisée localement par Sanjuan et Brach (1997) et figure Tableau 5.

	Association
Éléments généralement associés	Si-Al-Fe-Mg-ca-Na-K-Ti-Mn-Cr-V-Zr-Hf-REEs-Th-U-Sr-Ba-P-B-Be-Li-Sn-Ga-Nb-Ta-W-Halides
Associations spécifiques	
Roche ignée felsique	Si-K-Na
Roche ignée alcaline	Al-Na-Zr-Ti-Nb-Ta-F-P-Ba-Sr-REEs
Roche ignée mafique	Fe-Mg-Ti-V
Roche ignée ultramafique	Mg-Fe-Cr-Ni-Co
Pegmatites	Li-Be-B-Rb-Cs-REEs-Nb-Ta-U-Th
Feldspaths potassiques	K-Rb-Ba-Pb
Minéraux potassiques	K-Na-Rb-Cs-Tl
Minéraux ferromagnésiens	Fe-Mg-Mn-Ni-Co-Cu-Zn

Tableau 3 : Associations géochimiques communes des roches ignées (Selinus et al. 2005)

	Hg ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Pb (mg.kg^{-1})	Cd (mg.kg^{-1})	Cr (mg.kg^{-1})	Ni (mg.kg^{-1})	As (mg.kg^{-1})	Cu (mg.kg^{-1})	Zn (mg.kg^{-1})
Roches ignées								
Ultramafique	4	1	0.1	1600	2000	1	10	50
Mafique	13	6	0.2	170	130	2	87	105
Intermédiaire	21	15	0.1	22	15	2	30	60
Roches sédimentaires								
Grès	57	14	0.02	120	3	1	15	16
Calcaire	46	16	0.05	7	13	2	4	16
Argiles	270	80	0.2	423	29	9	45	130

Tableau 4 : Compilation des compositions géochimiques moyennes pour des roches types (Turekian et Wedepohl, 1961 et Faust et Aly, 1981 dans Selinus et al. 2005).

	Ca mg.l^{-1}	Mg mg.L^{-1}	Na mg.l^{-1}	K mg.l^{-1}	Cl mg.l^{-1}	SO4 mg.l^{-1}	HCO3 mg.l^{-1}	NO3 mg.l^{-1}	Al $\mu\text{g.l}^{-1}$	Ba $\mu\text{g.l}^{-1}$	B $\mu\text{g.l}^{-1}$	Mn $\mu\text{g.l}^{-1}$	F $\mu\text{g.l}^{-1}$	As $\mu\text{g.l}^{-1}$
Min	385	1337	10488	345	17750	1903	135	0	76	77	464	55	608	1393
Max	461	1400	11500	430	21336	2806	153	0	76	77	5724	55	893	1393
Moy.	423	1361	10933	398	19774	2274	145	0	76	77	3395	55	766	1393
N*	3	3	3	3	3	3	3	1	1	1	3	1	3	1

*N : nombre d'échantillons

Tableau 5 : Synthèse d'analyses de compositions chimiques d'eaux de mer pour la Guadeloupe (Sanjuan et Brach, 1997).

3.2.3 Contexte hydrothermal de la Martinique

De part son contexte géologique, la Martinique constitue un site privilégié du point de vue des phénomènes hydrothermaux comme en témoigne l'abondance des minéralisations hydrothermales actuelles ou anciennes et des sources thermales qui se situent à proximité des édifices volcaniques actuels et récents.

Beaucoup d'études ont porté sur le potentiel géothermique de la Martinique offrant un grand nombre de données sur les eaux souterraines voire profondes et les eaux thermales. Les principaux secteurs présentant des sources thermales sont les suivants :

- Le versant ouest de la Montagne Pelée, où les eaux géothermales se mélangent avec les eaux météoriques des aquifères du flanc de la Montagne Pelée ; on note également la présence de sources sur le flanc Nord (Grande Rivière, Sanjuan et al. 2002).
- Le massif des Pitons du Carbet, sur son flanc nord il y a des sources dans la zone des Deux-Choux-Rivière du Lorrain, notamment carbo-gazeuses du fait de la venue de CO₂, mais il y a aussi une source sulfureuse dont l'oxydation entraîne la présence de sulfates dans les eaux ; sur son flanc sud, le massif des Pitons du Carbet présente plusieurs sources minérales exploitées (Didier, Absalon, Moutte) dont les eaux sont de type bicarbonaté calcique et sodique (Cormy et al. 1970 ; Sanjuan et al. 2002).
- Des sources thermales éparses se rencontrent à l'ouest de Petit Anse (source du Diamant) (Sanjuan et al. 2003); au sud du François (source de Frégate) (Cormy et al. 1970) ; ainsi qu'une source ferrugineuse dans l'axe Ducos-Rivière-Pilote citée par Westercamp et al. (1989). Le secteur de Trois Ilets présente également un potentiel thermal décrit par Lachassagne (1991).
- Les sources thermales de la plaine du Lamentin, sont un témoin de l'activité géothermale qui occupe la baie de Fort-de-France. Les sources chaudes de composition chlorurée sodique, riche en CO₂ et fortement minéralisées émergent au fond de la mangrove (Westercamp et al. 1989 ; Cormy et al. 1970 ; Sanjuan et al. 2002).

3.2.4 Délimitation des masses d'eau souterraine de la Martinique

Malgré le caractère très complexe de l'hydrogéologie de la Martinique, il a été délimité six masses d'eau souterraine dans le cadre de l'application de la Directive cadre sur l'Eau 2000/60/CE (Comte et al, 2003). Ce découpage a par la suite été affiné en 24 unités régionales par agrégation des bassins versants hydrogéologiques (Vittecoq et al., 2007). Les principales caractéristiques hydrogéologiques et les édifices volcaniques associés des six masses d'eau délimitées à la Martinique sont décrits dans le Tableau 6.

Libellé Masse d'eau souterraine	code MESO	Domaine géologique concerné	Lithologie des roches	Ecoulement	Piézométrie
Nord	9201	Massif de la Pelée & Mont Conil	Pyroclastites, nuées ardentes, pierres ponce	majoritairement poreux	majoritairement libre, (artésien à Morne Rouge)
Nord Atlantique	9202	Morne Jacob & Mont Conil	Pyroclastites partiellement altérées, coulées massives andésites et basaltes	majoritairement fissuré	majoritairement libre
Nord Caraïbes	9203	Ouest du Massif de la Pelée & Pitons du Carbet	Pyroclastites peu altérées, ponce et nuées ardentes pour Pelée et brèches, conglomérats et lahars pour carbet	majoritairement poreux	majoritairement libre
Centre	9204	Pitons du Carbet, Morne Jacob, Vauclin, Lézarde	Coulées massives discontinues	majoritairement fissuré	majoritairement libre
		plaine du Lamentin	système aquifère du Lamentin	majoritairement poreux	nappe alluviale + nappe captive (artésien à Ducos)
Sud Atlantique	9205	Vauclin-Pitault et presqu'île de Sainte Anne	pauvre en aquifère poreux, principalement coulées de lave massive	majoritairement fissuré	majoritairement libre captive à semi-captive dans la plaine du François
Sud Caraïbes	9206	Différentes phases effusives: Vauclin, Pitault, Morne Réduit, Diamant, Rivière Pilote, Trois Ilets	formation volc, anciennes à très anciennes; laves, brèches et conglomérats, nuées ardentes et coulées de ponce	poreux et fissuré	majoritairement libre

Tableau 6 : Caractéristiques hydrogéologiques des masses d'eau (Comte et al., 2003)

3.2.5 Faciès géochimique des eaux souterraines de la Martinique (Brenot et al. 2008)

Les eaux souterraines de la Martinique montrent des teneurs naturellement élevées en sodium, calcium, hydrogénocarbonates et chlorures. Le faciès physico-chimique dominant au sein des eaux souterraines est de type bicarbonaté calcique avec une tendance chlorurée-sodique. Ceci est caractéristique d'une part des eaux ayant subi très peu d'échanges avec l'aquifère (signature des eaux météoriques en contexte insulaire) et d'autre part des aquifères en contexte littoral (Brenot et al., 2008). Les faciès hydrochimiques des eaux souterraines pour chaque masse d'eau sont présentés Figure 4 par la méthode du diagramme de Piper (Piper, 1944) d'après Brenot et al. (2008).

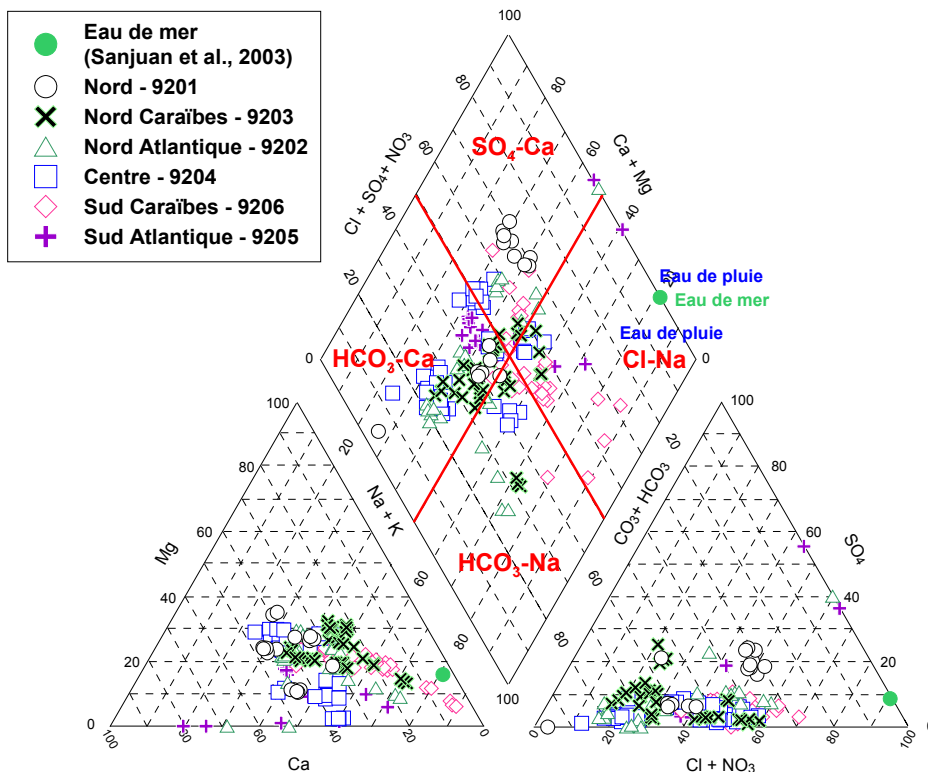


Figure 4 : Diagramme de Piper pour toutes les campagnes de prélèvement depuis 2004 en fonction de la masse d'eau considérée (Brenot et al. 2008).

3.2.6 Sélection des analyses

Pour mettre en évidence le fond géochimique naturel, une sélection des analyses est habituellement appliquée. Celle-ci consiste à éliminer les échantillons pour lesquels les teneurs en nitrates sont supérieures au seuil de 10 mg.L^{-1} afin de s'affranchir de l'influence anthropique sur le chimisme des eaux. Pour l'étude nationale les eaux issues de l'hydrothermalisme et les eaux « salées » des aquifères côtiers n'ont également pas été prises en compte.

A la Martinique, compte-tenu du nombre limité de données, les échantillons contenant des nitrates n'ont pas été éliminés. Les échantillons issus de la base ADES sont présentés dans le graphique de la Figure 5, illustrant la forte influence agricole sur les masses d'eau Nord (9201) et Nord-Atlantique (9202). Sur les 56 stations de surveillance, 19 présentent au moins une analyse en nitrates supérieure à 10 mg.L^{-1} (Tableau 7) et sont localisées principalement dans la masse d'eau Nord (9201). Les masses d'eau Centre (9204), Sud-Atlantique (9205) et Sud-Caraïbes (9206) présentent également des stations avec des concentrations moyennes supérieures à 10 mg.L^{-1} marquant une contamination durable de certains points d'eau. Ainsi lors de l'interprétation en termes de fond géochimique, il faut garder en mémoire l'influence anthropique pour ces stations.

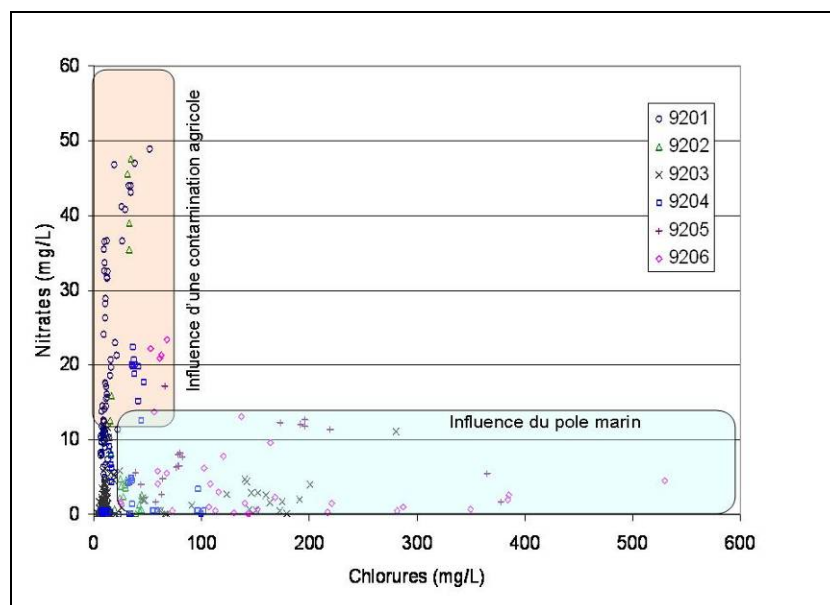


Figure 5 : Comparaison des concentrations en nitrates vs. chlorures pour les analyses bancarisées dans ADES (2004 à 2007).

CODE BSS	MESO	Compte de valeurs	Nitrates (mg.L ⁻¹)			
			Moyenne	Min	Max	Écart Type
1166ZZ0026/NF8	9201	4	46.0	44	48.9	2.4
1168ZZ0054/PZ	9201	6	35.7	5.6	46.8	15.1
1168ZZ0047/S	9201	28	20.8	0	37	12.2
1168ZZ0044/ABF2	9201	16	15.7	0	30.1	7.7
1168ZZ0048/AEP	9201	18	9.7	0	14.2	2.9
1168ZZ0043/MBF1	9201	16	9.7	0.2	14.5	4.2
1168ZZ0055/S	9201	5	8.9	5.4	12.4	2.7
1168ZZ0046/S	9201	13	5.0	0	31.6	9.0
1169ZZ0084/NF7	9202	4	41.9	35.5	47.6	5.6
1169ZZ0082/S	9202	3	12.2	8.2	15.9	3.9
1167ZZ0045/NF6	9203	4	7.6	4.5	10.3	2.5
1167ZZ0024/PRS1	9203	6	6.5	3.3	11.6	3.4
1168ZZ0053/S	9203	34	2.5	0	11.1	2.2
1175ZZ0106/F	9204	5	20.6	19.8	22.4	1.0
1183ZZ0053/S	9204	5	16.8	12.6	19.8	2.9
1186ZZ0118/SMA4	9205	6	12.0	11.4	12.7	0.5
1179ZZ0300/NF3	9205	3	8.2	2.7	17.2	7.8
1183ZZ0052/PZ	9206	6	17.6	4.1	23.4	7.4
1185ZZ0120/PZ	9206	5	8.0	5.5	13.1	3.3

Tableau 7 : Traitement statistique pour les stations de surveillance bancarisées dans ADES et présentant au moins une analyse en nitrates supérieure à 10 mg.L⁻¹ (prélèvements réalisés entre 2004 à 2007).

Compte-tenu du contexte volcanique et insulaire de l'île, les eaux hydrothermales et celles influencées par la présence du biseau salé sont conservées dans l'étude car ces pôles permettent de renseigner sur les faciès chimiques naturels des eaux de la Martinique.

3.2.7 Les eaux de surface de la Martinique

Le réseau hydrographique de la Martinique est important mais sa répartition dans l'espace, entre le Nord et le Sud, et dans le temps, entre l'hivernage et le carême n'est pas homogène. De plus, les pluies sont surtout localisées dans le Nord de l'île où le relief est accentué.

A la Martinique, on dénombre 161 rivières et 43 ravines qui restent cependant des cours d'eau relativement courts (33 km pour le plus long). On considère que l'île compte 70 cours d'eau principaux dont la moitié est pérenne et l'essentiel de la ressource est concentré sur seulement 7 bassins versants principalement localisés dans le Nord de l'île: la Lézarde, la Capot, le Lorrain, le Galion, la Rivière Salée, la Rivière Pilote et la Roxelane.

Les rivières du Nord, de taille importante, coulent dans les vallées encaissées, ce qui génère un écoulement torrentiel de forte énergie. Leur capacité de réserves induit des étiages soutenus. Les rivières du Nord les plus importantes sont la Capot et la rivière du Galion.

Les rivières du Sud sont de type "rivière de plaine et de mangrove". Les bassins versants sont moins allongés et les vallées s'élargissent. Ces rivières connaissent des étiages rapides du fait du climat et du relief, aggravés par la nature du sol (sols argileux) et par la faiblesse des réserves souterraines. Les plus importants cours d'eau sont la Rivière Salée et la Rivière Pilote. La rivière Lézarde possède à la fois les caractéristiques des rivières du Nord et du Sud.

Lors de l'état des lieux dans le cadre de la mise en place de la Directive cadre sur l'eau (DIREN de la Martinique), il a été distingué 29 masses d'eau superficielles de type cours d'eau sur deux Hydro-écorégions (HER), la première considère la plaine alluviale de la Baie de Fort de France qui est soumise à de fortes pressions anthropiques et la seconde regroupe les cours d'eau du sud-est de l'île et ceux des volcans du nord-ouest.

A l'échelle du département, les eaux de surface sont largement exploitées. Une altération de la qualité des eaux pour les paramètres « métaux » est observée pour quelques données disponibles dans les cours d'eau de l'agglomération de Fort-de-France (rivière la Jambette, rivière Madame).

Les métaux sont présents de façon naturelle dans les sols mais proviennent aussi des rejets industriels et domestiques et de l'agriculture (cuivre et cadmium entrent dans la composition de certains engrais et pesticides), d'où l'importance d'évaluer l'origine naturelle ou non des métaux potentiellement mobilisables. D'autant plus qu'en Martinique, les principales sources d'altération de la qualité des cours d'eau sont les pesticides.

4 Les résultats de l'exploitation des données - Délimitation des zones à risque de fond géochimique élevé

Afin de permettre la présentation des résultats de façon plus synthétique, les résultats seront présentés par domaines hydrogéologiques basés sur les masses d'eau souterraines telles que définies par Comte et al. (2003).

- Nord (9201)
- Nord Atlantique (9202)
- Nord Caraïbes (9203)
- Centre (9204)
- Sud Atlantique (9205)
- Sud Caraïbes (9206)

Il est à souligner que ces domaines hydrogéologiques peuvent regrouper des aquifères ayant des contextes hydrochimiques différents notamment pour la masse d'eau « Centre » de la Martinique qui correspond au bassin versant de la Baie de Fort de France. A l'inverse, un même contexte hydrochimique pourra être défini sur plusieurs domaines du fait d'un contexte géochimique comparable.

Bien qu'il existe un découpage hydrologique pour les eaux de surface, les eaux de surface seront présentées selon le découpage des masses d'eaux souterraines, cela afin de présenter de manière globale les eaux souterraines et les eaux de surface par secteur. En effet, la démarche actuelle vise à traiter les eaux souterraines et les eaux de surface de manière globale car ces eaux interagissent entre elles. Le découpage des eaux souterraines a été préféré car il s'appuie également sur la lithologie nécessaire à la définition des fonds géochimiques.

4.1 DOMAINE NORD

Le domaine hydrogéologique « Nord » voit la majorité de sa surface constituée par les pyroclastites (nuées ardentes et ponces) du flanc est de la Montagne Pelée. Il comprend également les édifices associés au volcanisme du Mont Conil (andésites et pyroclastites), la partie nord des pyroclastites du Morne-Jacob drainée par la Rivière Capot ainsi que le bassin lacustre à Morne Rouge avec des dépôts associés au paléo-lac de Champflore (Comte et al. 2003).

Sur son flanc est, la Montagne Pelée (Ajoupa Bouillon, Basse Pointe) présente des séquences de nuées ardentes relativement peu altérées et de ponces très argilisées jouant un rôle d'imperméable relatif, qui constituent un ensemble aquifère très

hétérogène, tant latéralement que verticalement. Au niveau du Mont Conil, les aquifères sont de type discontinu avec des écoulements en milieu fissuré ou fracturé au sein des andésites.

D'un point de vue hydrologique, le domaine Nord est situé dans un contexte de précipitations abondant (2 à 6 m/an) avec des écoulements de surface pouvant être importants, les aquifères peuvent également donner naissance à des sources (non thermales) abondantes (Vittecoq et al., 2007). Les principaux cours d'eau localisés dans ce domaine sont Grande Rivière, Macouba, Basse Pointe et Capot.

Les travaux de Westercamp et al. (1989), Cormy et al. (1970), Traineau et al. (1989) ont permis de décrire les minéraux et éléments associés aux principales lithologies rencontrées sur le domaine Nord de la Martinique (Tableau 8).

Les caractéristiques des eaux thermales rencontrées sur le flanc Nord de la Montagne Pelée sont présentées dans le Tableau 9.

Une analyse prédictive des éléments majeurs et traces susceptibles d'être présents dans les eaux souterraines est proposée dans le Tableau 10.

Code MESO	Localisations et édifices	Lithologie	Stratigraphie	Minéraux associés	Eléments présents
9201 - Nord	Montagne Pelée	Pyroclastites partiellement altérées	Plio-quaternaire	amphiboles, pyroxènes (hypersthène, augite), plagioclases, Olivine, Oxyde de Fer	Fe, Mg, Ca, Na, Al
	Mont Conil	Andésites (pyroclastites)	Plio-quaternaire	amphibole (hornblende), pyroxènes (hypersthène), quartz, biotites, plagioclases, olivines	Fe, Ca, Na, Mg, K, Al
	Paléolac de Champflore	argiles, conglomérats	Plio-quaternaire		

Tableau 8 : Lithologie et principaux éléments associés au domaine « Nord » (MESO 9201) (Westercamp et al. 1989, Cormy et al. 1970, Traineau et al. 1989, Bourdier et al. 1985).

Libellé Masse d'eau souterraine	code MESO	Localisation géographique et dénomination	Facies hydrochimique des sources thermales	Eléments traces présents	Références
Nord	9201	Source du flanc Nord de la Montagne Pelée (source Grande Rivière)	Bicarbonaté calco-sodique	Fe, Mn	Sanjuan et al. 2003

Tableau 9 : Caractéristiques hydrochimiques et éléments associés aux sources thermales et minérales du domaine « Nord » de la Martinique (MESO 9201).

Libellé Masse d'eau souterraine	code MESO	Faciès hydrochimique des aquifères	Origine des eaux Et apport d'éléments dissous	Eléments susceptibles d'être présents		Références
				Déduits de l'analyse prédictive	Signalés dans la bibliographie	
Nord	9201	Sulfaté calcique à Bicarbonaté calcique	Eaux de pluie et interaction avec la lithologie	Ca, Na, Mg, K	Fe, Mn	Sanjuan et al. 2003 ; Brenot et al. (2008)

Tableau 10 : Analyse prédictive des occurrences en éléments majeurs et traces dans les eaux des aquifères du domaine « Nord » de la Martinique (MESO 9201).

4.1.1 Les eaux souterraines

a) Synthèse bibliographique

Les aquifères de la masse d'eau « Nord » (9201) sont principalement formés par des pyroclastites qui favorisent les échanges eau/roche. D'après la lithologie (Westercamp et al. 1989), les eaux sont susceptibles de s'enrichir en fer, en calcium, en magnésium et en sodium du fait de la présence des minéraux altérés tels que des pyroxènes (hypersthène (Fe) et augite (Ca, Fe, Mg)) ; des plagioclases (Ca, Na). Dans le secteur du Mont Conil, du fait de la présence d'andésites, on rencontre également des minéraux ferromagnésiens comme la biotite (K, Al, Mg) et l'olivine (Mg, Fe).

Les basaltes ainsi que les pyroxènes et amphiboles contiennent également du manganèse expliquant sa présence dans les eaux, conjointement au fer. Ces deux éléments ont un comportement comparable dans des environnements soumis à l'altération du fait de leur participation aux réactions d'oxydo-réduction (Hem et al. 1985).

L'altération des minéraux alumino-silicatés (plagioclase, amphibole) conduit également à la mobilisation de l'aluminium qui, peu soluble, précipite sous forme secondaire (argile, hydroxydes d'aluminium) (Hem et al. 1985). Malgré cela, cet élément peut être présent en quantité importante sous forme particulière dans les eaux souterraines ou de surface.

On note de fortes concentrations en potassium à Basse Pointe (N°BSS : 1166ZZ0026/NF8), avec des teneurs supérieures à 12 mg.L⁻¹ et pouvant atteindre 16.8 mg.L⁻¹. Dans le secteur, les eaux présentent des teneurs comprises entre 2 et 5 mg.L⁻¹, la présence de potassium en domaine volcanique altéré peut s'expliquer par l'altération des roches potassiques (Biotite, Feldspath). Cependant ces fortes teneurs observées à Basse Pointe conjointement à de fortes teneurs en nitrates (jusqu'à 48.9 mg.L⁻¹) et en chlorures (51.9 mg.L⁻¹) suggèrent une contamination agricole voire également marine.

Brenot et al. (2008) souligne la présence de **cuivre** dans les eaux souterraines avec des concentrations élevées observées ponctuellement (allant jusqu'à 550 µg.L⁻¹ pour le point N° BSS : 1168ZZ0054). La présence de cuivre dans les eaux soulève plusieurs questions. Le cuivre peut effectivement être associé aux zones d'hydrothermalisme où il s'accumule sous forme de sulfures, il est également associé aux minéraux ferromagnésiens. Dans les eaux naturelles, cet élément est peu soluble et on le rencontre principalement dans des eaux acides notamment en contexte de drainage acide minier. Dans les eaux naturelles, il a plutôt tendance à précipiter ou à co-précipiter avec des oxydes ou à être adsorbé à la surface des minéraux (Hem et al. 1985). Par ailleurs, ce secteur est largement occupé par des activités agricoles susceptibles d'utiliser des produits à base de cuivre. Ainsi l'origine du cuivre dans ce secteur est difficile à déterminer. De plus, ce point présente également des concentrations significatives en **zinc** (jusqu'à 200 µg.L⁻¹). Tout comme le cuivre, le zinc est associé aux minéraux ferromagnésiens et aux produits phytosanitaires. Cependant l'origine du zinc est plus facile à déterminer car les stations en amont

contiennent du zinc (jusqu'à 70 $\mu\text{g.L}^{-1}$). Ces deux éléments se rencontrent en plusieurs points dans les eaux souterraines du domaine, ceci laisse supposer que lorsqu'ils sont présents en faible quantité ($\text{Zn} < 100 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $\text{Cu} < 10 \mu\text{g.L}^{-1}$) leur origine serait naturelle et liée à l'altération des formations volcaniques au-delà de ces valeurs une contamination agricole ou l'altération du tubage du forage est à envisager.

On note également une valeur ponctuelle de **sélénium** supérieure à la limite de qualité (11 $\mu\text{g.L}^{-1}$) pour la source Louison (N° BSS : 1168ZZ0049). Cet élément se présente souvent en association avec les sulfures cependant de telles minéralisations n'ont pas été citées à proximité de ce point. Pour le sélénium, le niveau de risque de fond géochimique est difficile à attribuer compte tenu du nombre limité d'analyses.

L'étude de Brenot et al. (2008) a défini une zone à risque de fond géochimique élevé pour les éléments **fer et manganèse** pour ce domaine. Les roches volcaniques drainées par la masse d'eau souterraine « Nord » libèrent du **Ca et du Mg** en quantité supérieure aux autres roches silicatées mais en quantité bien inférieure aux roches carbonatées (Meybeck, 1986).

L'étude isotopique menée par Brenot et al. (2008) a mis en évidence que l'interaction des eaux souterraines avec le biseau salé contrôle la composition en éléments dissous de ces eaux ainsi une zone à risque de fond géochimique **élevé en chlorures et en sodium** et **intermédiaire en bore et en fluor** a été identifiée pour les eaux souterraines de ce domaine qui sont sous l'emprise potentielle du biseau salé.

b) Délimitations des zones à risque

Pour la masse d'eau « Nord », une zone à risque de fond géochimique faible est attribuée pour les éléments **calcium, magnésium et potassium** en raison à la fois de la qualité et de la quantité des données. Du fait des interactions avec les formations volcaniques, les concentrations en ces éléments sont élevées cependant elles restent inférieures aux valeurs réglementaires.

Pour le **sodium et les chlorures**, un **risque de fond géochimique élevé** est attribué en zone littorale avec **un niveau de confiance élevé** suite à l'étude de Brenot et al. (2008). Pour les autres éléments associés aux intrusions salines, tels que les sulfates, le bore et le fluor, le risque de fond géochimique faible est attribué à la zone littorale.

Pour le **fer et le manganèse**, les concentrations mesurées dans les eaux du secteur viennent confirmer l'analyse prédictive réalisées pour les eaux souterraines. Ainsi, une zone à **risque de fond géochimique élevé** est identifiée avec **un niveau de confiance élevé**. Cependant la présence effective de ces éléments dans les eaux souterraines dépend du caractère plus ou moins captif des niveaux aquifères (Blum et al., 2002 ; BRGM, 2006).

Pour l'**aluminium**, les concentrations mesurées (jusqu'à 110 $\mu\text{g.L}^{-1}$) sur la Pelée confirment l'analyse prédictive mais les valeurs restent inférieures à la limite de qualité. Le risque de fond géochimique faible est attribué au secteur de la Montagne Pelée. Localement, on observe des valeurs supérieures à la limite de qualité, cette zone

concerne des formations du Morne Jacob. Compte tenu du nombre limité d'analyses, on attribue à ce secteur un **risque de fond géochimique élevé** avec un **niveau de confiance moyen**.

Le **cuivre et le zinc**, sont deux éléments associés dans les roches aux minéraux ferromagnésiens (Selinus et al. 2005) ainsi qu'aux processus fumeroliens et/ou hydrothermaux (Pons et al. 1989). Leur concentrations montrent cependant une faible solubilité ainsi les eaux présentent des concentrations en ces deux éléments supérieures aux seuils de quantification mais inférieures aux limites de qualité respectives. On attribue donc un risque de fond géochimique faible au domaine. Des valeurs élevées dans les eaux pourront être envisagées comme ayant une origine anthropique.

Pour les éléments suivants, **plomb, cadmium, baryum, fluor, bore et sulfates**, les eaux présentent des teneurs significatives mais faibles (Pb 3 $\mu\text{g.L}^{-1}$, Cd 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$, Ba 11 $\mu\text{g.L}^{-1}$, B 57 $\mu\text{g.L}^{-1}$), ainsi un le risque de fond géochimique faible est attribué au secteur de la Montagne Pelée.

Pour l'**arsenic**, qui est un élément associé aux sulfures dont la présence dans le secteur de la Montagne Pelée est illustrée par les concentrations en sulfates dans les eaux souterraines, on attribue également un risque de fond géochimique faible. Cette qualification se justifie du fait du contexte volcanique actuel de la Montagne Pelée et ce malgré la qualité des données insuffisantes.

4.1.2 Les eaux de surface

a) Synthèse bibliographique

Pour le domaine « Nord » de la Martinique, un certain nombre d'analyses sur les cours d'eau drainant le flanc est de la Pelée (Grande Rivière, Macouba, Capot et Pocquet) sont disponibles grâce à plusieurs réseaux.

Un site du réseau de référence pour le suivi de la qualité des eaux douces est localisé sur Grand'Rivière. Le suivi de cette station met en évidence la présence ponctuelle d'aluminium dans les eaux brutes, en concentration plus élevée conjointement à une augmentation de la turbidité, mais les concentrations (0,12 mg.L^{-1}) ne dépassent pas la limite de qualité. Pour l'élément fluor, les teneurs mesurées dans les eaux ne dépassent pas 36 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et pour l'arsenic, les teneurs mesurées sont inférieures au seuil de quantification (5 $\mu\text{g.L}^{-1}$)

Plusieurs études publient le suivi mené sur les eaux de surface destinées à la consommation en Martinique (Godard et al. 1998 ; Fiquet et al. 1997). Elles décrivent des concentrations en **manganèse et en fer** ponctuellement supérieures à la limite de qualité sur certaines rivières dont la Rivière la Capot (respectivement jusqu'à 0,19 mg.L^{-1} et 0,9 mg.L^{-1}). L'étude de Fiquet et al. (1997) révèle également la présence de fortes concentrations ponctuelles en **aluminium** total (jusqu'à 2,85 mg.L^{-1}) pour cette même rivière, la fraction en aluminium dissous correspondant atteint 80 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

L'aluminium dissous est dosé sur des eaux filtrées mais la filtration ne suffit pas à éliminer entièrement les phases particulaires. L'aluminium mesuré proviendrait essentiellement de l'entraînement mécanique des minéraux alumino-siliceux, dont les argiles, des bassins versants.

Le fer et le manganèse sont également des constituants des minéraux alumino-silicatés. Leur solubilité est soumise aux réactions redox, en milieu ouvert, ces deux éléments sont peu solubles et ont tendance à précipiter sous forme d'hydroxydes ou à co-précipiter ou à s'adsorber sur les particules argileuses. Ainsi, dans les environnements soumis à l'altération ces deux éléments peuvent être mobiles sous forme particulaire, de manière similaire aux particules contenant de l'aluminium (Hem et al. 1995).

Les teneurs en aluminium, fer et manganèse se caractérisent par une grande variabilité dans l'espace et le temps avec des dépassements qui correspondent à des pics brutaux. Ces produits sont issus de l'altération pédoclimatique et/ou hydrothermale du substratum volcanique et sont facilement mobilisables (Fiquet et al., 1997).

Pour l'**arsenic**, les teneurs peuvent atteindre $6 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour la station DSDS de la rivière Capot. Des valeurs atteignant respectivement 8 et $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ sont mesurées dans les eaux brutes de la rivière Basse Pointe et Pocquet. Les eaux souterraines du domaine ne contiennent pas d'arsenic en quantité significatives cependant compte-tenu du contexte volcanique du secteur, une origine naturelle ne peut être exclue.

Les stations de suivi du réseau de l'Office de l'Eau montrent des concentrations élevées en **nickel** ($40,3 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour rivière Pocquet et $44,4 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour Grande Rivière). Ces teneurs ne sont pas observées dans les eaux souterraines ni sur les stations de la DSDS. En revanche, le nickel est principalement associé au manganèse et aux oxydes de fer qui sont deux éléments abondants dans les eaux de la Martinique. Dans les roches volcaniques, le nickel est également associé aux roches mafiques à ultramafiques, dont les basaltes à olivines (Selinus et al., 2005). La mobilité du nickel augmente lorsqu'il est adsorbé sur des phases particulaires (argiles, oxydes et matières organiques), de fait il est probable d'observer une mobilité plus grande du nickel dans les eaux de surface que dans les eaux souterraines.

Pour le **plomb**, on observe des valeurs atteignant $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans les eaux brutes à la station de surveillance de la rivière Macouba. Cette valeur locale mesurée sur eaux brutes ne permet pas d'évaluer le fond géochimique naturel.

b) Délimitations des zones à risque

Pour les éléments majeurs (calcium, magnésium, sodium, potassium, chlorures et sulfates), le risque de fond géochimique est faible. On note cependant des teneurs élevées en chlorures atteignant 77mg.L^{-1} près de l'embouchure de la Rivière Capot. La localisation de la station laisse penser à une intrusion saline.

Les fortes teneurs en **aluminium, en fer et en manganèse** dans les eaux de surface seraient liées aux phénomènes d'érosion naturels. Leurs teneurs dépassent la norme dans les eaux brutes pour les deux premiers éléments et occasionnellement dans les eaux filtrées pour le manganèse. Ainsi on attribue à ce domaine **un risque de fond géochimique élevé** pour ces trois éléments **avec un niveau de confiance élevé**.

Pour l'**arsenic**, on élargit le risque de fond géochimique faible attribué pour les eaux souterraines aux eaux de surface compte-tenu du contexte volcanique.

Le **nickel** pourrait être d'origine naturelle avec un risque de fond géochimique faible attribué à la zone. Cependant, son occurrence a été constatée uniquement lors des campagnes de 2007, elle est donc à confirmer par des campagnes complémentaires.

4.2 DOMAINE NORD-ATLANTIQUE

Le domaine « Nord Atlantique » de la Martinique est formé essentiellement des formations volcaniques discontinues (andésites et basaltes) du Morne Jacob au nord et par les basaltes de Vert Prè de la chaîne du Vauclin-Pitault au sud. La pointe de la Caravelle se distingue du reste du domaine, elle est constituée de formations volcaniques hyaloclastites du complexe de base. On note également la présence de quelques formations carbonatées au niveau de Sainte Marie.

D'un point de vue hydrogéologique, la masse d'eau « Nord Atlantique » 9202, est composée de couches aquifères dispersées et comprend plusieurs petits bassins versants côtiers ainsi que celui de la Rivière du Lorrain. Les laves émises par le volcan bouclier du Morne Jacob constituent un aquifère formé par des andésites qui ont de bonnes propriétés hydrogéologiques et qui permettent l'émergence de nombreuses sources sur les versants. A l'inverse, la presqu'île de la Caravelle ne présente que peu d'intérêt car il s'agit de formations très peu perméables. Ce secteur est relativement bien arrosé avec un cumul moyen de 2 à 4 m/an (à l'exception de la Caravelle 1m/an). Les principaux cours d'eau localisés dans le domaine sont la Rivière Lorrain et la rivière du Galion.

Les travaux de Westercamp et al. (1989), de Sanjuan et al. (2002), de Traineau (1989) ont permis de décrire les minéraux associés aux principales lithologies rencontrées sur le domaine. Les principaux éléments présents dans les lithologies associées aux aquifères sont présentés dans le Tableau 11.

Les minéralisations décrites par Westercamp et al. (1989) associées au contexte hydrothermal des édifices volcaniques ainsi que les éléments présents sont également décrits dans le Tableau 11.

Les caractéristiques des eaux thermales sont présentées dans le Tableau 12.

Une analyse prédictive des éléments majeurs et traces susceptibles d'être présents dans les eaux souterraines est proposée dans le Tableau 13.

Code MESO	Localisations et édifices	Lithologie	Stratigraphie	Minéraux associés	Eléments présents	Minéralisations associées à l'hydro-thermalisme	Eléments dans minéralisation
9202 – Nord Atlantique	Volcan-bouclier du Morne-Jacob	Andésites, basaltes fortement altérés	Plio-pléistocène	Pyroxènes (hypersthène, augite), olivine, plagioclase (labrador et andésine), minéraux ferro-titanés	Fe, Mn, Ca, Mg, Al	calcite, pyrite	Fe, SO ₄ , As
	Chaîne du Vauclin-Pitault	Basaltes	Miocène	Pyroxènes, plagioclase-Ca, olivine argilisée, minéraux ferro-titanés, smectite,	Fe, Mn, Ca, Mg, Al	calcite, silice, zéolite	
	Sainte Marie	Calcaires et tuffites	Miocène	Carbonates	Ca, Mg		
	Complexe de Base (La Caravelle)	Andésites, hyaloclastites	Oligocène	Pyroxènes, olivine argilisée, plagioclases, zéolites	Fe, Mn, Ca, Mg, Al	barite, pyrite, oxydes de Fe et Mn, malachite	Ba, Fe, As, Mn, Cu, Ni, SO ₄

Tableau 11 : Lithologie et principaux éléments présents du domaine « Nord-Atlantique » de la Martinique (MESO 9202) d'après Westercamp et al. (1989) et Cormy et al. (1970).

Libellé Masse d'eau souterraine	code MESO	Localisation géographique et dénomination	Facies hydrochimique des sources thermales	Eléments présents	Références
Nord Atlantique	9202	Source sulfureuse rivière du Lorrain	eaux sulfureuses	SO ₄ , HCO ₃	Westercamp et al. 1989 Sanjuan et al. 2003b
		Source La Tracée Mont du Carbet	Bicarbonaté calco-sodique Moyennement minéralisée	F, B	Cormy et al. (1970)

Tableau 12 : Caractéristiques hydrochimiques et éléments associés aux sources thermales du domaine « Nord-Atlantique » de la Martinique (MESO 9202).

Libellé Masse d'eau souterraine	code MESO	Facies hydrochimique des aquifères	Origine des eaux Et apport d'éléments dissous	Eléments susceptibles d'être présents		Références
				Déduits de l'analyse prédictive	Signalés dans la bibliographie	
Nord Atlantique	9202	Bicarbonaté calcique	Eau de pluie et interaction avec la lithologie, apports d'eau de mer possible Variabilité de composition géochimique spatiale	Ca, Mg Cu, Ba	Fe, Mn, SO ₄ , HCO ₃	Sanjuan et al. 2003 Westercamp et al. 1989 Cormy et al. (1970) Brenot et al. (2008)

Tableau 13 : Analyse prédictive des occurrences en éléments majeurs et traces dans les eaux souterraines du domaine « Nord-Atlantique » de la Martinique (MESO 9202).

4.2.1 Les eaux souterraines

a) Synthèse bibliographique

D'après la composition des formations volcaniques (basaltes et andésites) (Westercamp et al. 1989), les eaux sont susceptibles de s'enrichir en **fer** et en éléments majeurs (**calcium, sodium, magnésium**) du fait de l'altération des minéraux présents tels que des pyroxènes : hypersthène (Fe) et augite (Ca, Fe, Mg) ; des plagioclases (Ca, Na, Al) et des olivines altérées (Fe, Mg).

Les pyroxènes et les amphiboles contiennent également du **manganèse** expliquant la présence de manganèse dans les eaux conjointement au fer. Ces deux éléments ont un comportement comparable dans des environnements soumis à l'altération du fait de leur participation aux réactions d'oxydo-réduction. Ces éléments sont facilement mobile en environnement réduit, tandis qu'ils précipitent principalement sous forme (oxy)-hydroxydes en milieu ouvert (Hem et al. 1985).

L'altération des minéraux aluminosilicatés (plagioclases, amphiboles) conduit également à la mobilisation de l'**aluminium** qui précipite sous forme secondaire (argiles, hydroxydes d'aluminium) (Hem et al. 1985). Ainsi, cet élément, peu soluble, peut être mobilisé en grande quantité sous forme particulière dans les eaux expliquant les fortes teneurs ponctuellement observées (jusqu'à 210 $\mu\text{g.L}^{-1}$).

Les minéralisations locales évoquées par Westercamp et al. (1989) concernent des dépôts de calcite et de pyrite dans le secteur de Morne-Jacob. Dans les massifs anciens de la Caravelle, la présence de pyrite, de barytine, d'oxydes de fer et de manganèse ainsi que de malachite ont été décrits. Ces minéraux sont associés à l'hydrothermalisme de manière directe ou indirecte. Du fait de la mobilité du baryum, on peut s'attendre à la présence de cet élément dans les eaux à proximité des minéralisations.

La malachite est un des minéraux secondaires de **cuivre** qui résulte de l'altération supergène des minéraux primaires de cuivre, chalcopryrite le plus souvent, dans des conditions de pH neutres à basiques et pour une pression partielle de CO_2 ambiante (<http://webmineral.brgm.fr>). Malgré la présence de malachite, la présence potentielle de cuivre dans les eaux naturelles devrait être négligeable. Cet élément est peu soluble et on le rencontre principalement dans des eaux acides notamment en contexte de drainage acide minier. Dans les eaux naturelles, il a plutôt tendance à précipiter ou à co-précipiter avec des oxydes ou à être adsorbé à la surface des minéraux (Hem et al. 1985), ceci favoriserait donc une mobilisation du cuivre sous forme particulière.

Un certain nombre de teneurs mesurées en l'**arsenic** mesurées à Marigot (N° BSS : 1169ZZ0006/F) est supérieur à la limite de qualité, atteignant 59 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en 2008. Malgré l'absence d'indicateurs de la présence d'autres éléments traces, ce domaine draine les versants est des pitons du Carbet et du Morne Jacob. L'activité thermique est fortement marquée pour les Pitons du Carbet sur le flanc ouest (Didier, Absalon, Moutte). A l'inverse, sur le flanc est, les indicateurs thermaux sont peu nombreux, avec une source sulfureuse en amont de la rivière Lorrain décrite par Westercamp et al. (1989) et la source de la Tracée décrite comme source thermique par Cormy et al. (1970) celles-ci sont cependant moins minéralisées que les sources du flanc ouest. Sur les flancs du Morne Jacob, on note également la présence d'indices de pyrite à laquelle est fréquemment associé l'arsenic (cf. cartographie des Indices Miniers) et qui témoigne d'une activité thermique même ancienne. Ainsi plusieurs arguments sont favorables à une origine naturelle de l'arsenic pour ce secteur.

La station du Galion (N° BSS : 1175ZZ0154/NF4) présente des concentrations significatives en **chrome** (16 $\mu\text{g.L}^{-1}$). Cet élément est associé aux roches ultramafiques

et dans une moindre mesure aux roches mafiques (Tableau 4). Cette station est localisée dans les formations alluvionnaires drainant le massif volcanique de Vert-Pré (épisode initial du François Robert, augite, olivine), formation pour laquelle l'occurrence de chrome est avérée.

Dans ce domaine, quelques stations présentent du **zinc ou du cuivre** en quantité inférieures aux limites de qualité, atteignant respectivement $29 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $9 \mu\text{g.L}^{-1}$. Ces deux éléments font partie des éléments associés aux minéraux ferromagnésiens (olivine, amphibole, biotite) présents dans les formations volcaniques.

Dans ce domaine, on note l'occurrence du **plomb** avec des concentrations atteignant $12 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le point (N° BSS : 1174ZZ0088/PZ) localisé dans les formations du volcan bouclier du Morne Jacob. Cependant compte-tenu du nombre réduit d'analyses il est impossible de définir un niveau de risque de fond géochimique.

Brenot et al. (2008) ont défini une zone à risque de fond géochimique élevé pour **le fer et le manganèse** et soulignent que les roches volcaniques drainées par la masse d'eau souterraine « Nord-Atlantique » libèrent du Ca et du Mg en quantité supérieure aux autres roches silicatées mais en quantité bien inférieure aux roches carbonatées (Meybeck, 1986).

L'étude isotopique menée par Brenot et al. (2008) a mis en évidence que l'interaction des eaux souterraines avec le biseau salé contrôle la composition en éléments dissous de ces eaux ainsi une zone à risque de fond géochimique élevé en **chlorures et en sodium** et intermédiaire en **bore et en fluor** a été identifiée pour les eaux souterraines de ce domaine qui sont sous l'emprise potentielle du biseau salé.

b) Délimitations des zones à risque

Pour la masse d'eau « Nord-Atlantique », une zone à risque de fond géochimique faible est affectée pour les éléments **calcium, magnésium et potassium** en raison à la fois de la qualité et de la quantité des données. Du fait des interactions avec les formations volcaniques les concentrations en ces éléments sont élevées cependant, elles restent inférieures aux valeurs guide.

Pour **les chlorures et le sodium, le risque de fond géochimique élevé** est attribué en zone littorale avec un **niveau de confiance élevé** suite à l'étude de Brenot et al. (2008). Pour les autres éléments associés aux intrusions salines, tels que **le bore et le fluor** le risque de fond géochimique faible est attribué à la zone littorale.

Pour **le fer et le manganèse**, les concentrations mesurées dans les eaux souterraines localisées sur le Morne Jacob, viennent confirmer l'analyse prédictive réalisée pour les eaux souterraines. Ainsi, une zone à **risque de fond géochimique élevé** est attribuée avec un **niveau de confiance élevé**. Ce risque est étendu à la chaîne du Vauclin-Pitault. Cependant la présence effective de ces éléments dans les eaux souterraines dépend également du caractère plus ou moins captif des niveaux aquifères (Blum et al., 2002 ; BRGM, 2006).

Pour l'**arsenic**, du fait de la présence d'indices de pyrite et des teneurs élevées dans les eaux souterraines on affectera au domaine du Morne Jacob **zone un risque de fond géochimique élevé**. Ce risque est affecté avec **un niveau de confiance faible** car l'emprise géologique est difficilement identifiable du fait de la qualité des données et du nombre limité de stations de mesure.

Pour l'**aluminium**, les concentrations mesurées confirment l'analyse prédictive et des concentrations élevées dans le secteur du Morne Jacob ont été observées dépassant ponctuellement la limite de qualité. Par contre, l'emprise exacte de ce **risque de fond géochimique élevé** est difficilement identifiable, de plus la quantité et la qualité des données sont insuffisantes, ainsi le **niveau de confiance moyen** est choisi.

Le **cuivre et le zinc**, sont deux éléments associés aux minéraux ferromagnésiens (Selinus et al. 2005) ainsi qu'aux processus fumerolliens et et/ou hydrothermaux (Pons et al. 1989). Les eaux présentent des concentrations en ces deux éléments supérieures aux seuils de quantification mais inférieures aux limites de qualité respectives, ainsi un risque de fond géochimique faible est attribué au domaine.

Les eaux souterraines drainant les formations de Vert-Prè présentent des concentrations en **chrome** supérieures aux seuils de quantification mais inférieures à la limite de qualité. Un risque de fond géochimique faible est donc attribué au secteur.

Suite à l'analyse prédictive, on attribue **un risque de fond géochimique élevé** pour le **baryum** dans le secteur de la caravelle du fait de la présence de minéralisations de barytine. Du fait du manque de données sur les eaux, on attribue ce risque avec un **niveau de confiance faible**.

4.2.2 Les eaux de surface

a) Synthèse bibliographique

Sur le domaine « Nord Atlantique », il existe plusieurs stations de surveillance des eaux de surface (Rivière Rouge, Rivière du Lorrain, rivière de Bezaudin, rivière du Galion). Deux sites du réseau de référence pour le suivi de la qualité des cours d'eau sont situés dans ce domaine, les sites de Rivière Lorrain et de la Rivière du Galion (DIREN, 2008).

Le suivi a révélé le dépassement ponctuel de la limite de qualité pour le **manganèse** sur le Galion ($0,06 \text{ mg.L}^{-1}$). Pour l'élément fluor, les teneurs mesurées dans les eaux du Lorrain ne dépassent pas $76 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ et sont inférieures au seuil de quantification ($30 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) pour les eaux du Galion. Pour l'arsenic, les teneurs mesurées sur les deux sites sont inférieures au seuil de quantification ($5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$).

Le suivi de la qualité des eaux de surface pour l'AEP publié par Fiquet et al. (1997) met en évidence le dépassement ponctuel des limites de qualité pour l'**aluminium** ($0,87 \text{ mg.L}^{-1}$), le **fer** ($0,6 \text{ mg.L}^{-1}$) et le **manganèse** ($0,07 \text{ mg.L}^{-1}$) sur la station de la rivière du Galion (Fiquet et al. 1997). Par ailleurs, Fiquet et al. (1997) ont mesuré des

concentrations en aluminium total dans les eaux de la rivière du Galion atteignant 7 mg.L^{-1} , la fraction aluminium dissous analysé sur eau filtrée correspondant atteint $150 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. La filtration ne suffit pas à éliminer l'aluminium sous forme particulaire, l'aluminium mesuré proviendrait donc essentiellement de l'entraînement mécanique des minéraux aluminosiliceux et des argiles des bassins versants.

Le fer et le manganèse sont également des constituants des minéraux aluminosilicatés. Leur solubilité est soumise aux réactions redox, en milieu ouvert, ces deux éléments sont peu solubles et ont tendance à précipiter sous forme d'hydroxydes ou co-précipiter ou s'adsorber sur les particules argileuses. Ainsi, dans les environnements soumis à l'altération ces deux éléments peuvent être mobiles sous forme particulaire, de manière similaire à l'aluminium (Hem et al. 1995).

Les teneurs en fer, en manganèse et en aluminium se caractérisent par une grande variabilité dans l'espace et le temps avec des dépassements qui correspondent à des pics brutaux caractéristiques d'une mobilisation sous forme particulaire. Ces produits sont issus de l'altération pédoclimatique et/ou hydrothermale du substratum volcanique et sont facilement mobilisables (Fiquet et al. 1997).

Pour l'**arsenic**, les teneurs mesurées dans les eaux de surface du domaine sont inférieures aux seuils de quantification, à l'exception de la station DSDS de la rivière du Bras Gommier, où les concentrations atteignent $6 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. compte-tenu de la qualité des données il n'est pas possible de définir un niveau de risque de fond géochimique. Cette station présente également des concentrations en **mercure** atteignant $14 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. Cette valeur est très élevée, même dans un contexte d'aquifère volcanique. A la Guadeloupe, les eaux thermales du volcan de la Soufrière présentent des teneurs atteignant 494 ng.L^{-1} (Bagnato et al., 2008). La présence de mercure pourrait être associée à des retombées atmosphériques provenant du volcanisme ou bien à des émanations de gaz (CO_2 , H_2S) auxquels serait associé le mercure. Mais compte-tenu du contexte hydrothermal de ce point d'eau et de la quantité de données, il n'est pas possible de statuer sur son occurrence. En cas de présence avérée, l'origine serait à confirmer par une étude dédiée.

Les stations de suivi du réseau de l'Office de l'Eau montrent des concentrations élevées en **nickel** ($25.9 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ pour la rivière du Galion). Ces teneurs ne sont pas observées dans les eaux souterraines ni sur les stations de la DSDS. En revanche, le nickel est principalement associé au manganèse et aux oxydes de fer qui sont deux éléments abondants dans les eaux de la Martinique, et sa mobilité augmente lorsqu'il est adsorbé sur des phases particulières (argiles, oxydes et matières organiques), de fait il est possible d'observer une mobilité plus grande du nickel dans les eaux de surface que dans les eaux souterraines. Dans les roches volcaniques, le nickel est également associé aux roches mafiques à ultramafiques, dont les basaltes à olivines (Selinus et al., 2005). L'occurrence du nickel étant constatée uniquement lors des campagnes de 2007, elle reste à être confirmée par des campagnes complémentaires.

Pour le **plomb**, on observe des valeurs atteignant $14 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ dans les eaux brutes prélevées sur la rivière du Lorrain (station Séguineau). Cette valeur locale mesurée sur eaux brutes ne permet pas d'évaluer le fond géochimique naturel.

b) Délimitation des zones à risque

Pour les éléments majeurs, calcium, magnésium, sodium, potassium, chlorures et sulfates, le risque de fond géochimique est faible. On note tout de même de plus fortes concentrations en calcium (jusqu'à 93.8 mg.L⁻¹) et potassium (4.8 mg.L⁻¹) pour les eaux de la Rivière du Galion (station dans la plaine alluviale).

L'occurrence **d'aluminium et de fer et de manganèse** dans les eaux de surface, dépassant la norme dans les eaux brutes pour les deux premiers éléments et également dans les eaux filtrées pour le manganèse conduit à attribuer à ce domaine **un risque de fond géochimique élevé** pour ces trois éléments avec **un niveau de confiance élevé**.

Le **nickel** pourrait être d'origine naturelle avec un risque de fond géochimique faible attribué à la zone. Cependant, son occurrence a été constatée uniquement lors des campagnes de 2007, elle est donc à confirmer par des campagnes complémentaires.

4.3 DOMAINE NORD-CARAÏBE

Le domaine « Nord Caraïbes » est un ensemble constitué par les formations volcaniques du flanc ouest de la Montagne Pelée et des Pitons du Carbet. Le flanc ouest de la **Montagne Pelée** est composé par des formations pyroclastiques, peu altérées qui forment des aquifères très productifs. **Le massif des Pitons du Carbet** est constitué de formations volcaniques à dominante andésitique au sein desquelles on ne connaît pas d'aquifère étendu. Les circulations d'eau souterraine se font pour l'essentiel par l'intermédiaire de zones fissurées ou fracturées. Le nord du domaine draine également l'ouest du Mont Conil.

D'un point de vue hydrogéologique, la masse d'eau « Nord-Caraïbes » (9203), est principalement formée par des aquifères continus avec des potentialités a priori importantes malgré des précipitations moins importantes que pour la côte atlantique. De nombreuses sources émergent également des dacites issues du volcanisme des pitons du Carbet, dont les plus connues Didier et Absalon. Les cumuls des précipitations enregistrées sont néanmoins compris entre 1,8 à 5 m/an. Les principaux cours d'eau localisés dans ce domaine sont les rivières Anse Céron, Rivière du Carbet, rivière Case Navire.

Les travaux de Westercamp et al. (1989), de Sanjuan et al. 2002 et de Traineau et al. (1989) ont permis de décrire les minéraux associés aux principales lithologies rencontrées sur l'île de la Martinique. Les principaux éléments présents dans les lithologies associées aux niveaux aquifères sont présentés dans le Tableau 14.

Les principaux faciès hydrochimiques des eaux thermales et minérales sont présentés dans le Tableau 15.

Une analyse prédictive des éléments majeurs et traces susceptibles d'être présents dans les eaux souterraines est proposée dans le Tableau 16.

Code MESO	Localisations et édifices	Lithologie	Stratigraphie	Minéraux associés	Éléments présents	Minéralisations associées à l'hydro-thermalisme	Éléments dans minéralisation
9203 – Nord Caraïbes	Mont Conil	Andésites, dacites	Plio-quaternaire	amphibole (hornblende), pyroxènes (hypersthène), quartz, biotites, plagioclases, olivines	Fe, Ca, Na, Mg		
	Complexe volcanique des Carbet	Andésites, dacite	Plio-quaternaire	plagioclases, quartz, orthopyroxène, amphibole (hornblende), micas, pyroxènes (hypersthène), oxydes ferro-titanés	Fe, Ca, Na, Mg	Dépôts sulfureux et ferrugineux	Fe, SO ₄
	Montagne Pelée	Pyroclastites peu altérées	Plio-quaternaire	amphiboles, pyroxènes (hypersthène, augite), plagioclases, olivine, oxydes de fer	Fe, Ca, Na, Mg, Al	Morne Rouge (Barytine, calcédoine, pyrite)	Ba

Tableau 14 : Lithologie et principaux éléments présents dans les roches du domaine Nord-Caraïbes (MESO 9203) (d'après Westercamp et al. 1989, Cormy et al. 1970, Bourdier et al. 1985, Chovelon 1984).

Libellé Masses d'eau souterraine	code MESO	Localisation géographique et dénomination	Faciès hydrochimique des sources thermales	Éléments traces présents	Références
Nord Caraïbes	9203	Sources du flanc ouest de la Montagne Pelée	Bicarbonaté chloruré sodique (carbo-gazeuse)	B, As, Fe, Mn Cl, SO ₄ , HCO ₃	Westercamp et al. 1989 Cormy et al. 1970 Traineau et al. 1989 Sanjuan et al. 2002 Sanjuan et al. 2003 Chery 1994
		Sources et griffons du Pitons du Carbet (Didier, Absalon, Deux Choux)	Bicarbonaté calci-sodique à mixte (Na,Ca,Mg)	Fe, Mn, As HCO ₃	

Tableau 15 : Caractéristiques hydrochimiques et éléments associés aux sources thermales et minérales du Nord Caraïbes (MESO 9203).

Libellé Masses d'eau souterraine	code MESO	Faciès hydrochimique des aquifères	Origine des eaux Et apport d'éléments dissous	Éléments susceptibles d'être présents		Références
				Déduits de l'analyse prédictive	Signalés dans la bibliographie	
Nord Caraïbes	9203	Bicarbonaté calcique à mixte	Eau de pluie et interaction avec la lithologie, en moindre proportion apport d'eau de mer Variabilité de composition géochimique spatiale	Ca, Na, Mg, K	Fe et Mn (As)	Westercamp et al. 1989 Cormy et al. 1970 Traineau et al. 1989 Sanjuan et al. 2002 Sanjuan et al. 2003 Brenot et al. 2008

Tableau 16 : Analyse prédictive des occurrences en éléments majeurs et traces dans les eaux des aquifère du domaine Nord Caraïbes (MESO 9203).

4.3.1 Les eaux souterraines

a) Synthèse bibliographique

D'après la composition des formations volcaniques de la Montagne Pelée (nuées ardentes et ponces), les eaux sont susceptibles de s'enrichir en **fer** et en éléments majeurs (**calcium, sodium, magnésium**) du fait de la présence de minéraux altérés

tels que des pyroxènes : hypersthène (Fe) et augite (Ca, Fe, Mg) et des plagioclases (Ca, Na).

Les pyroxènes et amphiboles contiennent également du **manganèse** expliquant sa présence dans les eaux, conjointement au fer. Ces deux éléments ont un comportement comparable dans des environnements soumis à l'altération du fait de leur participation aux réactions d'oxydo-réduction (Hem et al. 1985).

L'altération des minéraux alumino-silicatés (plagioclase, amphibole) conduit également à la mobilisation de l'aluminium qui, peu soluble, précipite sous forme secondaire (argile, hydroxydes d'aluminium) (Hem et al. 1985). Malgré tout, cet élément peut se retrouver à l'état particulaire dans les eaux souterraines ou de surface.

Traineau et al. (1989) ont étudié le système géothermal de la Montagne Pelée et montrent que les sources au sud et à l'ouest sont riches en **sodium, carbonates et sulfates**. L'origine de NaCl a été caractérisée comme profonde, tandis que l'origine des carbonates et des sulfates est liée au dégazage. Ceci explique la différence de signature géochimique de ces eaux avec les eaux thermales des Pitons du Carbet (Didier, Absalon), pauvres en sulfates et en NaCl. La source Didier également caractérisée par Chery (1994) présente des eaux d'origine météorique enrichies par du CO₂ magmatique. La minéralisation de ces eaux est associée aux interactions eau-encaissant qui sont accrues pour les eaux carbogazeuses qui sont plus agressives.

Ainsi, sur le massif de la Pelée la station DSDS de Morestin (N° BSS : 1168ZZ0053) présente 20 à 104 mg.L⁻¹ de **calcium**, jusqu'à 6.3 mg.L⁻¹ de **magnésium**. Pour le secteur de Champflore la station (N° BSS : 1168ZZ0037) présente jusqu'à 25.9 mg.L⁻¹ de magnésium, et jusqu'à 24 mg.L⁻¹ de **sodium** pour la station de Morestin. Pour cette même station, on note également jusqu'à 280 mg.L⁻¹ pour **les chlorures** et 63 mg.L⁻¹ en **sulfates** pour la station (N° BSS : 1168ZZ0051).

Au niveau de **la Montagne Pelée**, plusieurs sources présentent des teneurs en éléments traces (Sanjuan et al. 2003). Ainsi, les sources de Rivière Chaude sont concentrées en **bore** (jusqu'à 1,77 mg.L⁻¹), **en arsenic** (jusqu'à 15 µg.L⁻¹), **en fer** (jusqu'à 0,24 mg.L⁻¹) **et en manganèse** (jusqu'à 0,869 mg.L⁻¹). Cette association est également observée dans les sources chaudes sous-marines à l'aval de la coulée de Rivière Blanche. La source de la rivière Picodo présente également du bore (4,74 mg.L⁻¹), du fer (0,57 mg.L⁻¹) et du manganèse (2,48 mg.L⁻¹) ainsi que du **plomb** (3 µg.L⁻¹) et de l'arsenic (5 µg.L⁻¹). Les sources de Rivière Claire montrent de très fortes teneurs en fer (1,06 mg.L⁻¹) et en manganèse (0,907 mg.L⁻¹). In situ, les sources de Rivière Claire déposent des éléments sulfatés à leur résurgence (Sanjuan et al. 2003). Cormy et al. (1970) ont effectué des analyses sur deux sources de Rivière Blanche (Haute et Basse) révélant la présence de **bore** (jusqu'à 3,7 mg.L⁻¹) en quantité supérieure à la limite de qualité. L'étude montre également la présence de **fluor** (jusqu'à 892 µg.L⁻¹) et en **sulfates** (216 mg.L⁻¹) en quantité inférieure aux limites de qualité respectives mais significative. La présence de ces éléments est à associer à l'activité thermique de la Montagne Pelée.

Les eaux des sources thermales de Didier et d'Absalon localisées sur les Pitons du Carbet ont été caractérisées par divers études. Sanjuan et al. (2002) publient pour ces sources des mesures pour l'**arsenic** ($38 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $35 \mu\text{g.L}^{-1}$ respectivement), le **fer** ($0,99 \text{ mg.L}^{-1}$ et $4,82 \text{ mg.L}^{-1}$ respectivement), le **manganèse** ($0,295 \text{ mg.L}^{-1}$ et $0,388 \text{ mg.L}^{-1}$ respectivement) et de fortes teneurs en bicarbonates ($1500 \text{ mg.L}^{-1} \text{ HCO}_3$ et $1345 \text{ mg.L}^{-1} \text{ HCO}_3$ respectivement).

Brenot et al. (2008) ont défini une **zone à risque de fond géochimique élevé** pour le **fer** et le **manganèse**. L'étude souligne également que les roches volcaniques drainées par la masse d'eau souterraine libèrent du **Ca** et du **Mg** en quantité supérieure aux autres roches silicatées mais en quantité bien inférieure aux roches carbonatées (Meybeck, 1986), ainsi le **fond géochimique** pour ces deux éléments a été considéré comme **intermédiaire** par Brenot et al. (2008).

L'étude isotopique menée par Brenot et al. (2008) a mis en évidence que l'interaction des eaux souterraines avec le biseau salé contrôle la composition en éléments dissous de ces eaux ainsi une zone à risque de fond géochimique **élevé en chlorures et en sodium** et **intermédiaire en bore et en fluor** a été identifiée pour les eaux souterraines de ce domaine qui sont sous l'emprise potentielle du biseau salé. Pour les sulfates, l'influence marine est marquée pour le point de Case Pilote (N°BSS : 1177ZZ0173) qui présente des concentrations en sulfates atteignant 39.9 mg.L^{-1} .

Le secteur de Morne Rouge présente également des indicateurs d'activité hydrothermale tels que des minéralisations (pyrite, silice et argiles) (Chovelon 1984a, Chovelon 1984b). Dans ce secteur, on note l'occurrence du **plomb** avec des concentrations atteignant $21 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour la station (N° BSS : 1168ZZ0053/S) localisée dans les formations de Morne Rouge. Le plomb se substitue principalement au potassium, au strontium et au baryum, on le trouve ainsi en trace dans des minéraux potassiques tels que les feldspaths ou les micas. Le plomb est également présent en moindre quantité dans les pyroxènes (0.3 à 20 ppm Pb), les hornblendes (3-14 ppm Pb), les amphiboles (1-34 ppm Pb) ou les plagioclases (1-70 ppm Pb), (Wedepohl et al. 1974). Cependant compte-tenu du nombre réduit d'analyses, il n'est pas possible de définir un niveau de risque de fond géochimique.

Par ailleurs, au cours du contrôle de surveillance de la qualité des eaux souterraines en saison sèche 2007, Ollagnier et al. (2007) citent la présence d'**antimoine** ($24 \mu\text{g.L}^{-1}$) sur la station de St Pierre (N° BSS : 1167ZZ0045). L'antimoine peut se substituer au fer, on le rencontre dans les olivines magnésiennes et dans l'ilménite ainsi que dans des sulfures volcaniques notamment la galène (PbS) (Wedepohl et al. 1970). Cet élément pourrait donc avoir une origine naturelle, mais faute de données complémentaires, il est difficile de statuer sur son origine.

Dans le secteur de Schoelcher, le **nickel** dans les eaux souterraines peut atteindre $8 \mu\text{g.L}^{-1}$. Ces zones drainent les formations du volcan bouclier du Morne Jacob. Tout comme le cuivre et le zinc, le nickel est associé aux minéraux ferromagnésiens mais l'origine du nickel en concentrations plus élevées que pour le reste du domaine reste à être précisée du fait du contexte anthropique dans ce secteur. L'influence d'une contamination anthropogénique dans la vallée de Case Navire a été décrite dès 1992

par Lachassagne (1992b) qui se base sur la présence d'un hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) dans les eaux souterraines.

b) Délimitations des zones à risque

Pour la masse d'eau « Nord Caraïbes », une zone à risque de fond géochimique faible est attribuée pour les éléments **calcium, potassium et magnésium** en raison à la fois de la qualité et de la quantité des données. Du fait des interactions avec les formations volcaniques, les concentrations en ces éléments sont élevées cependant elles restent inférieures aux valeurs guide.

Pour le secteur de la Montagne Pelée, compte-tenu de la signature géochimique particulière des eaux thermales du volcan, on attribue également un fond géochimique faible pour les éléments **sodium, chlorures et sulfates** du fait de la signature hydrochimique des eaux hydrothermales.

Pour les **chlorures et le sodium**, un **risque de fond géochimique élevé** est attribué en zone littorale avec un niveau de confiance élevé suite à l'étude de Brenot et al. (2008). Pour les autres éléments associés aux intrusions salines, **les sulfates, le bore et le fluor** le risque de fond géochimique faible est attribué à la zone littorale.

Pour le **fer et le manganèse**, les concentrations mesurées dans les eaux du secteur viennent confirmer l'analyse prédictive réalisée pour les eaux souterraines. Ainsi, une zone à **risque de fond géochimique élevé** est identifiée avec **un niveau de confiance élevé**. Cependant la présence effective de ces éléments dans les eaux souterraines dépend également du caractère plus ou moins captif des niveaux aquifères (Blum et al., 2002 ; BRGM, 2006).

Pour l'**aluminium**, les concentrations mesurées dans les eaux souterraine de la Montagne Pelée (jusqu'à 160 $\mu\text{g.L}^{-1}$) confirment l'analyse prédictive mais les valeurs restent inférieures à la limite de qualité, le risque de fond géochimique est faible. Localement, on observe des valeurs supérieures à la limite de qualité (210 $\mu\text{g.L}^{-1}$), pour le secteur du Fond-St-Denis. Ce point d'eau correspond à une source pour laquelle le captage est ancien, il n'est donc pas possible de statuer sur l'origine naturelle de l'aluminium en ce point.

Pour l'**arsenic**, on observe des concentrations atteignant 14 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le secteur du Carbet et 7 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le secteur de la Montagne Pelée. L'origine naturelle de cet élément est confirmée par les teneurs en arsenic observées dans les eaux thermales de ces deux secteurs. Ainsi, compte-tenu de la quantité de ces données non satisfaisantes, un **risque de fond géochimique élevé avec un niveau de confiance moyen** est affecté à ce domaine.

Le **cuivre et le zinc**, sont deux éléments associés aux minéraux ferromagnésiens (Selinus et al. 2005) ainsi qu'aux processus fumeroliens et et/ou hydrothermaux (Pons et al. 1989). Les teneurs peuvent atteindre Cu 11 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et Zn 121 $\mu\text{g.L}^{-1}$ dans le secteur de la Montagne Pelée. Globalement pour ce domaine, les eaux présentent des

concentrations en ces deux éléments légèrement supérieures aux seuils de quantification, ainsi un risque de fond géochimique faible est attribué au domaine.

Pour le secteur de la Montagne Pelée, un risque de fond géochimique faible est attribué pour les éléments **cadmium et nickel**. En effet, les eaux présentent des teneurs significatives mais faibles (Cd $1 \mu\text{g.L}^{-1}$, Ni $1.4 \mu\text{g.L}^{-1}$). L'origine naturelle de ces deux éléments est confirmée par leur présence dans les eaux des sources thermales du secteur.

4.3.2 Les eaux de surface

a) Synthèse bibliographique

Les données du suivi de la DSDS et de l'Office de l'Eau complétées par l'étude de Rad et al. (2007) renseignent sur la qualité des eaux de surface du domaine « Nord Caraïbes ».

Deux sites de référence pour le suivi de la qualité des cours d'eau (DIREN, 2008) sont situés dans le domaine, les sites de Rivière Anse Céron et de Rivière du Carbet. Pour la station de l'Anse Céron, on note le dépassement ponctuel des limites de qualité pour les éléments **aluminium** et **manganèse** dans les eaux brutes (jusqu'à $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ et $0,13 \text{ mg.L}^{-1}$ respectivement). Pour la station de la Rivière du Carbet, on note le dépassement ponctuel des limites de qualité pour les éléments **fer** et **manganèse** sur eaux brutes (jusqu'à $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ et $85 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivement). Pour les éléments fluor et arsenic, les teneurs mesurées dans les eaux de surface de ces deux sites sont inférieures aux seuils de quantification respectifs ($30 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $5 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Fiquet et al. (1997) ont analysé l'aluminium dans les eaux des cours d'eau exploités pour l'AEP. Ils ont mesuré des concentrations en aluminium total pouvant atteindre $0,14 \text{ mg.L}^{-1}$ pour la Rivière Duclos. L'aluminium dissous, mesuré sur eau filtrée montre des teneurs inférieures (allant jusqu'à $70 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour la rivière Absalon).

Le fer et le manganèse sont également des constituants des minéraux aluminosilicatés. Leur solubilité est contrôlée par les réactions redox. En milieu ouvert ces deux éléments sont peu solubles et ont tendance à précipiter sous forme d'hydroxydes ou co-précipiter ou s'adsorber sur les particules argileuses. Ainsi, dans les environnements soumis à l'altération, ces deux éléments peuvent être mobiles sous forme particulaire, de manière similaire aux particules contenant de l'aluminium (Hem et al. 1995).

Les teneurs en fer, en manganèse et en aluminium se caractérisent par une grande variabilité dans l'espace et le temps avec des dépassements qui correspondent à des pics brutaux. Ces produits sont issus de l'altération pédoclimatique et/ou hydrothermale du substratum volcanique et sont facilement mobilisables (Fiquet et al., 1997). Les fortes teneurs en aluminium, en fer et en manganèse seraient donc liées aux phénomènes d'érosion naturels.

La station suivie par la DSDS de la rivière Absalon présente des concentrations en **mercure** atteignant $10 \mu\text{g.L}^{-1}$. Cette rivière, localisée sur les flancs ouest des Pitons du Carbet, draine des formations pouvant avoir reçu des retombées atmosphériques provenant du volcan dont des composés du mercure. Cependant, la présence de mercure et son origine restent à confirmer par une étude dédiée. En effet, les stations de la Montagne Pelée ne présentent pas d'anomalie en mercure. Au niveau des eaux souterraines aucune analyse n'est disponible dans ce secteur.

Les stations de suivi du réseau patrimonial de l'Office de l'Eau montrent des concentrations élevées en **nickel** ($98.36 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour la rivière Roxelane). Ces teneurs ne sont pas observées dans les eaux souterraines, ni sur les stations de la DSDS. En revanche, le nickel est principalement associé au manganèse et aux oxydes de fer qui sont deux éléments abondants dans les eaux de surface de la Martinique, et sa mobilité augmente lorsqu'il est adsorbé sur des phases particulières (argiles, oxydes et matières organiques), de fait il est probable d'observer une mobilité plus grande du nickel dans les eaux de surface que dans les eaux souterraines. L'occurrence du nickel étant constatée uniquement lors des campagnes de 2007, elle reste à être confirmée par des campagnes complémentaires.

Pour le **plomb**, on observe des valeurs atteignant $11.8 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans les eaux filtrées de la rivière du Carbet prélevées par l'Office de l'Eau. Cette valeur locale ne permet pas d'évaluer le fond géochimique naturel.

Pour l'**arsenic**, les mesures dans les eaux de surface du domaine sont inférieures au seuil de quantification, à l'exception de la station de la DSDS de la rivière Dumauzé, où les concentrations atteignent $7 \mu\text{g.L}^{-1}$.

La station de surveillance suivie par la DIREN à présente des teneurs élevées en **cadmium** ($3.49 \mu\text{g.L}^{-1}$), **chrome** ($19.2 \mu\text{g.L}^{-1}$), **plomb** ($40 \mu\text{g.L}^{-1}$), **cuivre** ($52 \mu\text{g.L}^{-1}$), **zinc** ($110 \mu\text{g.L}^{-1}$) sur eaux brutes. Cette association de métaux ainsi que l'environnement de la station souligne une origine anthropique.

b) Délimitations des zones à risque

Pour les éléments majeurs (**calcium, magnésium, sodium, potassium, chlorures et sulfates**), il n'y a pas de risque de fond géochimique élevé. On note tout de même de plus forte concentrations en potassium (3.8 mg.L^{-1}) et en sulfates (26.7 mg.L^{-1}) pour la rivière Claire (Rad et al., 2007).

L'occurrence **d'aluminium, de fer et de manganèse** dans les eaux de surface, dépassant la norme dans les eaux brutes pour les deux premiers éléments et également dans les eaux filtrées pour le manganèse conduit à attribuer à ce domaine **un risque de fond géochimique élevé** pour ces trois éléments **avec un niveau de confiance élevé**.

Pour l'**arsenic**, du fait du contexte volcanique, on attribue un risque de fond géochimique faible.

Le **nickel** pourrait être d'origine naturelle avec un risque de fond géochimique faible attribué à la zone. Cependant, son occurrence a été constatée uniquement lors des campagnes de 2007, elle est donc à confirmer par des campagnes complémentaires.

4.4 DOMAINE CENTRE

La masse d'eau « Centre » (9204) de la Martinique regroupe au Nord et à l'Ouest les andésites et dacites émises par le Morne-Jacob puis les pitons du Carbet, à l'Est les formations hyaloclastites du Vauclin-Pitault ; au centre la plaine du Lamentin et au Sud les andésites associées à la phase effusive de Rivière Pilote. D'un point de vue hydrogéologique, les formations volcaniques des Carbets et du Morne-Jacob constituent la moitié des formations retenues comme aquifère poreux pour cette masse d'eau avec une extension très longiligne (selon épanchement volcanique) et une extension latérale réduite conduisant à la prédominance de formations discontinues. Les autres formations sont de type mixte alluviale/volcanique, elles sont très étendues, notamment l'aquifère du Lamentin.

Bien que non exploité, l'aquifère de la plaine du Lamentin constitue, dans l'état actuel des connaissances, l'une des plus importantes ressources en eau souterraine de la Martinique. Il s'agit de basaltes fracturés (« basalte porphyrique de Vert-Pré », ainsi que probablement des hyaloclastites), au sein desquels la nappe est maintenue captive par environ 30 m de formations peu perméables.

D'un point de vue hydrologique, le domaine regroupe la majorité des bassins versants de la baie de Fort-de-France, dont celui de la Lézarde qui est le plus important. La pluviométrie est variable selon les influences locales entre 1,5 et 4 m/an.

De nombreuses sources émergent également des dacites issues du volcanisme des pitons du Carbet, dont la source de la Fontaine Moutte. La plaine du Lamentin présente également des sources d'eaux thermales liées à la présence d'un réservoir géothermal (Fabriol et al. 1985 ; Cormy et al. 1970 ; Sanjuan et al. 2002).

Les travaux de Westercamp et al. (1989), de Sanjuan et al. 2002, de Traineau (1989) ont permis de décrire les minéraux et éléments associés aux principales lithologies rencontrées sur le domaine Centre (Tableau 17). Les minéralisations ainsi que les éléments associés à l'hydrothermalisme sont également décrits dans le Tableau 17.

Les caractéristiques hydrochimiques des eaux thermales sont présentées dans le Tableau 18.

Une analyse prédictive des éléments majeurs et traces susceptibles d'être présents dans les eaux souterraines est proposée Tableau 19.

Code MESO	Localisations et édifices	Lithologie	Stratigraphie	Minéraux associés	Eléments présents	Minéralisations associées à l'hydro-thermalisme	Eléments dans minéralisation
9204 - Centre	Plaine du Lamentin	volcano-sédimentaire, alluvions	Quaternaire	carbonates, argiles, quartz	Ca, Mg, Al	Hg et As dans les sols, oxyde Fe et Mn, silice, barytine, arsenopyrite, pyrite, calcite	As, Fe, Mn, Ba
	Volcan-bouclier du Morne Jacob	hyaloclastites, andésites, basaltes	Plio-pléistocène	pyroxène (hypersthène, augite), plagioclase (labrador, andésine), minéraux ferro-titanés, olivine, hornblende	Fe, Ca, Na, Mg, K	calcite, silice, zéolite, pyrite	Fe
	Complexe volcanique des Carbets	andésites, dacites, conglomérats	Pleistocène	hornblende, quartz, biotite, pyroxènes (hypersthène, augite)	Fe, Ca, Na, Mg, K	Dépôts sulfureux et ferrugineux	Fe, SO ₄
	Chaîne du Vauclin Pitault	hyaloclastites andésites, basaltes	Miocène	pyroxènes, plagioclases, olivines, minéraux ferro-titanés	Fe, Ca, Na, Mg, K	silice, zéolites, smectites	
	Volcanisme fissural du sud et du sud ouest martiniquais	andésites, basaltes	Miocène	pyroxènes, plagioclases, olivines, minéraux ferro-titanés	Fe, Ca, Na, Mg, K		

Tableau 17 : Lithologie et principaux éléments associés aux aquifères du Centre de la Martinique (MESO 9204)(d'après Westercamp et al. 1989, Cormy et al. 1970).

Libellé Masse d'eau souterraine	code MESO	Localisation géographique et dénomination	Facies hydrochimique des sources thermales	Eléments traces présents	Références
Centre	9204	Sources et griffons de la plaine du Lamentin	Chloruré sodique	Fe, Mn, B, As SO ₄ , Cl, HCO ₃	Westercamp et al. 1989 ; Cormy et al. 1970 ; Sanjuan et al. 2002 ; Fabriol et al.1985
		Sources et griffons du Pitons du Carbet Source de la Moutte	Chloruré sodique	Fe	Cormy et al. 1970 ; Fabriol et al.1985

Tableau 18 : Caractéristiques hydrochimiques et éléments associés aux sources thermales et minérales du Centre de la Martinique (MESO 9204).

Libellé Masse d'eau souterraine	code MESO	Facies hydrochimique des eaux	Origine des eaux Et apport d'éléments dissous	Eléments susceptibles d'être présents		Références
				Déduits de l'analyse prédictive	Signalés dans la bibliographie	
Centre	9204	Bicarbonaté sodique à calcique	Eau de pluie et interaction avec la lithologie, apports d'eau de mer Variabilité de composition géochimique spatiale et temporelle	Ca, Na, Mg, K As, Ba	Fe et Mn (B, NH ₄)	Westercamp et al. 1989 ; Cormy et al. 1970 ; Sanjuan et al. 2002 ; Brenot et al. 2008

Tableau 19 : Analyse prédictive des occurrences en éléments majeurs et traces dans les eaux des aquifères du Centre de la Martinique (MESO 9204).

4.4.1 Les eaux souterraines

a) Synthèse bibliographique

Des études ont mis en évidence des anomalies en As, Hg et gaz dans les sols (Radon, CO₂, Hélium) dans la plaine du Lamentin, il s'agit d'indices d'activité hydrothermale (Westercamp et al. 1989; Sanjuan et al. 2002). A cette activité hydrothermale, on peut associer les minéralisations locales évoquées par Westercamp et al. (1989) concernant des dépôts de calcite, sulfures (pyrite et arsenopyrite), silice, oxydes de fer et de manganèse, barytine.

Cormy et al. (1970), décrivent des eaux thermales de la plaine du **Lamentin** très enrichies en bore et en ammoniacque atteignant des teneurs supérieures à celles de l'eau de mer, à la source de l'Héliport (jusqu'à 36 mg/l pour le bore et 1,6 mg/l pour l'ammoniacque. Les eaux thermales sont également concentrées en fer (jusqu'à 0,72 mg.L⁻¹)

Sur le massif du piton du Carbet, Sanjuan et al. (2002) décrit une source proche de la rivière Lézarde qui présente des eaux carbonatées très concentrées en **chlorures** (6.8 g.L⁻¹), en **sulfates** (316 mg.L⁻¹), en **bore** (44,5 mg.L⁻¹), en **arsenic** (172 µg/l), en **fer** (0,79 mg.L⁻¹) et en **manganèse** (0,35 mg.L⁻¹) et **du fluor** en quantité significative mais inférieure à la limite de qualité (0,4 mg.L⁻¹). Ces eaux présentent un chimisme comparable aux eaux thermales de la plaine du Lamentin (source Habitation Carrère, ci-après).

D'après l'étude de Sanjuan et al. (2002), les eaux souterraines de la plaine du Lamentin (source Habitation Carrère) contiennent les éléments associés aux sources géothermales tels que le **bore** (jusqu'à 44 mg.L⁻¹), l'**arsenic** (555 µg.L⁻¹), le **fer** (1.45 mg.L⁻¹), le **manganèse** (0.33 mg.L⁻¹), le **fluor** (0.5 mg.L⁻¹) en quantité inférieure à la limite de qualité ainsi que des **chlorures** (jusqu'à 6.7 g.L⁻¹) et des **sulfates** (311 mg.L⁻¹). Ces eaux sont observées dans la zone comprise dans l'enveloppe des anomalies en gaz (Rd, CO₂, He), mercure et arsenic, dans les sols (Westercamp et al., 1989 ; Bagnato et al. 2008).

En dehors de cette zone, les concentrations en éléments toxiques et indésirables sont inférieures aux seuils de quantification. Pour les éléments indésirables, seules des teneurs significatives **en bore** (jusqu'à 74 µg.L⁻¹) ; **en fer** (jusqu'à 1840 µg.L⁻¹) et en **manganèse** (481 µg.L⁻¹) sont observées dans la plaine du Lamentin. Des teneurs élevées en fer et en manganèse sont également observées sur les flancs des Pitons du Carbet et du Morne Jacob (jusqu'à 1379 µg.L⁻¹ de manganèse pour la station de la Charmille (N° BSS : 1174ZZ0087, Saint-Joseph) et 14100 µg.L⁻¹ de fer pour la station N° BSS : 1173ZZ072, Fort-de-France).

On note également la présence **de zinc et de cuivre** dans les eaux souterraines drainant les formations du Vauclin-Pitault atteignant 50 µg.L⁻¹ pour le zinc et 16 µg.L⁻¹ pour le cuivre. En faible concentration, ces deux éléments seraient d'origine naturelle et leur présence liée à l'altération des roches volcaniques. Les roches volcaniques de type mafique sont enrichies en ces éléments (Selinus et al. 2005).

Brenot et al. (2008) ont pu définir une **zone à risque de fond géochimique élevé** pour le **fer** et le **manganèse**. Les roches volcaniques drainées par la masse d'eau souterraine « Centre » libèrent du **Ca** et du **Mg** en quantité supérieure aux autres roches silicatées mais en quantité bien inférieure aux roches carbonatées (Meybeck, 1986), ainsi le **fond géochimique** pour ces deux éléments est considéré comme **intermédiaire** par Brenot et al. (2008).

L'étude isotopique menée par Brenot et al. (2008) a mis en évidence que l'interaction des eaux souterraines avec le biseau salé contrôle la composition en éléments dissous de ces eaux ainsi une zone à risque de fond géochimique **élevé en chlorures et en sodium** et **intermédiaire en bore et en fluor** a été identifiée pour les eaux souterraines de ce domaine qui sont sous l'emprise potentielle du biseau salé.

c) Délimitations des zones à risque

Pour le secteur du Carbet et du Morne Jacob, une zone à risque de fond géochimique faible est attribuée pour les éléments **calcium et magnésium** en raison à la fois de la qualité et de la quantité des données. Du fait des interactions avec les formations volcaniques, les concentrations en ces éléments sont élevées cependant elles restent inférieures aux valeurs guides.

Pour le secteur du Lamentin et du Morne Pitault, une zone à risque de fond géochimique faible est attribuée pour les éléments **calcium, magnésium et sodium** en raison à la fois de la qualité et de la quantité des données. Du fait des interactions avec les formations volcaniques, les concentrations en ces éléments sont élevées cependant elles restent inférieures aux valeurs guide.

Pour le **sodium et les chlorures**, un **risque de fond géochimique élevé** est attribué en zone littorale avec un niveau de confiance élevé suite à l'étude de Brenot et al. (2008). Pour les autres éléments associés aux intrusions salines, **les sulfates, le bore et le fluor** un risque de fond géochimique faible est attribué à la zone littorale. Un risque de fond géochimique faible est étendu à la plaine du Lamentin pour le Bore.

Pour le **fer et le manganèse**, les concentrations mesurées dans les eaux souterraines viennent confirmer l'analyse prédictive réalisée pour les eaux souterraines. Ainsi, une zone à **risque de fond géochimique élevé** est identifiée avec **un niveau de confiance élevé** pour tout le domaine. Cependant la présence effective de ces éléments dans les eaux souterraines dépend également du caractère plus ou moins captif des niveaux aquifères (Blum et al., 2002 ; BRGM, 2006).

Compte-tenu de l'anomalie décrite par Westercamp et al. (1989), une **zone à risque de fond géochimique élevé pour l'arsenic et le mercure** est attribuée localement avec un **niveau de confiance moyen** du fait de l'absence de données dans le secteur concerné. En effet, les anomalies ont été observées uniquement sur les eaux géothermales à ce jour.

Le **cuivre et le zinc**, sont deux éléments associés aux minéraux ferromagnésiens (Selinus et al. 2005) ainsi qu'aux processus fumerolliens et et/ou hydrothermaux (Pons

et al. 1989). Dans le secteur du Morne Pitault, les eaux présentent des concentrations en ces deux éléments supérieures aux seuils de quantification mais inférieures aux limites de qualité, ainsi un risque de fond géochimique faible est attribué à ce secteur.

4.4.2 Les eaux de surface

a) Synthèse bibliographique

Pour le domaine « Centre », les eaux de surface des flancs du Carbet sont largement surveillées par plusieurs réseaux (DSDS, Office de l'eau, réseau de référence), contrairement à la plaine du Lamentin et au secteur de Rivière Salée pour lesquels les données manquent.

Les deux sites du réseau de référence pour le suivi de la qualité des cours d'eau (DIREN, 2008) sont situés en amont de la rivière Lézarde et de Rivière Blanche. Pour la station de la Lézarde, on note le dépassement ponctuel de la limite de qualité pour l'élément **manganèse** (jusqu'à $96 \mu\text{g.L}^{-1}$). Pour le site de la Rivière Blanche, situé en amont de la rivière, le suivi révèle des concentrations maximales inférieures aux limites de qualité pour le fer ($18 \mu\text{g.L}^{-1}$) et l'aluminium ($39 \mu\text{g.L}^{-1}$) et inférieure au seuil de quantification pour le manganèse ($16 \mu\text{g.L}^{-1}$). Pour les éléments fluor et arsenic, les teneurs mesurées dans les eaux de surface de ces deux sites sont inférieures au seuil de quantification respectifs ($30 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $5 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Fiquet et al. (1997) ont analysé l'aluminium dans les eaux des cours d'eau exploités pour l'AEP. Ils ont mesuré des concentrations en aluminium total pouvant atteindre $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ pour la rivière Blanche au niveau de la station de traitement, et allant jusqu'à $3,8 \text{ mg.L}^{-1}$ pour la Lézarde au niveau de la station de pompage de Deux-Terres. L'aluminium dissous associé, mesuré sur eau filtrée, est inférieur aux limites de qualité (respectivement $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $80 \mu\text{g.L}^{-1}$). La filtration ne suffit pas à éliminer tout l'aluminium présent sous forme particulaire, l'aluminium mesuré proviendrait donc essentiellement de l'entraînement mécanique des minéraux alumino-siliceux et des argiles des bassins versants. Ainsi Fiquet et al. (1997) observe d'amont en aval une augmentation de l'aluminium total mais également de l'aluminium dissous.

Leger (DDASS, 1996), mesure les teneurs en fer et en aluminium sur les eaux brutes non filtrées de deux stations AEP. Il note le dépassement des normes pour l'**aluminium** à la station de Directoire (jusqu'à $2,2 \text{ mg.L}^{-1}$ avec une médiane de $0,45 \text{ mg.L}^{-1}$) et à la station de Rivière Blanche (jusqu'à $8,3 \text{ mg.L}^{-1}$ avec une médiane de $0,39 \text{ mg.L}^{-1}$) tandis que les mesures pour le fer sont moins élevées (jusqu'à $0,15 \text{ mg.L}^{-1}$ pour Directoire et $0,37 \text{ mg.L}^{-1}$ pour Rivière Blanche). A la Martinique, les teneurs en aluminium se caractérisent par une grande variabilité dans l'espace et le temps avec des dépassements qui correspondent à des pics brutaux (Fiquet et al., 1997).

Le suivi de la qualité des eaux de surface publié par Fiquet et al. (1997), montre pour le **fer** des valeurs pouvant atteindre $1,1 \text{ mg.L}^{-1}$ pour la Lézarde et $0,67 \text{ mg.L}^{-1}$ pour rivière Blanche dépassant la référence de qualité ($0,2 \text{ mg.L}^{-1}$). Pour le **manganèse**, les

teneurs peuvent atteindre $60 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour la Lézarde et $110 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour Rivière Blanche. Un rapport de la DDASS publié en 1998 (Godard et al. 1998), sur la qualité des eaux destinées à la consommation en Martinique, décrit également des concentrations en **manganèse** supérieures à la référence de qualité ($50 \mu\text{g.L}^{-1}$) sur certaines rivières (Rivière Blanche-Bouliki, Rivière Monsieur, Rivière Blanche, Rivière Lézarde).

Le fer et le manganèse sont également des constituants des minéraux aluminosilicatés. Leur solubilité est soumise aux réactions redox et, en milieu ouvert, ces deux éléments sont peu solubles et ont tendance à précipiter sous forme d'hydroxydes ou co-précipiter ou s'adsorber sur les particules argileuses. Ainsi, dans les environnements soumis à l'altération ces deux éléments peuvent être mobiles sous forme particulaire, de manière similaire aux particules contenant de l'aluminium (Hem et al., 1995).

Les teneurs en fer, en manganèse et en aluminium se caractérisent par une grande variabilité dans l'espace et le temps avec des dépassements qui correspondent à des pics brutaux. Ces produits sont issus de l'altération pédoclimatique et/ou hydrothermale du substratum volcanique et sont facilement mobilisables (Fiquet et al. 1997). Les fortes teneurs en aluminium, en fer et en manganèse seraient donc liées aux phénomènes d'érosion naturels ce qui implique l'augmentation du risque d'amont en aval.

Sur Rivière Blanche, on note également l'occurrence ponctuelle de **fluor** (allant jusqu'à $600 \mu\text{g.L}^{-1}$) en concentration inférieure à la limite de qualité (Fiquet et al., 1997) et de **cuivre** avec des concentrations supérieures à 1 mg.L^{-1} . L'origine du cuivre n'est pas expliquée du fait de son occurrence ponctuelle (DDASS, 1998). Cet élément est très peu soluble dans les eaux naturelles mais il co-précipite ou s'adsorbe facilement avec les oxy-hydroxydes de fer et les argiles ainsi qu'avec la matière organique. De fait, le cuivre peut être présent sous forme particulaire dans les eaux naturelles, ce qui expliquerait sa présence dans les eaux brutes.

Pour l'**arsenic**, les mesures dans les eaux de surface du domaine sont inférieures aux seuils de quantification, à l'exception de la station DSDS de la rivière Blanche, où les concentrations atteignent $7 \mu\text{g.L}^{-1}$. Du fait du contexte volcanique, l'origine de l'arsenic est vraisemblablement naturelle.

On enregistre également des concentrations en **chrome** comprises entre 5 et $6 \mu\text{g.L}^{-1}$ sur la rivière Lézarde (station DSDS du Gros Morne et ex-réseau Diren du Lamentin).

Sur les stations de la DSDS de rivière Blanche Bouliki et rivière Monsieur, on note également des concentrations en **plomb**, respectivement 22 et $7 \mu\text{g.L}^{-1}$. Le plomb peu soluble dans les eaux naturelles voit sa mobilité augmenter lorsqu'il est complexé à de la matière organique ou sorbé sur des phases particulières (argiles, hydroxydes). Ces deux stations étant isolées (à confirmer), l'origine du plomb dans ce secteur des pitons du Carbet serait naturelle. La station de Bouliki présente également des eaux contenant de l'**antimoine** ($17 \mu\text{g.L}^{-1}$). L'antimoine est souvent associé au plomb sous forme d'oxydes ou plus souvent de sulfures, l'occurrence de ces deux éléments dans le secteur de Blanche Bouliki laisse présumer une origine naturelle de cet élément.

Compte-tenu du faible nombre de données sur les eaux de surface et les eaux souterraines, il est impossible de statuer sur le risque géochimique pour ces éléments.

Les stations de suivi du réseau patrimonial de l'Office de l'Eau montrent des concentrations élevées en **nickel** (28 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour la rivière Lézarde ; 29.5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour rivière Madame). Ces teneurs ne sont pas observées dans les eaux souterraines ni sur les stations suivies par la DSDS. En revanche, le nickel est principalement associé au manganèse et aux oxydes de fer qui sont deux éléments abondants dans les eaux de la Martinique, et sa mobilité augmente lorsqu'il est adsorbé sur des phases particulières (argiles, oxydes et matières organiques), de fait il est probable d'observer une mobilité plus grande du nickel dans les eaux de surface que dans les eaux souterraines. L'occurrence du nickel étant constatée uniquement lors des campagnes de 2007, elle reste à être confirmée par des campagnes complémentaires.

Pour le **sélénium**, on observe pour la station suivie par la DSDS de rivière Madame (Morne Rouge) des concentrations atteignant 8 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Le manque de données ne permet pas de conclure sur le fond géochimique naturel pour cet élément.

Dans les eaux brutes du secteur de Fort-de-France, on enregistre la présence de métaux, notamment pour la rivière Jambette, les eaux de surface de ce secteur peuvent atteindre pour le **cadmium** 4.56 $\mu\text{g.L}^{-1}$, pour le **chrome** entre 6 et 7 $\mu\text{g.L}^{-1}$, pour le **plomb** entre 10 et 30 $\mu\text{g.L}^{-1}$, pour le **cuivre** entre 20 et 34 $\mu\text{g.L}^{-1}$, pour le zinc entre 20 et 125 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Cette association de métaux ainsi que l'environnement du secteur souligne une origine anthropique.

On note également la présence de **zinc** dans les eaux de la Lézarde (stations DSDS et Office de l'eau) avec des concentrations comprises entre 4 et 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Le zinc est associé aux produits phytosanitaires et son occurrence dans le bassin de la Lézarde pourrait être attribuée aux activités agricoles du secteur dont l'influence est confirmée par la présence de nitrates. Cependant, les eaux souterraines présentent également un fond géochimique faible vis-à-vis de cet élément et sa répartition sur l'île abonde dans le sens d'une origine naturelle lorsque le zinc est présent en faible quantité (< 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$).

b) Délimitations des zones à risque

Pour les éléments majeurs, **calcium, magnésium, sodium, potassium, chlorures et sulfates**, le risque de fond géochimique est faible. On note tout de même de plus fortes concentrations en chlorures et en potassium dans les eaux de plusieurs rivières du domaine (Rivière Madame, Rivière Caleçon, Rivière des Coulisses). Par exemple, 61 mg.L^{-1} en chlorures et 5.1 mg.L^{-1} potassium sur Rivière Madame.

L'occurrence **d'aluminium, de fer et de manganèse** dans les eaux de surface, dépassant la norme dans les eaux brutes pour les deux premiers éléments et également dans les eaux filtrées pour le manganèse conduit à attribuer à ce domaine **un risque de fond géochimique élevé** pour ces trois éléments avec **un niveau de confiance élevé**.

Pour l'arsenic, on attribue un risque de fond géochimique faible dans le secteur des pitons du Carbet. Le fond géochimique faible pour le **cuivre et le zinc** attribué aux eaux souterraines du secteur du Vauclin-Pitault est élargi aux eaux de surface.

Le **nickel** pourrait être d'origine naturelle avec un risque de fond géochimique faible attribué à la zone. Cependant, son occurrence a été constatée uniquement lors des campagnes de 2007, elle est donc à confirmer par des campagnes complémentaires.

4.5 DOMAINE SUD-ATLANTIQUE

Le domaine Sud Atlantique regroupe, au nord et au centre, les hyaloclastites associées à la chaîne sous-marine du Vauclin-Pitault et au sud, la presqu'île de Saint Anne avec des formations oligocènes très altérées et quelques formations calcaires.

D'un point de vue hydrogéologique, la masse d'eau « sud Atlantique » (9205) contient peu d'aquifères poreux, seule l'extrémité sud, au niveau de Sainte-Anne, regroupant les formations calcaires, présente des nappes modestes. L'aquifère de la plaine du Grand Fond du Marin, caractérisé par des formations calcaires, présente des propriétés hydrodynamiques très médiocres, l'essentiel de la productivité des forages étant assuré par leur substratum volcanique. Le reste n'est constitué que de petites vallées fluviales dispersées le long de l'Atlantique, dont la rivière du Vauclin. Le climat est peu pluvieux (1 à 2,3 m/an) dans cette partie de l'île induisant une faible recharge des aquifères.

Les travaux de Westercamp et al. (1989), ont permis de décrire les minéraux et éléments associés aux principales lithologies rencontrées (Tableau 20).

Les minéralisations locales évoquées par Westercamp et al. (1989) concernent des dépôts de calcite, pyrite, silice, oxydes de manganèse, et gypse qui sont associés à l'hydrothermalisme lié à la chaîne du Vauclin-Pitault et de la barytine pour le complexe de Base. Les minéralisations ainsi que les éléments associés sont présentés dans le Tableau 20.

Les caractéristiques hydrochimiques des eaux thermales sont présentées dans le Tableau 21.

Une analyse prédictive des éléments majeurs et traces susceptibles d'être présents dans les eaux souterraines est proposée Tableau 22.

Code MESO	Localisations et édifices	Lithologie	Stratigraphie	Minéraux associés	Eléments présents	Minéralisations associées à l'hydro-thermalisme	Eléments dans minéralisation
9205 – Sud-Atlantique	Chaîne du Vauclin-Pitault	hyaloclastites, andésites, basaltes	Miocène	argiles, zeolites, olivine, pyroxènes, plagioclase-Ca, oxydes Ferro-titanés	Fe, Ca, Mg	gypse, pyrite, oxydes de Mn, silice	SO ₄ , Fe, Mn
	Calcaire du Marin	calcaires	Miocène	carbonates			
	Complexe volcanique de Sainte Anne	Andésites, hyaloclastites, dacite, basaltes	Miocène	pyroxènes, olivine, plagioclases, tridymite, oxydes ferro-titane,	Fe, Ca, Mg	silice, zéolite	
	Complexe de Base	hyaloclastites, andésites	Oligocène	pyroxènes, olivine argilisée, plagioclases, zéolites	Fe, Ca, Na, Mg	barytine, silice	Ba

Tableau 20 : Lithologie et principaux éléments associés aux aquifères du domaine « Sud Atlantique » de la Martinique (MESO 9205) (d'après Westercamp et al. 1989, Cormy et al. 1970).

	code MESO	Localisation géographique et dénomination	Faciès hydrochimique des sources thermales	Eléments traces présents	Références
Sud atlantique	9205	Ducos-Rivière Pilote	Source ferrugineuse	Fe	Westercamp et al. 1989
		François (Source de la Frégate)	Chloruré sodique		Westercamp et al. 1989 Cormy et al. 1970

Tableau 21 : Caractéristiques hydrochimiques et éléments associés aux sources thermales et minérales du domaine « Sud Atlantique » de la Martinique (MESO 9205).

Libellé Masses d'eau souterraine	code MES O	Faciès hydrochimique des aquifères	Origine des eaux Et apport d'éléments dissous	Eléments susceptibles d'être présents		Références
				Déduits de l'analyse prédictive	Signalés dans la bibliographie	
Sud Atlantique	9205	minéralisation élevée à Sainte Anne (5 g/l) bicarbonatée à chlorurée calcique	Eau pluie et interaction avec la lithologie et/ou apports d'eau de mer Variabilité de composition géochimique spatiale et temporelle	Ca, Mg, Na SO ₄ , Ba	Fe, Mn	Westercamp et al. 1989 Cormy et al. 1970 Lachassagne (1992) Brenot et al., (2008)

Tableau 22 : Analyse prédictive des occurrences en éléments majeurs et traces dans les eaux des aquifères du domaine « Sud-Atlantique » de la Martinique (MESO 9205).

4.5.1 Les eaux souterraines

a) Synthèse bibliographique

Pour le domaine « Sud Atlantique », les quelques aquifères qui existent présentent une plus forte minéralisation liée à la recharge réduite ou à la proximité de l'interface eau douce/eau salée (Saint Anne), ou à la lithologie partiellement calcaire (Grand fond du Marin) (Brenot et al., 2008).

Pour ce domaine, peu de données sont disponibles. L'étude de Lachassagne (1992) mentionne des anomalies en fer et manganèse dans la plaine du François. Les eaux

souterraines peuvent présenter localement des teneurs en **fer** ($0,49 \text{ mg.L}^{-1}$) et en **manganèse** ($0,04 \text{ mg.L}^{-1}$). Généralement, une forte corrélation est observée entre ces teneurs et la contribution d'eaux thermales (Lamentin, François, Schoelcher). D'après Lachassagne (1992), ces éléments ont probablement une seconde origine, liée à l'altération des minéraux ferromagnésiens (pyroxène).

Pour les majeurs, l'étude réalisée par Brenot et al. (2008) définit un fond géochimique élevé pour les éléments **calcium, potassium, sodium et chlorures**. Pour le **magnésium**, le fond géochimique est considéré comme intermédiaire. Ces fonds géochimiques sont d'autant plus prononcés que l'on se rapproche de la zone d'emprise du biseau salé.

Une zone à risque de fond géochimique intermédiaire pour les éléments **bore et fluor** est également attribuée à l'emprise potentielle du biseau salé (Brenot et al. 2008). Pour le **baryum**, il semble envisageable que cet élément soit associé à l'emprise du biseau salé et il est donc possible qu'il existe un fond géochimique élevé pour cet élément (Brenot et al. 2008). En effet, on observe des concentrations atteignant pour le fluor $900 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ au point N° BSS : 1179ZZ0228, $208 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le point N° BSS : 1183ZZ0026 et pour le baryum $211 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le point N° BSS : 1179ZZ0300.

On note une valeur supérieure à la limite de qualité pour l'**arsenic** ($11 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) pour le point N° BSS : 1179ZZ0300. Compte-tenu du nombre d'analyses, il n'est pas possible de statuer sur le niveau de risque de fond géochimique pour l'arsenic.

Pour l'**aluminium**, le point N° BSS : 1179ZZ0299 présente des valeurs atteignant $420 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$.

Pour le **chrome** deux stations présentent des concentrations supérieures à la limite de qualité (N° BSS : 1179ZZ0299 avec $102 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ et N° BSS : 1179ZZ0300 avec $52 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$). Cet élément est associé aux roches ultramafiques, les formations de la série du Pitault-Vauclin pourraient avoir une signature plus basique et être enrichies en cet élément ?

On note également la présence de **zinc** et de **cuivre** dans les eaux souterraines drainant les formations du Vauclin-Pitault avec des concentrations atteignant pour le zinc $49 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ et pour le cuivre $5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$.

b) Délimitations des zones à risque

D'après l'étude de Brenot et al. (2008), une **zone à risque de fond géochimique élevé** pour les éléments **calcium, potassium, sodium et chlorures** est attribué au domaine avec **un niveau de confiance élevé**.

Une zone à risque de fond géochimique élevé avec un niveau de confiance élevé est affectée pour le **fer** et le **manganèse**. Cependant la présence effective de ces éléments dans les eaux souterraines dépend également du caractère plus ou moins captif des niveaux aquifères du domaine «Sud Atlantique» (9205) (Blum et al., 2002).

Pour les éléments associés aux intrusions salines, **le bore, le baryum et le fluor**, l'emprise exacte du risque est difficile à attribuer, d'autant plus que tous les points de concentrations élevées ne sont pas localisés dans la zone littorale, ainsi la **zone à risque de fond géochimique faible** est attribuée à tout le domaine. Pour le **baryum** on attribue **un risque de fond géochimique élevé** dans la zone affectée par des minéralisations de barite (complexe de base). Du fait du manque de données sur les eaux, on attribue ce risque avec un **niveau de confiance faible**.

Le **cuivre et le zinc**, sont deux éléments associés aux minéraux ferromagnésiens (Selinus et al. 2005) ainsi qu'aux processus fumeroliens et et/ou hydrothermaux (Pons et al. 1989). Les eaux souterraines drainant les formations du Vauclin-Pitault présentent des concentrations en ces deux éléments supérieures aux seuils de quantification, ainsi un risque de fond géochimique faible est attribué à ce secteur.

Pour **l'aluminium**, le dépassement de la limite de qualité est observé cependant compte tenu du nombre limité d'analyses et de points de prélèvements, une **zone à risque de fond géochimique élevé** est attribuée **avec un niveau de confiance faible**.

Pour le chrome, l'occurrence plus marquée est attribuable aux formations du Pitault Vauclin, une **zone à risque de fond géochimique élevé** est attribuée **avec un niveau de confiance moyen**.

4.5.2 Les eaux de surface

a) Synthèse bibliographique

Le domaine « Sud Atlantique » est peu couvert par les réseaux DCE et ne fait pas l'objet d'exploitation d'eaux de surface pour l'AEP.

La station du réseau de référence pour le suivi de la qualité des cours d'eau (DIREN, 2008) est située sur la Rivière Vauclin. Pour cette station, on note le dépassement ponctuel de la limite de qualité pour les éléments **aluminium** (0.55 mg.L^{-1}), **manganèse** (jusqu'à $71 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$), **fer** (jusqu'à $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$) et de fortes concentrations en **chlorures** (jusqu'à 105 mg.L^{-1}) et en **sodium** (jusqu'à 61 mg.L^{-1}) ainsi que des valeurs élevées en magnésium (jusqu'à $24,5 \text{ mg.L}^{-1}$), en calcium (68.8 mg.L^{-1}) et en sulfates (jusqu'à $15,4 \text{ mg.L}^{-1}$).

Pour l'élément **fluor**, les teneurs mesurées dans les eaux de la rivière Vauclin ne dépassent pas $96 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. Pour **l'arsenic**, les teneurs mesurées sont inférieures au seuil de quantification ($5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$). Pour l'élément **bore**, les concentrations mesurées peuvent atteindre $70 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$.

Les rivières du Sud (Rivière Vauclin) sont plus minéralisées que les rivières du Nord et peuvent contenir de fortes teneurs en **fer**, ceci est attribué à la nature des sols du secteur qui sont de type brun-rouille argileux et qui sont particulièrement riches en fer et en manganèse (Diren, Martinique, rapport asconit juillet 2007).

Pour le **nickel**, la station de Fontane sur la rivière du Simon présente des concentrations atteignant $14.9 \mu\text{g.L}^{-1}$. L'occurrence du nickel étant constatée uniquement lors des campagnes de 2007, elle reste à être confirmée par des campagnes complémentaires.

Pour le **plomb**, on observe sur plusieurs cours d'eau des teneurs significatives, entre 11 et $19 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour la rivière du Massel. Compte-tenu du manque de données sur les eaux de surface et les eaux souterraines, il est impossible de statuer sur un risque potentiel pour cet élément.

b) Délimitations des zones à risque

Pour **calcium, magnésium, sodium, chlorures**, un **risque de fond géochimique élevé** est attribué à ce domaine. En accord avec l'étude des eaux souterraines, et malgré le nombre limité de stations de suivi, ce risque est attribué avec un **niveau de confiance élevé**.

L'occurrence **d'aluminium et de fer** dans les eaux brutes de surface, dépassant la norme conduit à attribuer à ce domaine un **risque de fond géochimique élevé** pour ces deux éléments avec un **niveau de confiance élevé**.

Pour le **manganèse** malgré le manque de données et en s'appuyant sur les données des eaux souterraines on affectera également un **risque de fond géochimique élevé** mais avec un **niveau de confiance moyen**.

Pour le **chrome**, le risque de fond géochimique élevé a été attribué aux eaux souterraines de cette zone, ce risque est élargi aux eaux de surface avec un risque de fond géochimique faible, les concentrations dans les eaux de surface ne dépassant pas $5 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Pour les éléments associés aux intrusions salines, **le bore, le baryum et le fluor**, l'emprise exacte du risque est difficile à attribuer, d'autant plus que les données sont insuffisantes. Malgré cela, compte-tenu de l'étude de Brenot et al. (2008) qui confirme ce risque pour les eaux souterraines, on étendra le **risque de fond géochimique faible** aux eaux de surface.

Le **nickel** pourrait être d'origine naturelle avec un risque de fond géochimique faible attribué à la zone. Cependant, son occurrence a été constatée uniquement lors des campagnes de 2007, elle est donc à confirmer par des campagnes complémentaires.

4.6 DOMAINE SUD-CARAÏBE

Le domaine « Sud-Caraïbes » est essentiellement composé par les formations pyroclastiques et laves associées au volcanisme de la presqu'île des Trois-Îlets (Morne Larcher, Diamant, Anse d'Arlets, Roches Genty et Morne Réduit) à l'ouest et sur le reste du domaine par les formations andésitiques et bréchiques associées au volcanisme fissural du sud et du sud-ouest martiniquais (Rivière Pilote, Morne Pavillon, Sainte Luce).

D'un point de vue hydrogéologique, la masse d'eau « Sud-Caraïbes » (9206) est composée pour moitié par des formations potentiellement poreuses. Cependant, la région est une des moins pluvieuses de l'île (inférieure à 2 m/an). Les bassins versants sont de taille réduite, le plus important étant celui de Rivière Pilote.

Les travaux de Westercamp et al. (1989), ont permis de décrire les minéraux et éléments associés aux principales lithologies rencontrées sur la masse d'eau (Tableau 23).

Les minéralisations locales évoquées par Westercamp et al. (1989) concernent des dépôts de calcite, oxydes de fer, et sulfates qui sont associés à l'hydrothermalisme. Les minéralisations ainsi que les éléments associés sont également présentés dans le Tableau 23. Par ailleurs, les travaux de Pons et al. (1989) menés sur les argiles hydrothermales ont montré que les argiles hydrothermales des Trois-Ilets sont enrichies en éléments traces Pb, Cu, Zn, Rb, S, P, Cl, As, Ba, Br et Sn sous l'action des fluides hydrothermaux (Pons et al. 1989). Cette zone d'intérêt thermal a également été décrite par Lachassagne et Paulin (1991).

Les caractéristiques hydrochimiques des eaux thermales sont présentées dans le Tableau 24.

Une analyse prédictive des éléments majeurs et traces susceptibles d'être présents dans les eaux souterraines est proposée Tableau 25.

Code MESO	Localisations et édifices	Lithologie	Stratigraphie	Minéraux associés	Eléments présents	Minéralisations associées à l'hydrothermalisme	Eléments dans minéralisation
9206 - Sud Caraïbes	Volcanisme de la presqu'île des Trois-Ilets	pyroclastites, andésites, dacite	Mio-pliocène	plagioclase-Ca, pyroxènes, hornblende, quartz, biotite, olivine, grenat, cordiérite, oxydes ferro-titanés,	Fe, Ca, Na, Mg, K	sulfates, silice, calcite, hydroxydes de Fe	SO ₄ , Fe
	Volcanisme fissural du sud et du sud ouest martiniquais	hyaloclastites, Andésites, basaltes	Miocène	pyroxènes, plagioclases, olivines, minéraux ferro-titanés, hornblende, apatite	Fe, Ca, Na, Mg, K, P	gypse	SO ₄

Tableau 23 : Lithologie et principaux éléments associés aux aquifères du domaine « Sud Caraïbes » (MESO 9206) (d'après Westercamp et al. 1989, Cormy et al. 1970).

	code MESO	Localisation géographique et dénomination	Facies hydrochimique des sources thermales	Eléments traces présents	Références
Sud Caraïbes	9206	Sources et griffons de petit Anse Diamant	Chloruré sodique (carbo-gazeuse)	Li, As, Br, Cl, B, Si, SO ₄ Fe, HCO ₃	Westercamp et al. 1989 Sanjuan et al. 2003b Cormy et al. 1970 Sanjuan et al. 2003
		Trois Ilets	Chloruré-mixte		Lachassagne et Paulin 1991

Tableau 24 : Caractéristiques hydrochimiques et éléments associés des sources thermales et minérales de la Martinique du domaine « Sud Caraïbes » (MESO 9206)

Libellé Masse d'eau souterraine	code MESO	Faciès hydrochimique des aquifères	Origine des eaux Et apport d'éléments dissous	Eléments susceptibles d'être présents		Références
				Déduits de l'analyse prédictive	Signalés dans la bibliographie	
Sud Caraïbes	9206	Trois Ilets: forte minéralisation (1g/l), chloruré mixte Façade ouest: bicarbonaté sodique à calcique Rivière Pilote: chloruré sodique	Origine thermo-minérale avec influence marine Variabilité de composition géochimique temporelle	Ca, Na, Mg P, K	Cl, Fe, (loc.: Li, As, Br, SO ₄)	Westercamp et al. 1989 ; Sanjuan et al. 2003b ; Cormy et al. 1970 ; Sanjuan et al. 2003

Tableau 25 : Analyse prédictive des occurrences en éléments majeurs et traces dans les eaux des aquifères du domaine « Sud Caraïbes » (MESO 9206).

4.6.1 Les eaux souterraines

a) Synthèse bibliographique

Dans ce domaine, les quelques aquifères présentant une recharge réduite (Anse d'Arlets), ou influencés par la proximité de l'interface eau douce/eau salée (Diamant), présentent une plus forte minéralisation que dans le Nord de l'île (Brenot et al., 2008).

Dans le secteur de **Petite Anse - Diamant**, on note la présence d'une zone d'intérêt géothermique qui produit des eaux très minéralisées. Sanjuan et al. (2003), ont mesuré des concentrations élevées en **chlorures** et **sulfates** à la source géothermale de Petite Anse atteignant respectivement 5,2 g.L⁻¹ et 0,8 g.L⁻¹. Localement des minéralisations de gypse ont été décrites (Westercamp et al., 1989). Les eaux sont également fortement carbonatées (1,7 g.L⁻¹ HCO₃). Cette émergence est également concentrée en **bore** (42,5 mg.L⁻¹), en **arsenic** (0,8 mg.L⁻¹), en **manganèse** (1,6 mg.L⁻¹) et contient des traces de **zinc** (90 µg.L⁻¹).

Le secteur de Trois Ilets a été décrit par Lachassagne et Paulin (1991) comme un secteur traduisant l'existence d'un système thermo-minéral. L'aquifère contenu dans les andésites à l'est de la rivière de la Pagerie contient des eaux minéralisées avec un potentiel thermal important. Ce secteur présente également des argiles hydrothermales qui montrent des enrichissements en éléments traces Pb, Cu, Zn, Rb, S, P, Cl, As, Ba, Br et Sn (Pons et al. 1989). Ces informations permettent donc d'expliquer la présence d'une anomalie en **arsenic** dans le secteur des Trois Ilets (N° BSS : 1181ZZ0132) pour lequel des concentrations atteignent 13 µg.L⁻¹. Les concentrations en **baryum** atteignent 97 µg.L⁻¹, en **bore** 305 µg.L⁻¹, en **zinc** 114 µg.L⁻¹, en **cuivre** 4 µg.L⁻¹.

Le secteur de St Luce (N° BSS : 1185ZZ0120) présente des concentrations en **nickel** atteignant 8 µg.L⁻¹ et pour le **plomb** 7 µg.L⁻¹. Pour le nickel, compte-tenu du nombre d'analyses, il n'est pas possible de statuer sur le niveau de risque de fond géochimique. De plus, l'occurrence du nickel étant constatée uniquement lors des campagnes de 2007, elle reste à être confirmée par des campagnes complémentaires.

Brenot et al. (2008) ont défini un **fond géochimique élevé** pour les éléments **calcium, magnésium, sodium et chlorures**. Ce fond géochimique est d'autant plus prononcé que l'on se rapproche de la zone d'emprise du biseau salé. Une zone à risque de fond géochimique intermédiaire pour les éléments **bore et fluor** est affectée à l'emprise potentielle du biseau salé.

b) Délimitations des zones à risque

D'après l'étude de Brenot et al. (2008), une **zone à risque de fond géochimique élevé** pour les éléments **calcium, magnésium, sodium et chlorures** est attribuée au domaine avec **un niveau de confiance élevé**.

Une **zone à risque de fond géochimique élevé avec un niveau de confiance élevé** est affectée pour le **fer** et le **manganèse**. Cependant la présence effective de ces éléments dans les eaux souterraines dépend également du caractère plus ou moins captif des niveaux aquifères du domaine (Blum et al., 2002 ; BRGM, 2006).

Pour l'**arsenic**, une **zone à risque de fond géochimique élevé** est attribuée au secteur de Trois Ilets **avec un niveau de confiance élevé**. Compte-tenu de la qualité des analyses, il n'est pas possible de statuer sur le niveau de risque de fond géochimique sur le reste du domaine.

Pour les éléments associés aux intrusions salines, **le bore et le fluor**, l'emprise exacte du risque est difficile à attribuer, d'autant plus que tous les points de concentrations élevées ne sont pas localisés dans la zone littorale, ainsi la zone à risque de fond géochimique faible est attribuée à tout le domaine.

Le **cuivre et le zinc**, sont deux éléments associés aux minéraux ferromagnésiens présents dans les formations volcaniques. Les eaux souterraines drainant les formations du Vauclin-Pitault présentent des concentrations en ces deux éléments supérieures aux seuils de quantification, ainsi un risque de fond géochimique faible est attribué à ce secteur.

Pour le **plomb**, plusieurs points présentent des concentrations supérieures aux seuils de quantification, ainsi on affecte au domaine un risque de fond géochimique faible.

4.6.2 Les eaux de surface

a) La synthèse bibliographique

Pour le domaine « Sud Caraïbes », peu de données sont disponibles, les quelques données existantes le sont grâce aux réseaux de surveillance de la DCE.

Le site du réseau de référence pour le suivi de la qualité des cours d'eau (DIREN, 2008) est situé sur Rivière Pilote. Pour cette station, les teneurs mesurées en **fer** et en **manganèse** dans les eaux brutes sont très élevées (jusqu'à 2,1 mg.L⁻¹ et 182 µg.L⁻¹,

respectivement). On note le dépassement ponctuel de la limite de qualité pour l'élément **aluminium** ($1,6 \text{ mg.L}^{-1}$).

Les eaux de la Rivière Pilote présentent également de fortes concentrations en **chlorures** (jusqu'à $284,7 \text{ mg.L}^{-1}$), en **sodium** (jusqu'à $149,7 \text{ mg.L}^{-1}$), en **magnésium** (jusqu'à $45,6 \text{ mg.L}^{-1}$), en **calcium** ($174,5 \text{ mg.L}^{-1}$) et en **sulfates** (jusqu'à 46 mg.L^{-1}).

Pour l'élément **fluor**, les teneurs mesurées dans les eaux de la rivière Pilote ne dépassent pas $179 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. Pour l'**arsenic**, les teneurs mesurées sont inférieures au seuil de quantification ($5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$).

Pour l'élément **bore**, les concentrations mesurées peuvent atteindre $89 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ pour rivière Pilote et $98 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ pour la rivière de la Pagerie. Pour le **baryum**, on observe des concentrations atteignant $79 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ pour la rivière Oman.

Le secteur de Trois Ilets, à l'est de la rivière de la Pagerie présente un aquifère (dacites) dont les eaux sont très minéralisées ($> 1\text{g/l}$). Son débordement, lié au caractère artésien, pourrait expliquer les fortes minéralisations observées sur différents points d'eau à savoir la rivière Vatable (à Concorde) et la source des Grottes (Lachassagne et Paulin 1991). Ainsi une influence d'un système thermo-minérale est à prendre en compte dans ce secteur.

Dans les eaux brutes de la rivière Pilote, on observe ponctuellement du **cuivre** (jusqu'à $20 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$), du **zinc** ($67 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) ainsi que des traces de **cadmium** ($1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$). En raison de la présence de cadmium, la présence de ces métaux pourrait être attribuée à une contamination par des apports anthropiques liés aux activités agricoles, le cadmium et le cuivre étant associés aux pesticides.

Le suivi des eaux de la rivière Oman a souligné la présence de **chrome** dans les eaux sur deux stations, respectivement 40 et $50 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. S'agissant de mesures réalisées sur des eaux brutes, il est difficile de statuer sur le risque de fond géochimique. Le chrome est présent dans les roches magmatiques et il est observé dans les eaux souterraines drainant la chaîne sous-marine du Vauclin-Pitault. Dans ce secteur, concerné par le volcanisme du sud et du sud ouest martiniquais (Rivière Salée - Rivière Pilote), il n'existe pas de données sur les eaux souterraines pour argumenter sur l'origine du chrome. Pour la rivière Oman, la présence locale de chrome dans des eaux brutes empêche de conclure sur son origine naturelle, d'autant plus que du cadmium est présent sur une des stations ($1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ pour les eaux de la rivière Oman) ce qui serait signe d'une contamination anthropique.

Pour la rivière Oman, on note également des teneurs en **plomb** atteignant $10 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ pour des eaux brutes. Compte-tenu du manque de données sur les eaux de surface, il est impossible de statuer sur le risque de fond géochimique pour cet élément.

b) Délimitation des zones à risque

Pour le **calcium, magnésium, sodium et les chlorures**, un **risque de fond géochimique élevé** est attribué à ce domaine. Du fait du nombre limité de stations de suivi, ce risque est attribué **avec un niveau de confiance moyen**.

L'occurrence **d'aluminium et de fer** dans les eaux brutes de surface, dépassant la norme conduit à attribuer à ce domaine un **risque de fond géochimique élevé** pour ces deux éléments avec un **niveau de confiance élevé**.

Pour le **manganèse** malgré le manque de données et en s'appuyant sur les données des eaux souterraines on affectera également un **risque de fond géochimique élevé** mais avec un **niveau de confiance moyen**.

Pour les éléments associés aux intrusions salines, **le bore, le baryum et le fluor**, l'emprise exacte du risque est difficile à attribuer, d'autant plus que les données sont insuffisantes. Malgré cela et compte-tenu de l'étude de Brenot et al. (2008) qui confirme ce risque pour les eaux souterraines, on étendra ce risque de fond géochimique faible aux eaux de surface.

Des concentrations en **cuivre et zinc** significatives ont été observées dans les eaux brutes, en quantité inférieures aux limites de qualité. Il n'est pas possible de statuer sur le fond géochimique compte-tenu des risques de contamination agricole suspectée. On se limitera donc d'élargir le risque de fond géochimique faible attribué pour les eaux souterraines aux eaux de surface.

Le **nickel** pourrait être d'origine naturelle avec un risque de fond géochimique faible attribué à la zone. Cependant, son occurrence a été constatée uniquement lors des campagnes de 2007, elle est donc à confirmer par des campagnes complémentaires.

Dans le secteur de trois-Ilets un risque de fond géochimique élevé a été attribué aux eaux souterraines pour l'**arsenic**. Du fait de l'influence thermo-minérale du secteur, on élargit le **risque de fond géochimique élevé aux eaux de surface avec un niveau de confiance faible** du fait du manque de données dans le secteur concerné.

4.7 LISTES DES ZONES A RISQUE DE FOND GEOCHIMIQUE ELEVE

Eaux souterraines

code MESO	Localisations géographiques et édifices	Quantité de données insuffisante	Qualité de données insuffisante	Fond géochimique faible	Impossible de statuer	Fond géochimique élevé et niveaux de confiance		
						Elevé	Moyen	Faible
9201	Montagne Pelée		Cr, Hg, Ni, Sn	Ca, Mg, K, SO4 (F, B en domaine littoral) Al, As, Cd, Cu, Pb	Se	Fe, Mn (Na, Cl en domaine littoral)		
	Paléolac de Champflore	Ca, Mg, B, K, F, Fe, Mn	As, Al, Ba, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Se, Sn, Cu, Zn	Ca, Mg, B, K, F		Fe, Mn		
	Morne Jacob					Fe, Mn	Al	
	Mont Conil	Tous les éléments						
9202	Volcan-bouclier du Morne Jacob (Lorrain, Morne Jacob)	Hg, Se, P, Sn	As, Cd, Ni	Ca, Mg, K (B, F, SO4 en domaine littoral) Ba, Cu, Zn	Pb	Fe, Mn (Na, Cl en domaine littoral)	Al	As
	Chaine du Vauclin Pitault	Hg, Se, P, Sn	As, Cd, Ni	Ca, Mg, K (B, F, SO4 en domaine littoral) Al, Ba, Cr, Cu, Zn		Fe, Mn (Na, Cl en domaine littoral)		
	Presqu'île de la Caravelle	Tous les éléments						Ba
9203	Mont Conil	Tous les éléments						
	Complexe volcanique des Carbets	Sn	Cd, Cr, Hg, Pb, Ba	Ca, Mg, K (SO4, F, B en domaine littoral) Cu, Zn, Ni	Al	Fe, Mn (Na, Cl en domaine littoral)	As	
	Montagne Pelée	Sn	Cr, Hg, Ba	Ca, Mg, K, Na, Cl, SO4 (SO4, F, B en domaine littoral) Al, Cd, Cu, Zn, Ni	Pb	Fe, Mn (Na, Cl en domaine littoral)	As	
9204	Plaine du Lamentin	Se, P, Sn	Cd, Cr, Ni, Pb, P, F	Ca, Mg, Na (SO4, F, B en domaine littoral)		Fe, Mn (Na, Cl en domaine littoral) loc (As, Hg)		
	Volcan-bouclier du Morne Jacob	Hg, Se, P, Sn	As, Cd, Cr, Ni, Pb, P, F	Ca, Mg, Al		Fe, Mn		
	Complexe volcanique des Carbets	Hg, Se, P, Sn	As, Cd, Cr, Ni, Pb, P, F	Ca, Mg, Al (SO4, F, B en domaine littoral)		Fe, Mn (Na, Cl en domaine littoral)		
	Chaine du Vauclin Pitault (coulée de Vert-Pré, Morne Pitault, Lamentin, Fort de France)	Hg, Se, P, Sn	As, Cd, Cr, Ni, Pb, P, F	Ca, Mg, Na, K Al, Cu, Zn		Fe, Mn		
	Volcanisme fissural du sud et du sud ouest martiniquais (Ducos, rivière Salée)	Tous les éléments						
9205	Chaine du Vauclin-Pitault	Hg, Se, P, Sn	Cd, Ni, Pb, P	B, Ba, F, Mg Cu, Zn	As	Ca, K, Na, Cl Fe, Mn	Cr	
	Complexe de Base	Tous les éléments						Loc (Ba)
9206	Volcanisme de la presqu'île des Trois-îlets et volcanisme fissural du sud et du sud ouest martiniquais	Hg, Se, P, Sn	Cd, Cr	B, Ba, F, Pb, Al	As	Ca, Mg, Na, Cl Fe, Mn, (loc. As)		

*seuils de quantification insuffisants pour se prononcer quant au risque de fond géochimique

Eaux de surface

HER ⁽¹⁾	Localisations géographiques	code MESO	Libellé masses d'eau souterraine associée	Principaux cours d'eau	Quantité de données insuffisante	Qualité de données insuffisante*	Fond géochimique faible	Impossible de statuer	Fond géochimique élevé et niveaux de confiance		
									Elevé	Moyen	Faible
Her1	Volcans du Nord-Ouest	9201	Nord	Grande Rivière, Macouba, Basse Pointe et Capot		Hg, Pb, Sn	Ca, Mg, Na	Hg, Pb	Al, Fe, Mn		Ni**
		9202	Nord Atlantique	Rivière Lorrain et la rivière du Galion		As, Hg, Pb, Sn	Ca, Mg, Na	Hg, Pb	Al, Fe, Mn		Ni**
		9203	Nord Caraïbes	Rivière Anse Céron, Rivière du Carbet, Rivière Case Navire		As, Hg, Pb, Sn	Ca, Mg, Na Zn	Hg, Pb	Al, Fe, Mn		Ni**
		9204	Centre	Rivière la Lézarde		Hg, Pb, Sn	Ca, Mg, Na As, Zn	Hg, Pb	Al, Fe, Mn		Ni**
Her2	Plaine alluviale Baie de Fort-de-France			Lamentin	Se, Sn		Ca, Mg, Na Cu, Zn	Pb	Al, Fe, Mn		Ni**, loc (As, Hg)
Her1	Sud Est de l'île	9205	Sud Atlantique	Rivière du Vauclin	Se, Ba, Sn, F	As, Cu, Pb	Cr, Ba, B, F	Pb	Ca, Mg, Na, Cl Al, Fe	Mn	Ni**
		9206	Sud Caraïbes	Rivière Pilote	Se, Sn, F	As, Pb	Ba, B, F, Cu, Zn	Pb	Ca, Mg, Na, Cl Al, Fe	Mn	Ni** Loc (As)

(1) HER : Hydroécocorégions, les masses d'eaux, souterraines et de surface ne sont pas strictement équivalentes,

*seuils de quantification insuffisants pour se prononcer quant au risque de fond géochimique

** le risque de fond géochimique élevé pour le nickel a été établi sur la base des données recueillies en 2007, ce risque devra être confirmé à l'avenir.

5 Préconisations pour les futurs programmes d'acquisition de données

Suivant le niveau de confiance (ou connaissance) attribué à chaque zone identifiée comme présentant un fond géochimique élevé (Annexe 3), les futurs programmes d'acquisition de données en éléments majeurs et traces répondront à différentes finalités :

- Si le niveau de confiance est **faible** : l'objectif est d'**identifier** clairement le risque de fond géochimique élevé à partir de données de concentrations en éléments traces pour les eaux naturelles dans les zones où les données disponibles sont inexistantes ou pour lesquelles les stations de prélèvement actuellement considérées ne sont pas pertinentes.
- Si le niveau de confiance est **moyen** : l'objectif est de **préciser** l'ampleur de ce risque, en effet dans ce cas de figure les données existent mais sont clairement insuffisantes pour valider le risque de fond géochimique élevé.
- Si le niveau de confiance est **élevé** : l'objectif est d'**estimer** des valeurs seuils pour lesquelles les concentrations sont attribuables à un fond géochimique en éléments traces.

Afin de satisfaire ces différents objectifs, des recommandations concernant les futurs programmes d'acquisition de données en éléments traces dans les eaux naturelles sont formulées dans cette partie. Elles concernent notamment, le choix des supports à analyser pour les eaux de surface, la période et la fréquence d'échantillonnage, le protocole d'échantillonnage et le protocole analytique. Par ailleurs, un cahier des charges pour l'échantillonnage et l'analyse des éléments traces en vue d'acquérir des données pour définir les bruits de fond géochimique est en cours d'élaboration dans le cadre du laboratoire AQUAREF. Il concerne les eaux de surface continentales et les eaux souterraines (Ghestem et Crouzet, 2008).

5.1 SUPPORTS A ANALYSER POUR LES EAUX DE SURFACE

En raison du nombre moins important de stations étudiées pour les eaux de surface par rapport aux eaux souterraines, un effort tout particulier doit être mené à l'avenir pour l'analyse des éléments majeurs et traces afin de pouvoir identifier convenablement les zones à risque de fond géochimique élevé. Pour les éléments majeurs, l'analyse de la phase dissoute est tout à fait pertinente pour l'identification et la quantification du fond géochimique. En revanche pour les éléments traces d'autres supports analytiques (sédiments, bryophytes...) peuvent être considérés bien que seules les concentrations en éléments traces obtenues sur la **phase dissoute** des

eaux de surface présentent l'avantage de pouvoir être **directement comparées aux concentrations mesurées pour les eaux souterraines**. Par ailleurs, si l'objectif du programme d'investigation est d'**estimer des valeurs seuils** pour lesquelles les concentrations sont attribuables à un fond géochimique en éléments traces, l'analyse de la **phase dissoute** doit être **privilégiée** car elle permet d'évaluer directement ces valeurs **sans induire de biais par le calcul de valeurs** de concentrations en éléments traces dans la phase dissoute à partir de données disponibles sur d'autres supports analytiques (MES, sédiments, bryophytes). Les analyses de concentrations en éléments traces sur la phase dissoute des rivières seront réalisées sur des **eaux filtrées** tel que précisé dans la DCE (voir les recommandations concernant le protocole d'échantillonnage).

L'analyse d'autres supports (phase particulière, sédiments de rivières, bryophytes) pourra également fournir des informations pertinentes pour identifier les zones présentant des fonds géochimiques élevés et déterminer les limites d'emprise de ces secteurs.

Les concentrations en éléments traces mesurées sur les **sédiments** sont tout à fait pertinentes pour **préciser et localiser** l'ampleur du risque de fond géochimique élevé pour les zones où le **niveau de confiance** attribué aux zones délimitées reste **faible ou moyen** (Figure 2). En effet, ce support présente l'avantage d'intégrer la variabilité spatiale et temporelle d'un même site de prélèvement, tout en étant faiblement sensible aux pollutions ponctuelles qui pourraient masquer le signal naturel.

L'analyse des teneurs en éléments traces sur **bryophytes**, classiquement utilisée pour la surveillance de la contamination des eaux par les micropolluants métalliques, permet certes d'identifier des zones présentant un fond géochimique élevé mais ces données sont **limitées pour quantifier ce fond**. Les bryophytes, en tant que bio-moniteurs et bio-indicateurs reconnus pour les éléments traces dans les milieux aquatiques, permettent d'intégrer une grande variabilité spatiale et temporelle des concentrations dans l'eau (Nimis et al., 2002). Il est clairement établi qu'il existe une relation linéaire entre les concentrations en éléments traces dans les bryophytes et les concentrations dans l'eau (Mouvet, 1986). Cependant, cette relation de proportionnalité est variable et dépend étroitement des conditions physico-chimiques du milieu aquatique considéré. L'établissement de relations précises permettant de déduire les concentrations dans l'eau à partir des concentrations dans les bryophytes s'avère donc délicat. En d'autres termes, il semble difficile de comparer les concentrations obtenues sur bryophytes **avec les normes en vigueur sur phase dissoute**. Par ailleurs les bryophytes sont particulièrement sensibles pour enregistrer des pollutions ponctuelles. En effet la **dynamique de relargage** des éléments traces assimilés par les bryophytes après une exposition à des concentrations élevées est **lente**, avec des durées plusieurs fois supérieures aux durées d'accumulation et ne s'accompagne pas d'une perte complète du métal initialement accumulé. Même après plusieurs semaines de relargage, les mousses conservent encore le signal de leur contamination initiale, ce qui rend leur utilisation plus appropriée pour détecter des pollutions accidentelles que pour estimer un fond géochimique pour les éléments traces étudiés. L'utilisation des données obtenues sur les bryophytes est donc limitée à **la caractérisation de l'ampleur et de l'étendue spatiale** d'une zone à risque de fond géochimique élevé.

La phase particulière des eaux de rivières peut également permettre d'**identifier** l'ampleur du risque de fond géochimique élevé. Cependant ce support est plus délicat à interpréter car contrairement aux sédiments de rivières et aux bryophytes, les concentrations en éléments traces dans les particules en suspension ont un faible pouvoir intégrateur et sont donc des concentrations très variables avec le contexte géologique local, le régime hydrique et la période d'échantillonnage considérée.

5.2 PERIODE D'ECHANTILLONNAGE ET FREQUENCE

De manière générale pour une même station de prélèvement, les concentrations en éléments majeurs et traces peuvent varier fortement selon la période d'échantillonnage considérée. En effet que l'on soit en période de hautes eaux ou de basses eaux, une année sèche ou une année humide, les interactions eau-roche ainsi que les éventuels effets de drainance se trouvent alors modifiés.

5.2.1 Eaux souterraines

a) Généralités

Les mesures actuellement disponibles pour les eaux souterraines sont relativement nombreuses, cependant sur chaque point, peu de campagnes de prélèvements sont réalisées. L'augmentation des fréquences de prélèvements est donc un élément essentiel pour améliorer la connaissance des fonds géochimiques. La Directive ne fournit aucune précision sur la fréquence nécessaire pour le contrôle de surveillance. Par contre le cahier des charges pour l'évolution des réseaux de surveillance des eaux souterraines en France, inspiré du RNES, a retenu deux niveaux d'analyse correspondant à des fréquences de mesures et à des groupes de paramètres différents : (i) une analyse de type « photographique » réalisée tous les 6 ans qui s'applique à une liste complète de paramètres et permet de disposer d'un état complet de la masse d'eau et (ii) des analyses 1 à 2 fois par an des principaux paramètres (paramètres physico-chimique in situ, éléments majeurs, MES, matières organiques oxydables, silice et certains micropolluants organiques). Ainsi, ce protocole ne préconise pour les éléments traces minéraux qu'une analyse tous les 6 ans. Et bien qu'aujourd'hui les agences de l'eau aient décidé d'augmenter les prélèvements sur certains points et pour certains éléments, les efforts doivent être poursuivis pour que les données permettent d'apprécier plus précisément les niveaux naturels de chaque élément.

b) Nappes libres

En ce qui concerne la saisonnalité des prélèvements pour les nappes libres, la recommandation minimale est de réaliser deux prélèvements par an : un en saison sèche en période de « Carême », et un à la saison des pluies. Les régimes hydrogéologiques ne sont toutefois pas si binaires, deux mesures supplémentaires pour atteindre 4 prélèvements par an seraient alors un minimum. Il est important de noter que le prélèvement réalisé en saison sèche est essentiel dans la perspective de définir une valeur seuil de bon état d'une masse d'eau souterraine. C'est en effet en

période de Carême, alors que la recharge par une eau pauvre en éléments majeurs et traces est minimale, que l'effet des interactions eau – roche est le plus significatif. L'impact des cyclones et des fortes crues est également à prendre en compte à la Martinique. Dans le cas des nappes alluviales, il est essentiel de pouvoir apprécier ces variations saisonnières en particulier si des effets de vase et/ou de berges existent. L'étude menée par Garcia et al. (1994) dans un champ captant de la vallée du Lot illustre les variations du potentiel redox et du manganèse induites par un effet de berge. C'est ainsi qu'au début de l'été, une augmentation de la matière organique dissoute dans l'eau du Lot liée à l'eutrophisation du système est observée. Au niveau de la berge, cette matière organique est minéralisée ce qui entraîne une baisse de la teneur en oxygène dissous puis du potentiel redox. Dans ce milieu devenu réducteur, le manganèse est mobilisé et sa concentration augmente dans l'eau. Au-delà de l'aspect saisonnier, ces observations rappellent que, dans le cas des nappes alluviales, comme dans le cas des nappes karstiques et volcaniques, il serait judicieux que les prélèvements en eaux souterraines, sur sources et en eaux de surface soient réalisés à la même date et dans le même secteur.

c) Nappes captives

Pour les quelques nappes captives de la Martinique (Plaine du Lamentin), dont la réalimentation est plus lente et moins sensible aux variations saisonnières, un prélèvement annuel est suffisant. En revanche, lorsque la présence d'un élément en concentrations significatives est identifiée, il est recommandé de ne pas attendre 5 ans pour réaliser de nouvelles analyses. Dans ce cas, un prélèvement par an permettrait d'une part de confirmer la persistance de l'élément et d'autre part de mieux comprendre son évolution. Si après quelques années de suivi, les concentrations sont stables alors la fréquence peut être ramenée à un prélèvement tous les 5 ans.

En conclusion, la fréquence et la période de prélèvement pour les eaux souterraines devront dépendre du type de nappe et en particulier du caractère libre ou captif de celle-ci. Pour optimiser les fréquences de prélèvements, il serait utile de mener une étude plus détaillée des variations saisonnières et inter-annuelles des concentrations naturelles en éléments majeurs et traces dans les eaux souterraines en s'attachant particulièrement à identifier les relations entre les variations et les caractéristiques de chaque type de nappe et de chaque élément.

5.2.2 Eaux de surface

a) Phase dissoute et phase particulaire

Les périodes de prélèvement considérées pour l'ancien réseau RNB peuvent être très variables (hautes eaux/basses eaux), ce qui rend parfois délicates les comparaisons inter-campagnes. En effet la concentration en éléments traces dans la phase dissoute et la phase particulaire des eaux de surface dépend très étroitement du régime hydrique de la rivière. En période de hautes eaux le signal est généralement dilué. Par ailleurs, lors des événements pluvieux on peut observer une modification significative des sources d'éléments traces vers les rivières. En effet lors des crues, un lessivage

superficiel important peut entraîner une remobilisation des éléments traces provenant des aérosols marins et des amendements agricoles accumulés dans les sols. Par ailleurs les eaux drainant des districts miniers peuvent contribuer plus fortement aux flux d'éléments dissous et particulaires des rivières pendant ou immédiatement après les périodes de crue. Ainsi les concentrations en éléments traces dans les eaux de rivières peuvent varier significativement au cours d'un même évènement pluvieux. Afin de caractériser le fond géochimique à partir de la concentration en éléments traces dans ces eaux de rivières, il est donc souhaitable d'effectuer les prélèvements en dehors de ces évènements de crue.

Ainsi la période d'échantillonnage la plus favorable pour caractériser les fonds géochimique est la **période de basses eaux**, afin de garantir un signal suffisant pour l'analyse (signal peu dilué) et en **veillant à ne pas intégrer des évènements de crue** (contrainte anthropique réduite). La date d'échantillonnage pourra être choisie sur la base des données quantitatives disponibles sur les eaux de surface. Les stations de jaugeage étudiées dans le cadre de la banque HYDRO (www.hydro.eaufrance.fr) peuvent entre autre permettre de déterminer une date de prélèvement correspondant à une période suffisamment longue de débits stables en régime de basses eaux. A la Martinique, la fin du Carême devrait être une période favorable à cet échantillonnage.

En prenant en compte ces précautions, les concentrations en éléments traces pour les eaux de surface ne devraient, à priori, pas varier de manière significative selon la date de prélèvement considérée. La prise en compte **uniquement de campagnes de prélèvement réalisées en basses eaux**, réalisées 1 à 2 fois par an, semble donc tout à fait suffisante pour évaluer précisément le fond géochimique pour les éléments traces. **Au total 5 campagnes de prélèvement**, étalées sur plusieurs années, semblent suffisantes pour compléter les informations existantes sur le fond géochimique en éléments traces en intégrant une variabilité infra-station due au régime hydrique de la rivière. Cette stratégie d'échantillonnage **rend compte des concentrations maximales ou extrêmes rencontrées**. Par rapport à une valeur moyenne, la prise en compte de ces valeurs extrêmes présente l'avantage de renseigner sur les conditions hydrologiques exceptionnelles qui peuvent aboutir à une concentration naturelle élevée en éléments traces.

b) Sédiments de rivière

Pour le prélèvement de sédiments de rivières la **période d'échantillonnage n'influence que très faiblement** les concentrations en éléments traces mesurées. En effet les sédiments permettent de moyenniser des dépôts sur plusieurs années. La réalisation des campagnes de prélèvement en basses eaux présente deux avantages. Le premier est de faciliter l'accès aux zones de dépôts dans le lit des rivières. Le deuxième est de pouvoir coupler ces prélèvements avec les campagnes réalisées pour étudier la phase dissoute des rivières. Afin de diminuer les coûts analytiques des investigations concernant le fond géochimique des eaux de surface, l'analyse des éléments traces pour **3 campagnes réalisées en basses eaux** est suffisante en raison de la faible variabilité des concentrations en fonction du régime hydrique de la rivière. Par ailleurs, la finalité de ces analyses n'est pas d'estimer des valeurs seuils,

contrairement à l'analyse de la phase dissoute, et ne justifie donc pas un nombre plus important de campagnes.

c) Bryophytes

L'échantillonnage de bryophytes est réalisé préférentiellement en **période de basses eaux, en milieu de période d'étiage** pour éviter que les mousses ne soient fortement recouvertes d'un feutrage algal dont le développement est favorisé par la température élevée de l'eau, les concentrations importantes en éléments eutrophisants et l'ensoleillement important (Mouvet, 1986). Le prélèvement doit être effectué dans des conditions qui garantissent l'immersion des mousses afin de permettre l'intégration des concentrations en éléments traces dans les eaux de rivières durant toute l'année. Ce type de prélèvement permet d'**identifier le risque de fond géochimique** pour une zone peu documentée et correspond donc aux **premières étapes du programme d'investigation**. Ainsi, il ne semble **pas nécessaire de multiplier les campagnes** de prélèvement. Il est suffisant de prendre en compte une seule campagne en multipliant les stations d'échantillonnage, car l'objectif n'est pas de caractériser la variabilité des concentrations en éléments traces au sein d'une même station, mais de documenter spatialement la présence d'un fond géochimique élevé dans des secteurs où la contamination anthropique n'existe pas.

5.3 PROTOCOLE D'ÉCHANTILLONNAGE

L'étape d'échantillonnage constitue une **étape critique du processus d'analyse** des éléments majeurs et traces. En effet notamment pour l'analyse des éléments traces, les erreurs de mesures imputables à la contamination des échantillons peuvent être importantes comparées aux incertitudes analytiques. Selon la matrice analysée (phase dissoute, particules en suspensions, sédiments de rivières, bryophytes), le degré de difficulté de l'analyse est variable. Il impose en effet des contraintes non seulement pour l'analyse, mais également pour les étapes de préparation des échantillons.

Par ailleurs les éléments traces sont **très sensibles aux processus d'adsorption et de désorption**. Afin de garantir la bonne représentativité de la mesure réalisée, il est nécessaire de minimiser ces pertes ou ces ajouts. En effet les éléments traces peuvent **s'adsorber** sur les **parois des flacons** d'échantillonnage ou sur les **particules en suspension** si ces eaux naturelles ne sont pas filtrées.

Dans cette partie sont rappelées les principales précautions à prendre pour chaque matrice prélevée afin de garantir une contamination minimale des échantillons.

5.3.1 Phase dissoute des eaux de surface et des eaux souterraines

La phase dissoute d'une eau naturelle correspond à tous les éléments dissous présents dans l'eau après filtration à 0.45 µm. L'analyse des éléments majeurs et traces dans la phase dissoute des eaux naturelles nécessite des étapes de **filtration, choix du flaconnage, acidification et conservation à 4°C**, réalisées selon le guide technique AFNOR FD T90-523-3 : "Guide de prélèvement pour le suivi la qualité des eaux dans l'environnement – Partie 3 : Prélèvement d'eau souterraine".

a) La filtration

Immédiatement après prélèvement, les eaux doivent être filtrées sur le terrain à 0.45 µm afin de limiter les phénomènes d'adsorption et de désorption entre la phase dissoute et la phase particulaire. L'utilisation peu onéreuse de filtres en acétate de cellulose convient tout à fait pour l'analyse des éléments majeurs et traces et n'induit pas de contamination significative. De nombreux laboratoires fournissent des flacons préalablement lavés à l'acide pour éliminer toute impureté présente au moment de la fabrication du flacon. Dans ce cas il est indispensable de filtrer les échantillons sur le terrain avant de les conserver dans les flacons.

b) Le choix du flaconnage

Le choix du flaconnage constitue une étape importante dans le conditionnement des échantillons. En effet, certains matériaux constituant les flacons peuvent re-larguer des éléments majeurs et traces en solution qui viennent contaminer les échantillons (des phénomènes d'adsorption d'éléments majeurs et traces sur les parois des flacons peuvent également avoir lieu). Pour cette raison, il est préférable de conserver les échantillons dans des flacons en polyéthylène. Lors du prélèvement d'eau, les flacons sont rincés au préalable deux fois avec l'eau filtrée à échantillonner.

c) L'acidification

Après filtration, afin d'éviter que les éléments majeurs et traces présents dans la phase dissoute ne s'adsorbent sur les parois des flacons, les solutions aqueuses sont acidifiées immédiatement, **généralement à pH<2 avec de l'acide nitrique supra-pur** (Creed et al., 1995 ; Hoenig, 2001). L'utilisation d'acide chlorhydrique est à éviter car elle peut induire des biais analytiques ultérieurement. Ce conditionnement est généralement suffisant pour empêcher l'adsorption des éléments majeurs et traces sur les parois des flacons à relativement long terme. Il est **primordial de filtrer** les échantillons **avant acidification**. En effet l'acidification est susceptible de mobiliser vers la solution les éléments associés à la phase particulaire présente dans l'échantillon.

Le type d'acide utilisé lors des procédures de préparation des échantillons peut avoir d'importantes conséquences lors de la phase d'analyse des échantillons (Hoenig, 2001). Il est clairement établi que pour toutes les techniques de spectrométrie de masse, **l'acide nitrique supra-pur constitue l'acide le plus pertinent**. La présence d'acide chlorhydrique n'induit pas de problèmes particuliers pour les analyses par ICP-AES (spectrométrie par émission atomique par plasma induit). Cependant son utilisation est à proscrire pour les technique ETAAS (spectrométrie d'absorption atomique par atomisation électrothermique) en raison de la formation de composés chlorés et d'interférences spectrales et/ ou d'interférences liquide/vapeur. Pour les mesures par ICP-MS (spectrométrie de masse par plasma induit), l'utilisation **d'acide chlorhydrique** est également **indésirable**. Cet acide est en particulier responsable d'une **interférence isobarique pour l'élément arsenic**, aboutissant à une

surestimation des concentrations en arsenic dans l'échantillon analysé. L'utilisation d'**acide sulfurique** est également à **éviter**.

d) La température de conservation

Enfin, les échantillons doivent être conservés à 4°C à l'abri de la lumière (pour empêcher les interactions possibles avec la matière organique), afin de diminuer la cinétique des réactions qui pourraient modifier les concentrations en éléments majeurs et traces dans la phase dissoute.

5.3.2 Phase particulière des eaux de surface

Les méthodes d'échantillonnage des MES sont généralement basées sur la filtration de larges volumes d'eau ou la centrifugation en raison de l'importante quantité de matériel nécessaire pour l'analyse des éléments traces. Ces méthodes de séparation des MES sont relativement complexes (risques de contamination des échantillons et d'adsorption) et l'équivalence de ces techniques doit être vérifiée (tailles différentes des particules séparées par centrifugation et par filtration).

a) La filtration

La filtration des échantillons d'eaux naturelles afin de prélever les particules en suspension, est généralement réalisée sur le terrain. Cependant, par soucis de commodité ces filtrations ont parfois lieu au laboratoire. La filtration est réalisée à 0.45 µm avec des filtres en acétate de cellulose qui sont conservés par la suite dans des boîtes de Pétri.

b) La décantation

Les larges volumes d'eau sont laissés décantés dans des bidons en général pendant 3 jours. Puis l'eau claire de surface (jusqu'à quelques centimètres du fond : un peu au dessus de la limite eau claire - eau chargée) est éliminée sans perturber le milieu à l'aide d'une pompe à vide manuelle. Les fonds de bidons sont transvasés dans un grand Becher et laissés à nouveau décanter pendant 3 jours. L'eau claire de surface est à nouveau éliminée et transvasée avec les particules dans un flacon. Ce concentré est ensuite déshydraté à l'étuve avant analyse.

c) Le choix du flaconnage

Dans le cas où les filtrations ont lieu au laboratoire pour récupérer les MES, le choix du flaconnage constitue une étape importante dans le conditionnement des échantillons. Il est préférable de conserver les échantillons dans des flacons en polyéthylène **sans ajouter aucun agent de conservation** afin de ne pas aboutir à la désorption des éléments traces adsorbés sur les particules en suspension vers la phase dissoute.

5.3.3 Les sédiments de rivières

Pour les cours d'eau dont les berges sont susceptibles de s'effondrer et d'intégrer en partie des horizons de sol, les sédiments de rivières sont préférentiellement prélevés au milieu de la rivière. Pour les zones présentant un faible relief et pour lesquels les sédiments de milieu de rivière sont susceptibles d'être enrichis en quartz et appauvris en argiles, l'échantillonnage sera réalisé sur les sédiments fins déposés sur les bords pendant les épisodes de crue. Les sédiments de rivières doivent être prélevés à l'aide d'une spatule non métallique afin d'éviter les contaminations en éléments traces. Tout l'équipement servant à l'échantillonnage est au préalable rincé avec l'eau de rivière. Les sédiments sont ensuite conservés dans des sacs en polyéthylène jusqu'à leur conditionnement au laboratoire (séchage, tamisage).

Afin de permettre la comparabilité des échantillons de sédiments entre sites de prélèvement il est important de réaliser un **tri granulométrique**. Deux méthodes de tamisage sont généralement employées. La première est réalisée en phase humide et sépare la fraction fine **inférieure à 63µm** avec l'eau collectée sur la station de prélèvement (Förstner et Wittmann, 1981). La deuxième méthode sépare à sec les sédiments et isole la fraction **inférieure à 2 mm**.

Au sein d'un même site de prélèvement, les différences d'énergie des flux d'eau et les variations locales des paramètres sédimentologiques des environnements de dépôt peuvent induire une **variabilité spatiale significative** pour les concentrations en éléments traces dans les sédiments de rivières. L'analyse de la fraction fine (<63µm) des sédiments, qui minimise les effets dus à la variabilité de la taille grain, permet de réduire significativement la variabilité au sein d'un même site de prélèvement. Cependant de nombreuses études, notamment l'étude de Birch et al. (2001), montre que la variabilité spatiale à petite échelle, pour un site d'échantillonnage donné, est significative par rapport à la variabilité analytique. La variance totale attribuable à la fois à l'incertitude analytique et à la variabilité du terrain pour l'analyse de sédiments de taille normalisée inférieure à 63µm peut représenter jusqu'à 20-35% pour les environnements les plus dynamiques en milieu fluvial. Ainsi l'effort actuellement engagé pour améliorer la précision analytique n'est que partiellement justifié car une partie importante de la variance totale d'une analyse est imputable à la variabilité spatiale des concentrations en éléments traces dans l'environnement de dépôt (Birch et al., 2001). Il est donc important et nécessaire de multiplier des prises d'échantillons au sein d'un même site de prélèvement afin d'évaluer cette variabilité.

5.3.4 Les bryophytes

Comme pour tout prélèvement biologique, des conditions rigoureuses doivent être respectées pour l'échantillonnage des bryophytes afin de garantir une bonne représentativité et bonne répétabilité des analyses réalisées. Dans ce paragraphe sont rappelées les principales précautions à prendre. Le prélèvement des bryophytes est réalisé le plus profondément possible dans les cours d'eau afin de garantir l'immersion totale des spécimens même au cours de l'étiage le plus marqué. Seules les parties sommitales des mousses sont prélevées afin d'éviter d'éventuelles contaminations métalliques dans le cas de certains supports (ponts, barges...). Par ailleurs

l'accumulation de métaux par les mousses ne peut se faire que par des phénomènes de surface essentiellement par les feuilles. On aura donc intérêt, lors du prélèvement, à éliminer les parties défeuillées en faveur des touffes avec feuillage afin de travailler sur un support plus riche naturellement en éléments traces. La stratégie d'échantillonnage privilégiera des transects longitudinaux et transversaux qui auront beaucoup plus de représentativité qu'un échantillon ponctuel. Par ailleurs, dans la mesure où il existe des fonctions de transferts et d'accumulation en éléments traces différentes suivant les espèces de bryophytes considérées, il est souhaitable, dans la mesure du possible, de considérer les même espèces sur l'ensemble du bassin de l'Agence de l'eau afin de permettre une inter-comparaison efficace des concentrations. Les spécimens prélevés doivent être soigneusement nettoyés avec l'eau de la rivière échantillonnée. Les bryophytes sont ensuite conditionnés dans un sachet en papier ou en plastique, en ayant vérifié au préalable l'absence d'éléments métalliques sur ces supports afin d'écartier toute contamination. Au laboratoire les échantillons sont séchés à 60°C à l'étuve en évitant une nouvelle fois tout contact avec toute surface ou support métallique. Pour plus de détails concernant les précautions à prendre lors de l'échantillonnage, on peut consulter l'étude de Mouvet (1986).

5.4 PROTOCOLE ANALYTIQUE

Suivant le type de matrice analysée, phase dissoute, phase particulaire, sédiments de rivières ou bryophytes, la minéralisation des échantillons peut être nécessaire. En effet quelque soit l'échantillon et les méthodes analytiques considérées les éléments majeurs et traces sont analysés sous la forme d'éléments en solution. A titre d'exemple, le dosage d'éléments traces sur bryophytes nécessite au préalable un nettoyage fin de l'échantillon au laboratoire (Mouvet, 1986) et une attaque acide afin d'aboutir à une minéralisation totale de la matière organique des mousses. Ces étapes de préparation des échantillons justifient le coût plus élevé de ce type d'analyse. A l'extrême, l'analyse de la phase dissoute des eaux ne nécessite aucune étape préalable, à part éventuellement une pré-concentration ou une dilution des échantillons. Une fois minéralisés les échantillons sont analysés indifféremment, quelque soit leur matrice d'origine. Cette partie a pour objectif de donner une vision synthétique des trois principales méthodes analytiques utilisées classiquement pour la détermination des teneurs en élément majeurs et traces.

5.4.1 ETAAS (Spectrométrie d'absorption atomique par atomisation électrothermique)

La spectrométrie par absorption atomique est une méthode de dosage d'éléments chimiques basée sur la mesure de réduction d'intensité de radiations photoniques dues à l'absorption sur l'élément analysé. Les radiations photoniques analysées pour chaque élément permettent de déduire directement la concentration de cet élément dans l'échantillon. La détermination d'éléments traces par ETAAS présente des inconvénients, notamment pour l'analyse des éléments arsenic et sélénium pour lesquels la présence de nickel induit un biais analytique (Hoenig, 2001). Cette méthode est certifiée par la norme en vigueur EN ISO 15586. A cette technique on privilégie

actuellement la méthode de mesure par ICP-MS qui présente une meilleure précision analytique (Thomas, 2003).

5.4.2 ICP-AES (Spectrométrie par émission atomique par plasma induit)

La spectrométrie par émission atomique par plasma induit est une méthode de dosage d'éléments chimiques basée sur la mesure de l'intensité de l'émission de radiations photoniques émises par des atomes ou des molécules dans un plasma. Un atome excité produit un rayonnement énergétique caractéristique, le spectre, qui est composé de plusieurs raies spectrales d'énergies différentes. Chaque élément chimique possède un spectre énergétique propre et déterminé. Le principe de la spectrométrie d'émission est d'exciter les différents atomes d'un échantillon et de décomposer le spectre polychromatique ainsi obtenu. Ceci permet d'y repérer les spectres des différents éléments présents. L'intensité des raies permet alors de déterminer les concentrations de ces éléments. Cette méthode est certifiée par la norme en vigueur EN ISO 11885.

5.4.3 ICP-MS (Spectrométrie de masse par plasma induit)

La spectrométrie de masse utilise les masses atomiques caractéristiques de chaque élément : une source énergétique génère d'abord des ions monovalents positifs, qui sont séparés dans un champ électrostatique selon leur rapport masse/charge (noté m/z). Chaque élément chimique ayant un rapport m/z caractéristique, le comptage des ions correspondant permet de déterminer la concentration de cet élément dans l'échantillon. Le nébuliseur et la torche à plasma de l'ICP-MS fonctionne de la même façon que pour l'ICP-AES. Cependant, on s'intéresse cette fois au flux d'ions créé, et non au spectre énergétique. La qualité des mesures réalisées par cette méthode est certifiée par la norme en vigueur EN ISO 17294-2. De manière générale la technique d'ICP-MS présente de meilleures précisions analytiques que la technique de mesure par ICP-AES.

5.4.4 Performances analytiques

a) Les différentes techniques analytiques

Suivant les **éléments analysés** et les **gammes de concentration mesurées**, l'une ou l'autre des techniques analytiques utilisées pour les éléments traces devient plus pertinente en termes de performances analytiques. En effet, pour certains éléments, une méthode analytique comme l'ETAAS présente une **gamme de linéarité** plus réduite (2 à titre d'exemple pour l'arsenic, Figure 6) que l'ICP-MS (10 à titre d'exemple pour l'arsenic, Figure 6). Ce résultat signifie que le signal mesuré pour cet élément par ICP-MS reste directement proportionnel à la concentration en cet élément dans l'échantillon pour une gamme de concentration plus grande. Cette technique permet donc de quantifier l'arsenic de manière précise pour des concentrations plus contrastées.

Par ailleurs les **limites de quantification** sont également **variables suivant les techniques** analytiques utilisées. La Figure 6 permet de rendre compte de cette variabilité pour l'analyse de l'arsenic entre les techniques d'ICP-MS, ICP-AES, FAAS (spectrométrie d'absorption atomique par flamme) et ETAAS. Nous recommandons donc fortement de réaliser les analyses selon une **unique technique analytique**.

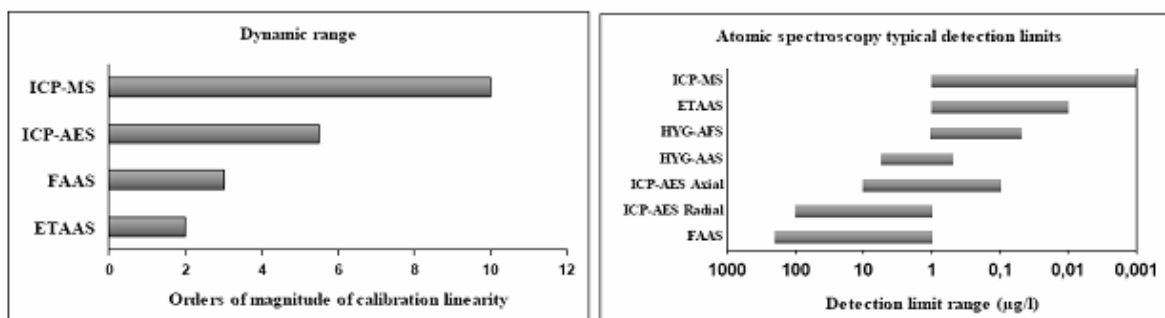


Figure 6 : Comparaison des gammes de linéarité et des seuils de quantification pour différentes techniques d'analyse de l'arsenic (Thomas, 2003).

b) Comparaisons inter-laboratoires

Afin de garantir la qualité des mesures il est nécessaire d'utiliser des matériaux de référence certifiés pour l'analyse des eaux dites « naturelles ». Des méthodes standard d'analyse ont été développées et l'analyse d'**échantillons de référence** permet d'établir la **précision** de la mesure et de vérifier la **justesse** de l'analyse. Des échantillons de référence sont désormais disponibles pour de nombreux types de matrices d'eaux naturelles (Quevauviller, 2002). A titre d'exemple de nombreux laboratoires utilisent l'échantillon de référence d'eau de rivière SLRS-4 (NRC-CNRC, Canada), certifié pour l'analyse des eaux de rivières peu salines (Yeghicheyan et al., 2001). En revanche pour les eaux salines (saumures), aucune méthode standard n'est actuellement disponible et la détermination des éléments traces métalliques pour ces échantillons nécessite des traitements spécifiques pour obtenir des limites de détection suffisamment basses (étapes de pré-concentration, élimination des sels). Seules un petit nombre de méthodes ont été développées dans ce domaine (Chiffolleau et al., 2002).

Dans le cadre de la DCE, afin de permettre la classification des masses d'eaux naturelles sur des critères communs au sein des états membres, les résultats analytiques obtenus pour les différents pays doivent être comparables. Aussi l'organisation de campagnes d'inter-comparaison à l'échelle européenne pour la mesure des éléments traces est primordiale. Ces campagnes ont pour objectif d'évaluer l'incertitude analytique imputable aux différences entre laboratoires. Cette approche permet de tester la justesse des analyses et d'évaluer la qualité et la performance analytique des laboratoires considérés. Pour la France, les principaux programmes d'inter-comparaisons sont réalisés par l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques). Il a réalisé des tests d'inter-comparaison entre 1999 et 2002 sur les éléments traces prioritaires, pour trois méthodes d'analyses

confondues (EN ISO 15586 pour ETAAS, EN ISO 11885 pour ICP-AES, EN ISO 17294-2 pour ICP-MS), en fonction de la gamme de concentration analysée (Coquery et al., 2005). Ces résultats montrent que la précision est généralement acceptable pour des eaux dans lesquelles les concentrations sont importantes (de l'ordre du mg.L^{-1}). Dans ces gammes, la reproductibilité (CV, coefficient de Variation) est inférieure à 10% pour le cadmium, le plomb et le nickel, et inférieure à 20% pour le mercure (Figure 7). Cependant, les gammes des concentrations généralement observées lorsque l'on s'intéresse comme ici aux fonds géochimiques dans les eaux sont au moins 10 fois inférieures aux gammes étudiées dans cette étude comparative. Ainsi, comme le soulignent les auteurs, de nouveaux essais inter-laboratoires visant à évaluer ces incertitudes pour des concentrations plus faibles seraient souhaitables.

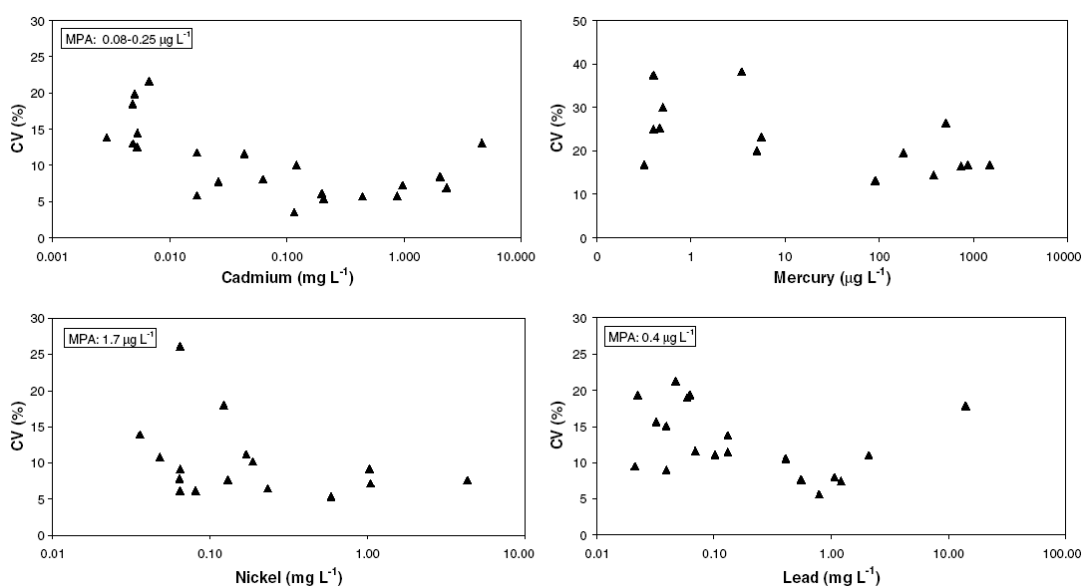


Figure 7 : Reproductibilités inter-laboratoires obtenues pour les micopolluants métalliques prioritaires et sur la base de tests d'inter-comparaison français (Coquery et al., 2005).

D'autres essais inter-laboratoires ont été réalisés dans le cadre du projet AGLAE (Association Générale des Laboratoires d'Analyse en Environnement) et ont permis de dégager des incertitudes analytiques figurant en Annexe 4. A titre d'exemple, les coefficients de variation de reproductibilité (CV_R) pour le cadmium, le mercure, le nickel et le plomb sont de 20%, 17%, 20% et 12%, respectivement pour des concentrations égales à 2.5 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Compte tenu des gammes de concentrations en éléments traces mesurées pour la caractérisation des fonds géochimiques, les tests d'inter-comparaison entre laboratoires montrent qu'il est **primordial de disposer de techniques analytiques optimales pour les faibles concentrations**. Compte tenu des différentes études comparatives réalisées pour l'analyse des éléments traces, la **technique d'analyse par ICP-MS présente les meilleurs résultats** pour les faibles concentrations (Figure 7).

c) Prise de décision

Afin de permettre une inter-comparaison des données entre elles, il est de première importance de disposer des **seuils de quantifications** les plus bas pour chaque élément, significativement inférieurs aux limites de qualité en vigueur. En effet, dans le cadre de l'étude des fonds géochimiques l'objectif n'est pas tant de savoir si les normes de qualité sont dépassées, mais de documenter quantitativement ces valeurs. A titre informatif des seuils de quantification pour l'analyse du support eau sont proposés sur la Figure 8 afin de guider les agences pour la rédaction de leurs cahiers des charges destinés aux laboratoires d'analyse. L'incertitude et la justesse analytique des analyses dépend à la fois des techniques analytiques employées en fonction de l'élément mesuré, mais également de chaque laboratoire. Il est préconisé donc pour réduire ces incertitudes d'analyser les concentrations en éléments traces suivant **une même technique** et en choisissant **un laboratoire unique**. La méthode par ICP-MS présente actuellement les meilleurs résultats en tenant compte à la fois de la justesse et de la précision des analyses et des limites de quantification. Il est néanmoins indispensable de comparer les résultats analytiques obtenus sur des matériaux de références par les laboratoires candidats afin de choisir rigoureusement l'organisme prestataire des analyses en éléments traces.

Nom de la substance	LQ (µg/l)
Antimoine	0.5
Argent	0.01
Arsenic	0.5
Baryum	0.5
Bore	0.5
Cadmium et ses composés	0.02
Chrome	1
Cuivre	0.5
Mercure et ses composés	0.01
Nickel et ses composés	0.5
Plomb et ses composés	0.1
Sélénium	0.2
Zinc	1

Figure 8 : Seuils de quantification en $\mu\text{g.L}^{-1}$ préconisés pour les analyses du support eau avec pour objectif de quantifier le fond géochimique en éléments traces.

Dans le but de renforcer la qualité et les compétences dans le domaine de la surveillance des milieux aquatiques, le laboratoire national de référence de l'eau et des milieux aquatiques AQUAREF a été créé en 2007. Ses actions portent (i) sur le prélèvement et l'échantillonnage avec l'harmonisation des pratiques, le développement de la démarche qualité, des essais d'inter-comparaison et des méthodologies d'estimation des incertitudes ; (ii) le développement et l'optimisation des méthodes d'analyses chimiques et de bioindication pour répondre aux critères de performance de la DCE ; (iii) le soutien à la qualité des données avec la mise en cohérence des pratiques des laboratoires d'analyses chimiques et d'hydrobiologie avec les exigences de performance requises par l'Europe ; (iv) le développement scientifique et technologique sur les problèmes des produits émergents.

6 Conclusions

La présente étude s'articule de la manière suivante :

- Synthèse bibliographique : recueil des données et des informations disponibles.

Cette synthèse bibliographique a permis de réaliser un inventaire le plus exhaustif possible des informations relatives au fond géochimique des hydrosystèmes du territoire de la Martinique.

- Interprétation des données brutes existantes.

L'ensemble des données et des informations collectées ont été croisées sur des supports cartographiques pertinents de manière à identifier, pour les cours d'eau et pour les eaux souterraines, les secteurs à risque de concentrations naturelles élevées en éléments majeurs et traces. Un traitement des données brutes, afin de corriger notamment les erreurs d'unité, a été réalisé avant de procéder à l'analyse statistique des données. A l'issue de ce travail, quatre bases de données ont été constituées : **ESU**, rassemblant toutes les données relatives aux eaux de surface ; **ESO**, rassemblant toutes les données relatives aux eaux souterraines ; **Mines**, reprenant les indices miniers ; **Carto** : rassemblant tous les supports cartographiques. A partir de ces bases, **une représentation cartographique** a été proposée. Les données sur les eaux souterraines et les eaux de surface ont été reportées respectivement sur les cartes « **milieu/eaux souterraines et eaux de surface** » (Annexe 2) afin de dégager des **unités géologiques** pouvant présenter des caractéristiques comparables en termes d'occurrence en **éléments majeurs et traces dans les eaux souterraines et les eaux de surface**.

- Délimitation des secteurs à risque de fond géochimique élevé.

La délimitation des zones à risque de fond géochimique élevé s'est appuyée sur l'ensemble des données collectées, bibliographiques et données brutes. Au regard de tous ces résultats, une délimitation des secteurs à risque de fond géochimique élevé est proposée (Annexe 3). Lorsque la répartition des points de prélèvement le permet, ce risque a été attribué à une entité hydrogéologique plus petite que celle de la masse d'eau. Le risque est identifié pour les eaux de surface et les eaux souterraines sur des supports cartographiques indépendants. Si dans certains secteurs les données sont abondantes (inventaire géochimique, nombreux résultats d'analyse, publications expliquant l'origine de l'élément) et permettent d'affirmer avec certitude qu'un risque de fond géochimique élevé existe, d'autres secteurs présentent peu de données et seule une approche « prédictive » basée sur les connaissances acquises dans des contextes géologiques équivalents (BRGM, 2006) permet de délimiter le risque. Afin de rendre compte de cette disparité, une **estimation du niveau de confiance** attribué à chaque zone a été proposée suivant 3 niveaux de confiance (faible, moyen et élevé).

Sur le territoire de la Martinique pour les éléments majeurs, on retiendra des zones à risque de fond géochimique élevé en calcium, magnésium, chlorure et sodium pour la majorité des masses d'eau souterraines et des eaux de surface concernées. Ce fond géochimique est attribué à la nature des roches drainées et aux phénomènes liés à la proximité de la mer (contribution d'embruns marins, biseau salé, eaux saumâtres de bord de mer).

Pour les concentrations en éléments traces dans les eaux souterraines, un fond géochimique en fer, et manganèse est attendu. Dans le secteur des volcans du Nord de l'île on peut s'attendre à la présence d'aluminium sous forme particulaire. Sur les flancs de la Montagne Pelée, des pitons du Carbet et dans le secteur des Trois Ilets, on s'attend à la présence d'arsenic liée à l'activité thermique. Dans le secteur du Vauclin-Pitault, on peut s'attendre à la présence de traces chrome.

Pour les eaux de surface, le territoire peut présenter un fond géochimique élevé en aluminium, fer et manganèse. Une campagne a révélé la présence de nickel dans les eaux de surface sur l'ensemble de l'île cependant, ces valeurs doivent être confirmées. Ainsi, le manque important de données pour les eaux souterraines et les eaux de surface, rend délicate l'identification des zones à risque de fond géochimique élevé. Il est donc fortement recommandé de mettre en œuvre de nouveaux programmes d'acquisition de données notamment pour les éléments traces visant à documenter spécifiquement le fond géochimique dans les secteurs géographiques où le doute persiste.

- Préconisations pour les futurs programmes d'acquisition de données.

La disparité des données disponibles et des niveaux de confiance attribués aux zones à risque de fond géochimique élevé montre clairement la nécessité de compléter et d'améliorer la connaissance existante. En gardant à l'esprit cet objectif, cette partie vise à formuler les recommandations concernant la définition de futurs programmes d'acquisition de données pertinents.

Suivant le niveau de confiance (ou connaissance) attribué à chaque zone identifiée comme présentant un fond géochimique élevé, les futurs programmes d'acquisition de données notamment pour les éléments traces répondront à différentes finalités : identifier (niveau de confiance faible), préciser (niveau de confiance moyen) ou estimer (niveau de confiance élevé) le fond géochimique. Les recommandations concernant les futurs programmes d'acquisition de données, formulées ici, concernent notamment, le choix des supports à analyser pour les eaux de surface, la période et la fréquence d'échantillonnage, le protocole d'échantillonnage et le protocole analytique.

Plus précisément, pour le territoire de la Martinique, il est souhaitable d'améliorer l'estimation du fond géochimique. Notamment dans le secteur du sud de l'île, le nombre de points d'eau analysé et le nombre de paramètres mesurés sont réduits empêchant la définition du fond géochimique pour certains éléments traces dont l'arsenic et le chrome pour les eaux souterraines et le manganèse, le nickel et le plomb pour les eaux de surface.

Par ailleurs, les analyses en mercure sont de qualité insuffisante compte-tenu du seuil de quantification associé ($100 \mu\text{g.L}^{-1}$). En effet, compte-tenu du contexte volcanique une étude dédiée devrait être entreprise afin d'établir le fond géochimique pour cet élément. Ces analyses pourraient être élargies à l'antimoine et au sélénium pour lesquels des analyses ponctuellement fortes ont été réalisées tandis que les seuils de quantification sont trop élevés pour une estimation du fond géochimique. Ces deux éléments pourraient également avoir une origine naturelle en contexte volcanique, le sélénium est associé aux sulfures et l'antimoine au plomb.

Enfin la présence de nickel dans les eaux de surface lors des campagnes de 2007 doit être confirmée afin de valider le fond géochimique pour cet élément.

Enfin les masses d'eau Nord Atlantique et Centre présentent une faible quantité de points d'eau analysés ce qui empêche de délimiter précisément les zones de fond géochimique.

Ainsi, une analyse de type « photographique » couvrant un large nombre de faciès lithologiques et hydrogéologiques permettrait de mieux contraindre l'estimation du fond géochimique. En effet, compte-tenu de la variabilité du contexte climatique et donc de l'altération, du contexte lithologique, du contexte hydrothermal et du contexte hydrogéologique, il est délicat de délimiter précisément les zones à risque de fond géochimique.

7 Bibliographie

Bagnato E., Aiuppa F., D'Allessandro W., Allard P., Calabrese S. (2008) – Mercury concentration, speciation and budget in volcanic aquifers : Italy and Guadeloupe (Lesser Antilles). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, *Accepted Manuscript*, doi : 10.1016/j.jvolgeores.2008.10.005.

Birch G.F., Taylor S.E., Matthai C. (2001). — Small-scale spatial and temporal variance in the concentration of heavy metal in aquatic sediments: a review and some new concepts. *Environmental Pollution*, 113, pp. 357-372.

Blum A., Brenot A., Chéry L. et al. (2006). – Identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines du bassin Rhône – Méditerranée et Corse. Rapport de phase 2. Caractérisation des secteurs à risque. Rapport BRGM RP-54530-FR, 137p, 3 ann.

Bourdier J.L. Gourgaud A. Vincent P.M. (1985) – Magma mixing in a main stage of formation of Montagne Pellée : the Saint Vincent-type scoria flow sequence (Martinique, FWI). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 25, pp. 309-332.

Brenot A., Blum A., Chéry L. (2006). – Identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines du bassin Rhône – Méditerranée et Corse. Rapport de phase 3. Définition d'un programme d'acquisition de données. Rapport BRGM RP-54663-FR, 45 p, 3 ann.

Brenot A., Gourcy L., Allier D. et al. (2007). – Identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines. Rapport BRGM RP-55346-FR, 5 volumes.

Brenot A., Allier D., Dumon A. (2008) - Identification des zones à risque de fond géochimique élevé dans les cours d'eau et les eaux souterraines en Guadeloupe. Rapport BRGM RP-55709-FR, 109 p.

Chéry L. (1994) - Interprétation des résultats des analyses isotopiques dans le cadre de l'étude géochimique de la source carbogazeuse de Didier (Martinique). Rapport BRGM/R-37990, 34 p., 7 fig., 2 ann.

Chovelon P. (1984a) - Contexte géothermique des prospectes du Lamentin et du Morne Rouge. Rapport BRGM/84 SGN 003 GTH, 46 p.

Chovelon P. (1984b) – Cadre structural des minéralisations structurales des prospectes du Lamentin et du Morne Rouge (Martinique). Rapport BRGM/84 SGN 326 GTH, 58 p.

Comte J-P., Charguéron C., Lachassagne P. (2003) – Domaines hydrogéologiques et pré-délimitation des masses d'eau souterraines de la Martinique. Rapport BRGM/RP-52688-FR, 12 p., 5 ann.

Comte J-P., Charguéron C., Négrel Ph. (2004) – Qualité des eaux souterraines de Martinique : état de référence pour un réseau de surveillance. Rapport BRGM/RP52997-FR, 59 p., 21 fig., 12 tab., 4 ann.

Coquery M., Morin A., Becue A., et al. (2005). – Priority substances of the European Water Framework Directive: analytical challenges in monitoring water quality, Trends in Analytical Chemistry, 24 (2), pp. 117-127.

Cormy G., Demians d'Archimbaud J., Surcin J. (1970) – Prospection géothermique aux Antilles Françaises, Guadeloupe et Martinique. Geothermics, Special Issue 2(I), pp. 57-72.

Creed J., Martin T., Sivaganesan M. (1995). – Preservation of trace metals in water samples. Journal of American Water Works Association, 3, pp. 104-114.

Fabriol R. Ouzounian G. (1985). Prospection géothermique de la plaine du Lamentin (Martinique). Modèle hydrogéochimique. Rapport BRGM 85SGN 384 GTH, 28p.

Fiquet M., Lallier S., Riou L., Sanjuan B. (1997) Caractérisation des excès d'aluminium dans les eaux superficielles de la Martinique. Rapport BRGM/RR-39359-FR, 31 p., 10 fig., 6 tab, 5 ann.

Forstner U., Wittmann G.T.W. (1981). – Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer Verlag, Berlin, pp. 119-131.

Garcia B., Bertin C., Ricard J., Bourg A., et al. (1994). – Effet de berge, effet de vase, deux facteurs différents de mobilisation du manganèse : un exemple dans le champ captant de la vallée du Lot (France), Annls Limnol. 30 (1), pp. 67-85.

Ghestem J.P. et Crouzet C., (2008) - Estimation des fonds géochimiques en éléments traces des eaux de surface continentales et des eaux souterraines: cahier des charges pour l'analyse et le prélèvement Version 0. Rapport BRGM/RP-xxxxx-FR.

Gislason S.R, Eugster H.P. (1987) – Meteoric water-basalt interactions. I: A laboratory study. Geochimica Cosmochimica Acta, 51, pp. 2827-2840.

Godard E., Camy D., Baillard K., Leger R., Thalmensy G. (1998) - Bilan de la qualité des eaux destinées à la consommation humaine en Martinique en 1997, Rapport DDASS de la Martinique.

Hem J.D. (1985) – Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water, U.S. Geological Survey Water Supply, paper 2254, 264 p.

Hoenig M. (2001). – Preparation steps in environmental trace element analysis –facts and traps. Talanta, 54, pp.1021-1038.

Lacas, J.G. (2008) - Réalisation du suivi des sites de référence pour les eaux douces de type cours d'eau de Martinique, Synthèse finale 2008, Rapport Diren, Martinique 145 p.

Lachassagne P., Paulin C. (1991) – mairie des Trois Ilets – cartographie de la potentialité des terrains de la commune des Trois Ilets (Martinique) à renfermer de l'eau souterraine. Rapport Brgm R-32574-ANT-4S-91, 22p.

Lachassagne P. (1992) – Société martiniquaise des eaux – Recherche d'eau souterraine dans le secteur du François, Martinique. Rapport BRGM/RP-34272-FR, 34 p., 4 fig., 1 tab, 2 ann.

Lachassagne P. (1992b)- mairie de Schoelcher – Demande d'autorisation de mise en exploitation des forages d'eau de la vallée de Case Navire Commune de Schoelcher (Martinique). Rapport BRGM R-34340-ANT-4S-92, 11 p.

Meybeck M. (1984) – Les fleuves et le cycle géochimique des éléments. Thèse d'Etat. Paris 6. 493 p.

Meybeck M. (1986) - Composition chimique des ruisseaux non pollués de France. Sciences Géologiques Bulletin, 39, pp. 3-77.

Mouvet C. (1986). – Métaux lourds et mousses aquatiques – Synthèse méthodologique. Agence de l'eau Rhin-meuse, Agence de l'eau Rhône-Méditerranée-Corse, Laboratoire d'Ecologie –Université de Metz. 110 p.

Négrel P., Vittecoq B. (2005) – Suivi de la qualité des eaux souterraines de Martinique, 2^{ème} campagne 2004 (saison des pluies) : résultats et comparaison avec la 1^{ère} campagne de basses eaux. Rapport BRGM/RP-53838-FR, 63 p., 27 fig., 4 tab., 6 cartes, 3 ann.

Nimis P.L., Fumagalli F., Bizzotto A., et al. (2002). – Bryophytes as indicators of trace metals pollution in the River Brenta (NE Italy). The Science of the Total Environment, 286, pp. 233-242.

Ollagnier S., (2007) - Contrôle de surveillance de la qualité des masses d'eau souterraine de la Martinique relatif aux prescriptions de la Directive Cadre européenne sur l'eau : Campagne de saison sèche 2007. BRGM/RP-55812-FR, 70 p., 50 ill., 2 ann.

Piper A., (1944) - A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. Transactions, American Geophysical Union, pp. 25:914-23

Pons J.-C., Parra M., Ferragne A. et Latouche C., (1989) – Caractéristiques des argiles hydrothermales de la Martinique – Petites Antilles Françaises. Applied Clay Science, 4, pp. 307-325.

Quevauviller P. (2002). – Quality Assurance for Water Analysis. John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex, UK, 262 p.

Rad R., Louvat P., Gorge C. et al. (2006). River dissolved and solid loads in the Lesser Antilles: New insight into basalt weathering processes. Journal of geochemical exploration, 88, pp. 308-312.

Rad R., Allègre C.J., Louvat P. (2007). Hidden erosion on volcanic islands. *Earth and Planetary Science*, 262, pp. 109-124.

Sanjuan B., Brach M. (1997). – Etude hydrogéochimique du champ géothermique de Bouillante (Guadeloupe). Rapport BRGM/R 39880, 84 p.

Sanjuan B., Genter A., Correia H., Girard J.P., Roig J.-Y., Brach M. (2002) – Travaux scientifiques associés à la réalisation des trois puits d'exploration géothermique dans la plaine du Lamentin (Martinique). Rapport final BRGM/RP-51671-FR juin 2002. 253 p, 46 fig., 17 tabl., 10 ann.

Sanjuan B., Brach M., Foucher J.C. (2003) – Réévaluation du potentiel géothermique dans les régions de Morne Rouge – Montagne Pelée et du Diamant (Martinique) : Etude géochimique. Rapport BRGM/RP-52547-FR, 80 p., 17 fig., 9 tabl., 1 ann.

Sanjuan B., Genter A., Baltassat J.-M., Serra H., Roig J.-Y., Brach M. (2003b) – Synthèse des connaissances concernant le potentiel géothermique des régions de Morne Rouge – Montagne Pelée et de Diamant (Martinique) : premiers travaux du BRGM en 2001-2003. Rapport BRGM/RP-52283-FR, 140 p.

Selinus O. (2005) - *Essentials of Medical Geology*. Academic Press, London, 812 p.

Sonney R., Blum A., Chery L. (2005). – Identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines du bassin Rhône – Méditerranée et Corse. Rapport de phase 1. Recueil des données et des informations. Rapport BRGM RP-54031-FR, 135 p.

Symonds R.B., Gerlach T.M., Reed M.H. (2001) – Magmatic gas scrubbing: implications for volcano monitoring. *Journal Volcanology and Geothermal Research*, 108, pp. 303-341.

Thomas P. (2003). – *Metal Analysis in Chemical Analysis of Contaminated Land*. Edited by K.C.Thompson and C.P. Nathanail. Blackwell CRC Press.

Tonani F. (1971). – La géochimie parmi les méthodes de prospection de l'énergie géothermique. *Ann. Mines Fr.* Mai 1971, 41.

Traineau H., Westercamp D., Benderitter Y. (1989) – case Study of a volcanic geothermal system, Mount Pelée, Martinique. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 38, pp. 49-66.

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. Rapport BRGM/RP-55098-FR, 55 p., 6 ill., 4 ann.

Vittecoq B., Lachassagne P., Lanini S., et al. (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.

Wedepohl, K. H., (1970) - Handbook of Geochemistry, Vol. II/3: Berlin, Germany, Springer-Verlag.

Wedepohl, K. H., (1974) - Handbook of Geochemistry, Vol. II/4: Berlin, Germany, Springer-Verlag.

Westercamp D., Andreieff P., Bouysse P. (1989) - Carte géologique au 1/50000 de la Martinique, notice explicative, 246 p.

Yeghicheyan D., Carignan J., Valladon M., et al. (2001). – A compilation of silicon and thirty one trace elements measured in the natural river water reference material SLRS-4 (NRC-CNRC). Geostandards Newsletter, 25, pp. 465-474.

Annexe 1 :

Liste des références correspondant aux données brutes bancarisées

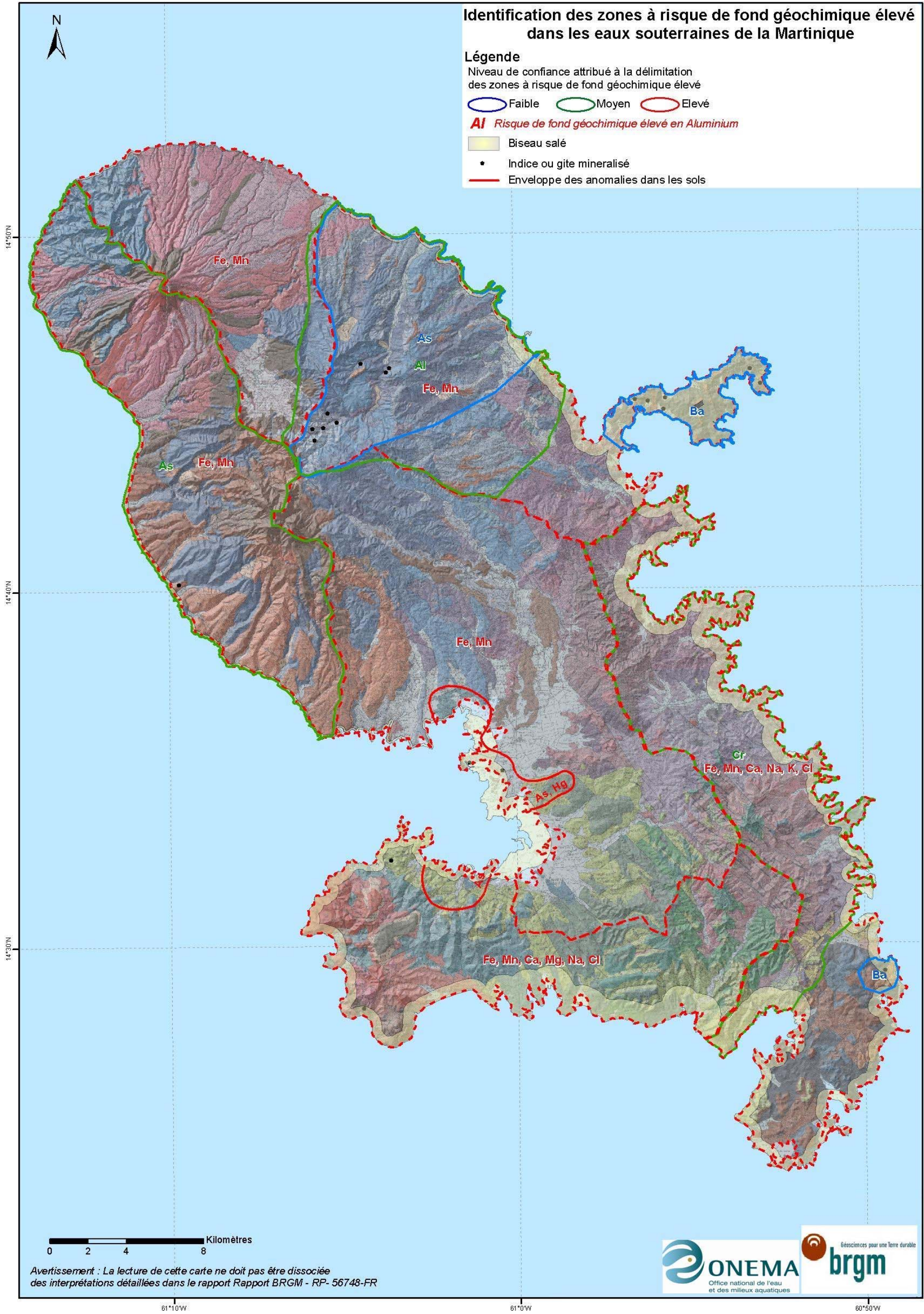
Fiquet M., Lallier S., Riou L., Sanjuan B. (1997) - Caractérisation des excès d'aluminium dans les eaux superficielles de la Martinique. BRGM/RR-39359-FR, 31 p., 10 fig., 6 tab, 5 ann.
Lacas, J.G. (2008) - Réalisation du suivi des sites de référence pour les eaux douces de type cours d'eau de Martinique, Synthèse finale 2008, Rapport Diren, Martinique 145 p.
Lachassagne P. (1992) – Société martiniquaise des eaux – recherche d'eau souterraine dans le secteur du François, Martinique. BRGM/RP-34272-FR, 34 p., 4 fig., 1 tab, 2 ann.
Rad S.D, Allègre C. J., Louvat P. (2007) - Hidden erosion on volcanic islands. Earth and Planetary Science letters, 262, 109-124.
Sanjuan B., Genter A., Correia H., Girard J.P., Roig J.-Y., Brach M. (2002) – Travaux scientifiques associés à la réalisation des trois puits d'exploration géothermique dans la plaine du Lamentin (Martinique). Rapport final BRGM/RP-51671-FR juin 2002. 253 p, 46 fig., 17 tabl., 10 ann.
Sanjuan B., Brach M., Foucher J.C. (2003) – Réévaluation du potentiel géothermique dans les régions de Morne Rouge – Montagne Pelée et du Diamant (Martinique) : étude géochimique. BRGM/RP-52547-FR, 80 p., 17 fig., 9 tabl., 1 ann.

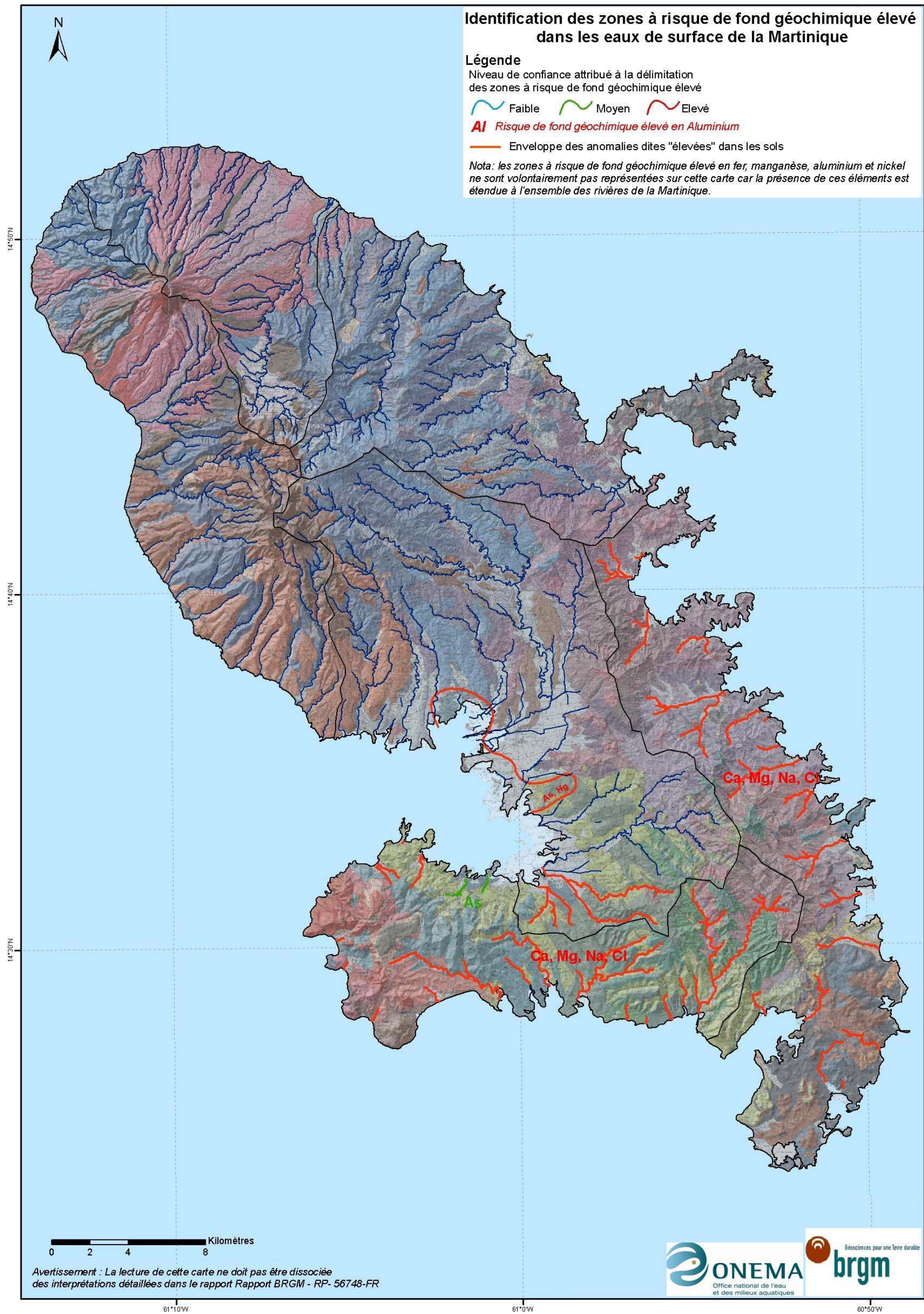
Annexe 2 :

Atlas de cartes « milieu/eaux souterraines et eaux de surface » (cf DVD associé au rapport)

Annexe 3 :

Délimitation des zones à risque de fond géochimique élevé





Annexe 4 :

Coefficients de variation (CV) de reproductibilité de la profession "laboratoires accrédités analystes de l'eau", extraits des essais AGLAE

ELEMENTS	NIVEAUX DE CONCENTRATIONS (µg/L)	CV _R *de la profession (%)
Al	20	40
	100	15
	400	14
Cd	2.5	20
	5	12
	10	10
	20	10
Cr	10	15
	20	13
	50	10
Fe	100	12
	200	10
	400	7
Mn	40	12
	100	9
	400	8
Ni	10	20
	20	15
	50	10
Pb	10	10
	20	12
	50	13
Zn	100	7
	200	6.5
	400	6.4
As	5	20
	10	15
	20	14
Hg	1	17
	2	13
	10	12
Se	10	20
	20	20
	40	20
Ba	70	13
	100	11
	150	10
B	100	20
	200	10
	400	5
Cu	50	7
	100	9
	150	10
Ag	5	30
	10	25
	20	20
Sb	15	17
	20	15
	40	12
F	100	20
	200	15
	500	12

Calculs à partir de la norme NF ISO 5725

*CV_R : Coefficient de Variation de reproductibilité

$CV_R = 100 * 100 * sR / M$

- la moyenne globale M pour l'ensemble des laboratoires ayant participé à l'analyse
- l'écart-type de reproductibilité sR



**Centre scientifique et technique
Service EAU**

3, avenue Claude-Guillemin
BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34