

Étude du transfert de la chlordécone vers les eaux souterraines en Martinique

Rapport final

BRGM/RP-61767-FR

Janvier 2013

Étude réalisée dans le cadre des opérations
de service public du BRGM PSP10MAR19

L. Arnaud, N. Baran, L. Gourcy

Vérificateur :

Original signé par : J.-B. CHARLIER
Le 10/01/2013

Approbateur :

Original signé par : J.C. AUDRU
Le 15/01/2013

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



Mots clés : Altitude de recharge, Aquifères volcaniques, Chlordécone, Datation des eaux, Isotopes stables de l'eau, Matières en suspension, Relation nappe-rivière, Transport dissous, Transport particulaire, Martinique, DOM.

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

L. Arnaud, N. Baran, L. Gourcy (2013) - Étude du transfert de la chlordécone vers les eaux souterraines en Martinique. Rapport BRGM/RP-61767-FR, 73p, 49 ill.

© BRGM, 2013, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

En Martinique, le réseau de surveillance de la qualité des eaux souterraines, mis en place en 2004 au titre de la Directive Cadre sur l'Eau, met en évidence une importante contamination à la chlordécone, en particulier dans le nord et le nord Atlantique. Cette contamination est caractérisée par une forte variabilité temporelle, difficile à expliquer.

Face à ce constat, l'ODE et la DEAL ont confié au BRGM une étude visant à identifier les modes de transport de la chlordécone vers les eaux souterraines (sous forme dissoute et/ou adsorbée aux matières en suspension ou aux colloïdes) et à déterminer ses principales voies de transfert à partir de l'étude de l'hydrosystème de Basse Pointe – Rivière Falaise (recharge *via* la zone non saturée, échanges nappe-rivière, etc).

Concernant les modes de transport, différents axes ont été abordés. Les principaux enseignements sont les suivants :

- ✓ les expérimentations menées en laboratoire n'ont pas permis de mettre au point un système de filtration adapté. La filtration frontale avec un filtre en fibre de verre paraît comme le système le plus prometteur. En revanche, la limite de ce système réside dans le fait que la taille de coupure la plus petite pour les filtres en fibre de verre est de 0.7 μm (non compatible avec un travail sur les MES et encore moins sur les colloïdes pour les eaux souterraines). Une utilisation serait sans doute possible pour des eaux de surface en période de crue dans lesquelles des MES de tailles importantes seraient observées ;
- ✓ la quantification des matières en suspension (MES) sur une durée de 2 ans révèle de faibles quantités de MES dans les eaux souterraines. Compte-tenu de celles-ci et des évolutions de concentration en chlordécone, le transfert sous forme particulaire n'apparaît pas comme un mode de transfert important. En revanche, il n'est pas possible de se prononcer sur un éventuel transfert colloïdal et sur l'importance du transfert sous forme dissoute. Pour aller plus loin, une séparation des MES par ultra-centrifugation serait envisageable ;
- ✓ sur les forages forages Chalvet et Chez Lélène, si les teneurs en chlordécone ont effectivement évolué au cours du temps, très peu d'échantillons ont montré la présence de MES. Une relation simple teneurs en chlordécone/quantités de MES n'a donc pu être trouvée pour ces deux points.

Pour ce qui concerne le fonctionnement hydrogéologique du bassin versant de la rivière Falaise et sa contamination à la chlordécone, en complément d'un suivi géochimique classique des eaux superficielles et souterraines (fréquence mensuelle à hebdomadaire), les isotopes stables de la molécule de l'eau ont été utilisés. Il s'agit du premier suivi de ce type en Martinique. Les principaux résultats issus de ce travail sont :

- ✓ les eaux souterraines prélevées sur les forages Chalvet et Chez Lélène sont principalement rechargées à des altitudes inférieures à 300 m NGM et présentent des temps de résidence moyens compris entre 5 et 8 ans. La recharge se fait ainsi principalement par infiltration des eaux météoriques sur

des zones historiquement cultivées en banane. Cela est donc parfaitement cohérent avec les fortes concentrations en chlordécone mesurées à Chalvet et Chez Lélène. En revanche, il convient de noter que le bassin d'alimentation des forages remonte jusque sur les flancs de la montagne Pelée ;

- ✓ la dynamique de transfert de la chlordécone vers les eaux souterraines semble proche pour les différents points du réseau de surveillance quel que soit leur contexte géologique, avec en général, une augmentation des concentrations en période de recharge des aquifères et une baisse en période de vidange. En revanche, l'intensité des variations de concentrations n'est pas directement liée à l'intensité des recharges inter-annuelles ;
- ✓ le pic de concentration, observé sur la période janvier 2009 à décembre 2010 et sur l'ensemble des points du réseau de surveillance (teneurs maximales observées), met en relief la nécessité de rechercher des facteurs existant à l'échelle de la Martinique, à savoir une situation hydrogéologique de basses eaux suivie par un début d'hivernage 2009 exceptionnellement pluvieux. Ces conditions bien particulières auraient été favorables à la remobilisation du stock de chlordécone présent dans le sol et/ou la zone non saturée ;
- ✓ si les dynamiques sont proches à l'échelle de l'île, les concentrations en chlordécone sont très différentes allant de plusieurs dizaines de $\mu\text{g/L}$ à des valeurs proches de la limite de quantification ($0.03 \mu\text{g/L}$). La concentration « absolue » peut être impactée par différentes spécificités plus locales : contexte pédologique, contexte géologique, historique des pratiques, travail du sol, etc.
- ✓ enfin, les eaux souterraines contribuent à dégrader, de façon significative, la qualité de la rivière Falaise pour le paramètre chlordécone. Ce phénomène est particulièrement observé en saison sèche lorsqu'il n'y a pas ou peu de contribution des eaux de ruissellement au débit des rivières. Ce résultat ne peut être directement transposé à d'autres contextes géologiques martiniquais, en revanche, l'approche et les outils mis en œuvre pourraient y être déclinés et mériteraient d'être complétés par une approche pluri-disciplinaire (pédologie, géologie, agronomie, hydrologie, hydrogéologie).

Sommaire

Synthèse	3
Sommaire	5
1. Introduction	11
1.1. CADRE GÉNÉRAL DE L'ÉTUDE	11
1.2. QUESTIONS SUR LE MODE DE TRANSPORT	11
1.3. QUESTIONS RELATIVES AU TRANSFERT DANS LES AQUIFÈRES	12
1.4. OBJECTIFS DE L'ÉTUDE	12
2. Étude des modes de transport de la chlordécone	15
2.1. LES SYSTÈMES DE FILTRATION TESTÉS.....	15
2.1.1. Systèmes de filtration frontale	16
2.1.2. Système de filtration tangentielle.....	17
2.2. QUANTITÉS DE MATIÈRES EN SUSPENSION (MES)	18
2.2.1. Protocole de prélèvement des MES en forage	18
2.2.2. Résultats sur le réseau DCE	18
2.2.3. Impact de la durée du pompage	24
2.2.4. Suivi temporel des quantités de matières en suspension	30
3. Étude de l'hydrosystème Basse Pointe / Rivière Falaise	31
3.1. OBJECTIFS	31
3.2. SITE D'ÉTUDE	31
3.2.1. Contexte climatique	32
3.2.2. Contexte hydrogéologique.....	33
3.3. MÉTHODOLOGIE.....	37
3.3.1. Prélèvements.....	37
3.3.2. Oxygène-18 et deutérium, les isotopes stables de la molécule d'eau.....	38
3.4. RELATION NAPPE-RIVIÈRE FALAISE	41
3.4.1. Échange entre la rivière Falaise et les eaux souterraines	41
3.4.2. Incidence du pompage sur les conditions d'écoulement	45

3.5. RECHARGE DE L'AQUIFÈRE	49
3.5.1. Enseignements des campagnes spatiales de prélèvements	50
3.5.2. Élaboration d'une droite des pluies locales.....	51
3.5.3. Suivi temporel des eaux souterraines et de surface	53
3.5.4. Altitude moyenne de recharge	55
3.6. ÂGES MOYENS DES EAUX SOUTERRAINES	56
3.6.1. Présentation succincte de la méthode	56
3.6.2. Résultats	58
3.7. SUIVI DES CONCENTRATIONS EN CHLORDÉCONE	61
3.7.1. Suivi semestriel sur l'ensemble du réseau de surveillance	61
3.7.2. Suivi mensuel à Chalvet et Chez Lélène	64
3.7.3. Relation avec la piézométrie	66
3.7.4. Relation infiltration – chlordécone	68
3.7.5. Relation composition de l'eau – chlordécone.....	71
3.7.6. Contamination de la rivière Falaise	73
3.7.7. Suivi hebdomadaire	74
4. Conclusions / Interprétations.....	77
4.1. TRANSFERT DE LA CHLORDÉCONE SOUS FORME DISSOUE, PARTICULAIRE OU COLLOÏDALE	77
4.2. TRANSFERT DE LA CHLORDÉCONE VERS LES EAUX SOUTERRAINES..	78
4.3. TRANSFERT DE LA CHLORDÉCONE DES EAUX SOUTERRAINES VERS LES EAUX DE SURFACE.....	79
5. Bibliographie	81

Liste des illustrations

Illustration 1 : Carte récapitulative des pesticides et métabolites détectés sur le réseau de surveillance des eaux souterraines en saison sèche 2012.....	14
Illustration 2 : Quantités de MES déterminées en novembre 2010 pour des coupures de 0.45 et 0.1 µm (les étoiles correspondent aux 2 points d'eau alors suivis mensuellement)	19
Illustration 3 : Quantités de MES déterminées en avril 2011 pour une coupure de 0.45 µm (les étoiles correspondent aux 2 points d'eau alors suivis mensuellement)	20
Illustration 4 : Quantités de MES déterminées en novembre 2011 pour une coupure de 0.45 µm (les étoiles correspondent aux 2 points d'eau alors suivis mensuellement).	22

Illustration 5 : Quantités de MES déterminées en avril 2012 pour une coupure de 0.45 µm (les étoiles correspondent aux 2 points d'eau alors suivis mensuellement).....	23
Illustration 6 : Quantités de MES déterminées pour les 4 campagnes pour une coupure de 0.45 µm (les étoiles correspondent aux points d'eau suivis mensuellement)	23
Illustration 7 : Forage Marigot – Anse Charpentier (février 2011).....	24
Illustration 8 : Forage Rivière Salée – Nouvelle Cité (février 2011).....	25
Illustration 9 : Évolution des MES en fonction de la durée de pompage pour le forage de Chalvet	26
Illustration 10 : Évolution des paramètres in situ en fonction de la durée de pompage pour le forage de Chalvet.....	26
Illustration 11 : Évolution de la teneur en chlordécone (en rouge) et son métabolite chlordécone 5b hydro (en bleu) en fonction de la durée du pompage pour le forage de Chalvet	27
Illustration 12 : Évolution des quantités de MES au niveau du forage Chez Lélène après différentes durées de pompage	28
Illustration 13 : Évolution des paramètres in situ en fonction de la durée de pompage pour le forage Chez Lélène.....	28
Illustration 14 : Évolution de la teneur en chlordécone et son métabolite chlordécone 5b hydro en fonction de la durée du pompage au forage Chez Lélène.....	29
Illustration 15 : Localisation du site d'étude (forages en bleu, pluviomètres en jaune)	32
Illustration 16 : Précipitations quotidiennes du 01/12/11 au 31/08/2012 sur les stations climatiques de l'Aïlaron (amont) et de Potiche (aval) et prélèvements en eau.....	33
Illustration 17 : Coupes géologiques et techniques des forages de Chalvet (à gauche) et Chez Lélène (à droite).....	35
Illustration 18 : Carte géologique au 1/50 000 de la zone d'étude (Westercamp et al., 1990)	36
Illustration 19 : Chronique piézométrique à Chalvet et Chez Lélène (trait rouge = début de la campagne de prélèvement)	36
Illustration 20 : Récapitulatif des prélèvements réalisés dans le cadre du suivi temporel (en gris : échantillon cassé pendant le transport)	38
Illustration 21 : Illustration des atomes d'oxygène-16 et oxygène-18.....	39
Illustration 22 : Processus d'évaporation et de condensation dans le cycle de l'eau.....	40
Illustration 23 : Mesures de la conductivité électrique sur la rivière Falaise et ses affluents (mesures du 19/12/11 en jaune, du 20/02/12 en bleu, du 15/06/12 en rouge).....	42
Illustration 24 : Ca/Na vs Mg/Na des eaux prélevées sur le secteur d'étude	44
Illustration 25 : Chronique piézométrique Chez Lélène au pas de temps horaire (du 20 au 28 mai 2012) et pluviométrie.....	45
Illustration 26 : Diagramme de Piper à différents temps de pompage pour Chalvet et Chez Lélène	46
Illustration 27 : Évolution de la teneur en δ ¹⁸ O en fonction de la durée du pompage aux forages Chalvet et Chez Lélène.....	46

Illustration 28 : $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ à différents temps de pompage pour Chalvet et Chez Lélène	47
Illustration 29 : Localisation des points de prélèvements (forages en rouge, sources en bleu et rivières/ravines en vert) et délimitation des bassins versants associés aux points de prélèvement en surface	49
Illustration 30 : Évolution de l'excès en deutérium avec l'altitude pour les eaux de surface et des forages collectées en décembre 2011	50
Illustration 31 : $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ pour les eaux prélevées de décembre 2011 à août 2012.....	53
Illustration 32 : $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ de décembre 2011 à août 2012 aux forages et eau de la rivière falaise au niveau de Chez Lélène (dates de prélèvement indiquées).....	54
Illustration 33 : Évolution temporelle de d-excess de décembre 2011 à août 2012 aux forages et dans la rivière falaise au niveau de Chez Lélène	55
Illustration 34 : Délimitation approximative des bassins d'alimentation des forages Chez Lélène et Chalvet (les zones hachurées correspondent aux principales zones de recharge)	56
Illustration 35 : Méthodologie de datation des eaux par les CFCs (Gourcy, 2011).....	58
Illustration 36 : Évolution saisonnière des teneurs en CFC-12 et CFC-113 au forage de Chez Lélène.....	59
Illustration 37 : Évolution saisonnière des teneurs en CFC-12 et CFC-113 au forage de Chalvet.....	60
Illustration 38 : Pressions en chlordécone à l'amont des forages Chalvet et Chez Lélène (Desprats, 2012).....	61
Illustration 39 : Évolution des teneurs en chlordécone : campagnes semestrielles de saison sèche (SS) et saison des pluies (SP) (regroupement par niveau de contamination)	63
Illustration 40 : Concentrations en chlordécone dans les eaux souterraines à Chalvet et Chez Lélène depuis 2004 (fréquences de mesures variables)	65
Illustration 41 : Concentrations en chlordécone dans les eaux souterraines à Chalvet et Chez Lélène entre avril 2008 et octobre 2012 (échelles différentes).....	65
Illustration 42 : Description statistique des concentrations en chlordécone mesurées à Chalvet et Chez Lélène (les valeurs inférieures à la limite de quantification ont été fixées à LQ/2)	66
Illustration 43 : Evolutions des concentrations en chlordécone et niveau piézométrique à Chalvet, Chez Lélène et Trinité Morne Figue (source).....	67
Illustration 44 : Lame d'eau infiltrée mensuellement (mm/mois), piézométrie (n NGM) et concentrations en chlordécone ($\mu\text{g/L}$) au niveau du forage de Chalvet.....	68
Illustration 45 : Lame d'eau infiltrée mensuellement (mm/mois), piézométrie (n NGM) et concentrations en chlordécone ($\mu\text{g/L}$) au niveau du forage de chez Lélène	69
Illustration 46 : Périodes de retour des lames d'eau infiltrées, lames d'eau infiltrées, teneurs en chlordécone et évolution du niveau piézométrique à Chalvet.....	70
Illustration 47 : Teneurs en chlordécone vs. nitrate à Chalvet durant le suivi mensuel (n = 42 ; mois et année indiqués à chaque point).....	71

Illustration 48 : Teneurs en chlordécone vs. nitrate chez Lélène durant le suivi mensuel (n = 22 ; mois et année indiqués à chaque point).....	72
Illustration 49 : Teneurs en chlordécone vs. nitrate à rivière Falaise durant le suivi mensuel (n = 15 ; mois et année indiqués à chaque point).....	72
Illustration 50 : Évolution des concentrations en chlordécone au forage de Chez Lélène et dans la rivière Falaise entre décembre 2011 et août 2012.....	74
Illustration 51 : Évolution des teneurs en chlordécone dans la rivière Falaise et au forage de chez Lélène, niveau piézométrique et pluie à Potiche de janvier à août 2012	75
Illustration 52 : Modèle conceptuel du secteur Basse Pointe – Chez Lélène (source : Quevauvillier, 2008)	80

1. Introduction

1.1. CADRE GÉNÉRAL DE L'ÉTUDE

Les Antilles sont marquées par une pollution agricole historique à la chlordécone (CLD), qui est un organochloré très rémanent. Alors que la molécule n'est plus utilisée depuis près de 20 ans, elle est à l'origine de pollutions chroniques sans précédent des sols et des eaux de surface et souterraines.

Le devenir des produits phytosanitaires vers les eaux souterraines est gouverné par différents processus tels que le transfert dans les sols et les nappes (sorption, transfert advectif) et les phénomènes de dégradation qui sont susceptibles de diminuer la quantité de substances potentiellement lessivables vers les eaux souterraines. Ces processus sont liés à la fois aux propriétés de la molécule, mais aussi à celle du milieu récepteur (Calvet et al., 2005). Dans le cas d'une molécule persistante comme la chlordécone, son devenir vers les eaux souterraines est alors fortement contrôlé par les processus de sorption dans les sols et les processus de transfert au sein des aquifères.

Les eaux souterraines représentent en Martinique une ressource qui devrait être de plus en plus sollicitée pour l'Alimentation en Eau Potable en tant que ressource de proximité. Elles peuvent servir de ressources de sécurité complémentaires aux eaux superficielles très majoritairement utilisées. Cette ressource souterraine est, en effet, moins fragile aux aléas climatiques susceptibles de les affecter (déficits en carêmes, excès de turbidité lors de fortes pluies).

Bien que moins vulnérables que les eaux superficielles aux pratiques agricoles (épandages aériens, contamination par ruissellement, etc.), le risque de pollution diffuse par infiltration existe également pour les eaux souterraines, notamment dans le nord et le nord-atlantique, où la sole bananière est principalement localisée. Il est alors important de mieux connaître les mécanismes de contamination des eaux souterraines par les pesticides, et notamment la CLD.

1.2. QUESTIONS SUR LE MODE DE TRANSPORT

En ce qui concerne la sorption de la CLD, peu de données sont disponibles dans la littérature. Mais elles convergent toutes dans le même sens : la CLD est *a priori* fortement adsorbée sur les sols. Cependant, cela varie fortement selon les types de sols avec une rétention qui augmente entre nitisol, ferrisols, et andosols. En conséquence, plus la persistance est faible et plus le niveau de contamination des eaux de lessivage - qui rechargent les aquifères - est élevé (Cabidoche et al., 2009).

À titre d'information, la base de données Footprint (<http://www.eu-footprint.org/ppdb.html>) mentionne un K_{oc} (coefficient de sorption) de 2500 mL/g pour la chlordécone, ce qui est une valeur assez élevée comparativement par exemple à l'atrazine (100 mL/g en moyenne), molécule très fréquemment rencontrée dans les aquifères métropolitains. Cabidoche et al. (2006) s'appuyant sur d'autres données

(Risk Assessment Information System – <http://rais.ornl.gov/cgi-bin/tox>) annoncent une valeur encore plus importante de 17 500 mL/g (Kenaga, 1980). Ces fortes valeurs montrent une forte adsorption qui pourrait se traduire par un effet retard important dans le transfert vers les eaux souterraines. Les études en cours d'achèvement comme le projet CHLORDEXCO (projet ANR coordonné par le CIRAD) et la cartographie des risques de transfert des pesticides vers les eaux souterraines (projet BRGM-ODE Martinique) permettront de compléter le jeu de données sur le comportement de la chlordécone dans les sols.

Cependant, la contamination des eaux souterraines par la chlordécone n'est aujourd'hui étudiée que sur la forme dissoute, alors que les sols antillais présentent une détachabilité particulaire élevée qui pourrait être à l'origine d'une contamination des eaux sous forme colloïdale et/ou particulaire qui n'a encore jamais été caractérisée.

Pour d'autres substances phytosanitaires et dans différents contextes géologiques, le transport des produits phytosanitaires associés aux colloïdes a été démontré (Sprague et al., 2000 pour l'atrazine dans des sols ; Gooddy et al., 2007 dans un milieu crayeux fracturé). Dans la mesure où de nombreux aquifères de Martinique ont une porosité de fracture (laves) ou une macroporosité d'interstice (nuées ardentes, ponces), un transport des colloïdes véhiculant potentiellement les phytosanitaires dont la chlordécone jusqu'aux eaux souterraines pourrait donc exister dans certains cas et expliquer la présence de cette substance dans les eaux souterraines.

1.3. QUESTIONS RELATIVES AU TRANSFERT DANS LES AQUIFÈRES

Un réseau de surveillance de la qualité des eaux souterraines a été mis en place en 2004. Il repose sur la surveillance semestrielle de 20 points de mesure (17 forages et 3 sources). Les résultats obtenus illustrent une forte variabilité temporelle de la contamination qui reste toutefois difficile à décrire, les teneurs pouvant fluctuer de plus d'un facteur 3 d'une date à une autre, générant parfois des concentrations de plusieurs µg/L en produits phytosanitaires (Illustration 1). Aucune tendance ne peut alors en être déduite.

Par ailleurs, dans plusieurs bassins de l'île, il est avéré que les eaux souterraines contribuent à l'essentiel des débits de base des cours d'eau (Vittecoq et al., 2007). Ces échanges nappe-rivière n'ont cependant jamais été étudiés par des expérimentations de terrain en Martinique, et de nombreuses inconnues demeurent quant à l'influence des eaux souterraines sur la qualité des rivières (et inversement). Ceci est dû à la complexité des formations volcaniques qui constituent les principaux aquifères martiniquais.

1.4. OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

Sur la base de ce constat, il apparaissait ainsi nécessaire de mieux comprendre les mécanismes de transport de la chlordécone vers les eaux souterraines. C'est dans cette optique que l'ODE et la DEAL de la Martinique ont confié au BRGM une étude visant à identifier les modes de transport de la CLD - autre que la forme dissoute - et

les voies de transfert en milieu volcanique sur un site pilote fortement contaminé dans le bassin de la rivière Falaise.

Le constat de la forte variabilité temporelle des concentrations en pesticides dans les aquifères a conduit, en décembre 2008 à la mise en œuvre d'un suivi mensuel sur deux forages. En plus du dosage des produits phytosanitaires, des éléments majeurs et des mesures des paramètres in situ, une datation à l'aide des gaz CFC et SF₆ est entreprise ; l'objectif était de détecter d'éventuels apports d'eau récente qui pourraient expliquer les changements de teneurs d'une mesure à une autre.

Dans le cadre de la présente étude, ce suivi hydrochimique mensuel des deux forages a été complété par un suivi de la rivière Falaise et par un suivi isotopique ; l'objectif étant de caractériser le fonctionnement hydrogéologique pour mieux interpréter les variations temporelles et spatiales des teneurs en chlordécone dans les eaux de nappe.

Le rapport est organisé en deux volets :

- le premier volet vise à identifier les modalités de transfert de la chlordécone en cherchant à mettre en évidence un transfert sous forme dissoute et/ou adsorbée aux matières en suspension ou aux colloïdes ;
- le second volet s'attache à préciser les voies de transfert (échange nappe-rivière, altitudes de recharge, etc.) pour *in fine* comprendre la dynamique de contamination par la chlordécone de la rivière et des eaux souterraines.

Outre la connaissance générale des processus de transport, des objectifs méthodologiques opérationnels sont également poursuivis avec l'optimisation de la surveillance (conditions de prélèvement, d'analyse, fréquence d'analyses, etc...).

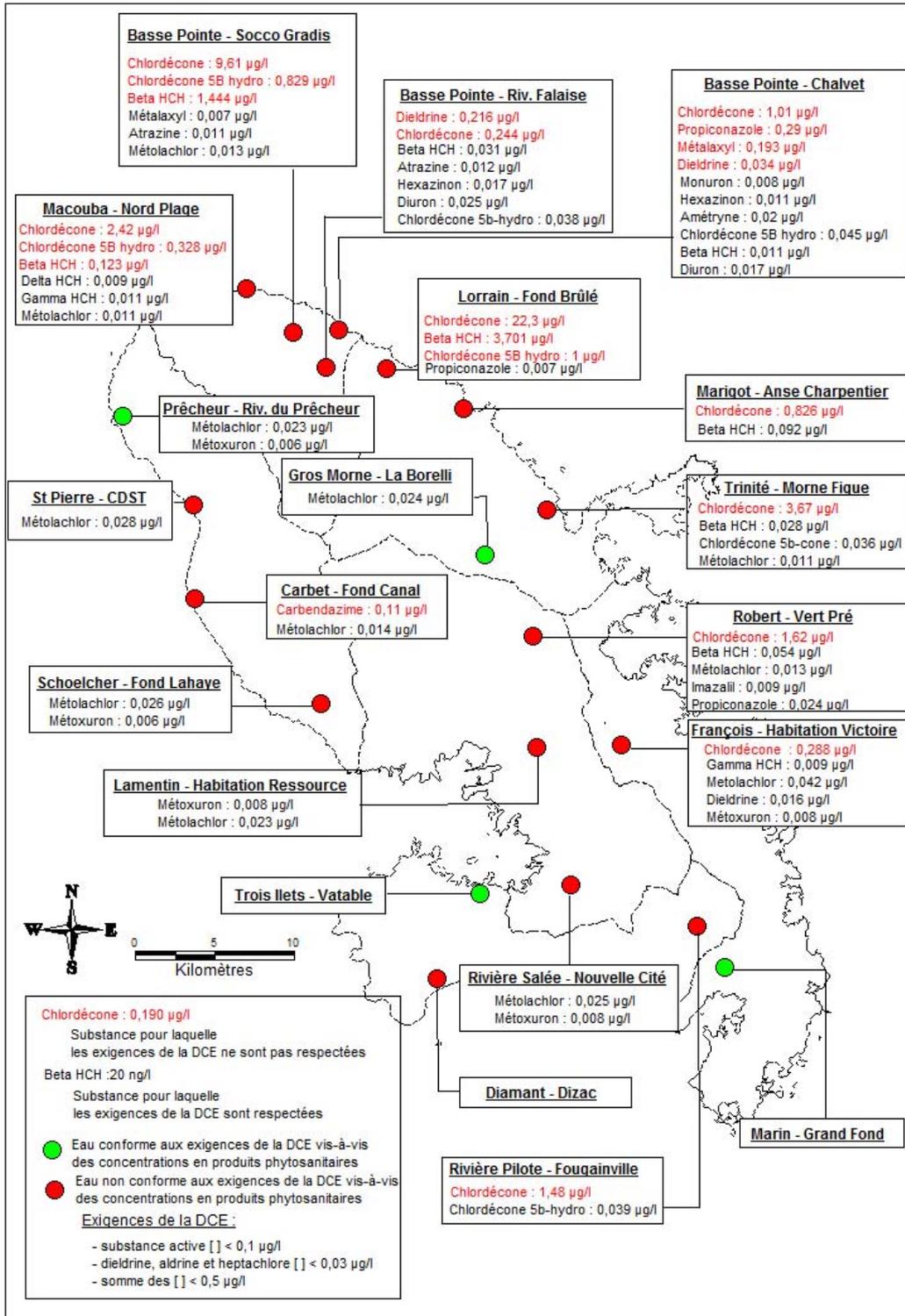


Illustration 1 : Carte récapitulative des pesticides et métabolites détectés sur le réseau de surveillance des eaux souterraines en saison sèche 2012

2. Étude des modes de transport de la chlordécone

L'objectif de ce chapitre est d'étudier les différentes formes dissoutes/colloïdales/particulaires qui participent à la contamination des eaux par la chlordécone (CLD).

Il est rappelé que la distinction entre matières en suspension et colloïdes s'effectue suivant un critère de taille de particules. Les matières en suspension ont une taille allant de $5 \cdot 10^{-2}$ à 10^{-6} m alors que les colloïdes sont définis comme les particules ayant un diamètre inférieur à 10^{-5} – 10^{-8} m soit inférieure à $10 \mu\text{m}$ (Stumm, 1977).

L'étude des modes de transport s'articule autour des étapes suivantes :

- le test et la validation des systèmes de filtration permettant de séparer les matières en suspension (MES) et colloïdes de l'échantillon d'eau brute. L'idée est ensuite d'effectuer des dosages sur l'eau brute et l'eau filtrée à différentes coupures de taille de particules, la comparaison des deux résultats permettant d'estimer la part adsorbée sur les particules ;
- l'identification de points d'eau d'intérêt localisés dans différents aquifères de Martinique à partir de premières mesures permettant de quantifier les MES et les colloïdes ;
- le suivi à plusieurs dates - sur les points d'eau sélectionnés - des concentrations en chlordécone associées à des mesures de quantités de MES et de colloïdes ainsi que d'autres paramètres physico-chimiques.

La mise en œuvre de la dernière étape est directement conditionnée par le succès de la première. En effet, seul un protocole validé en laboratoire pour les systèmes de filtration pourra être mis en œuvre sur des échantillons naturels.

2.1. LES SYSTÈMES DE FILTRATION TESTÉS

Dans la littérature, des travaux ont été effectués de manière à caractériser le transport des produits phytosanitaires sous forme dissoute ou adsorbés aux MES et/ou aux colloïdes. Même si les auteurs ont dans un premier temps très probablement testé leur système de filtration ou d'ultrafiltration et vérifié la non adsorption des pesticides sur le système de filtration ou le filtre lui-même, il convient de noter que ces phases préliminaires ne sont généralement pas décrites.

Dans le cas présent, la mise à disposition de chlordécone marquée au carbone 14 a permis d'imaginer des tests fiables et précis (quantification précise des concentrations) pour vérifier la possibilité de filtrer des eaux sans risquer l'adsorption de la chlordécone

qui serait sous forme dissoute. Pour les différents tests, de l'eau MilliQ ultrapure a été utilisée. Un litre d'eau est filtré à 0.1 µm, puis le pH a été ajusté à environ 7 de façon à être proche des conditions des eaux rencontrées en Martinique. Ensuite, l'ajout de ¹⁴C-CLD a été effectué à raison d'environ 1500 dpm/mL.

Des tests très préliminaires (Amalric et Crouzet, 2005) ont montré qu'un système de filtration classique en inox avec tuyaux en plastique n'était pas adapté pour permettre la comparaison entre une eau brute et une eau filtrée, la chlordécone semblant être fixée non pas sur les particules qui ne passent pas le filtre mais sur le système de filtration lui-même. Trois grands types de système de filtration ont finalement été testés :

- un système en verre de filtration sous vide (matériel classique de laboratoire disponible auprès de nombreux fournisseurs) ;
- un système de filtration en inox sous pression ;
- un système de filtration tangentielle (cellule de filtration tangentielle Sartorius Ultrasar X ; réf : 85030-500-49).

La différence principale entre ces 3 modes de filtration réside dans le fait que lors de la filtration sous vide et sous pression, l'échantillon d'eau passe perpendiculairement (filtration frontale) et une seule fois au travers du filtre alors que la filtration tangentielle consiste à faire passer le fluide tangentiellement à la surface du filtre, limitant les risques de colmatage. La technique de filtration tangentielle est utilisable pour des coupures très petites (Dalton – ultrafiltration). Dans le cas de la filtration tangentielle, l'échantillon d'eau circule en boucle fermée et passe donc plusieurs fois au niveau du filtre.

Outre les 2 techniques de filtration (frontale et tangentielle), plusieurs matériaux de filtres ont été testés (filtres en fibre de verre, polysulfone, polypropylène GHP, polyethersulfone). Il a été décidé de travailler sur 1 litre d'échantillon puisque les analyses de pesticides nécessitent généralement un volume de cet ordre.

2.1.1. Systèmes de filtration frontale

Deux systèmes de filtration frontale ont été testés : la filtration sous vide avec un dispositif en verre et la filtration sous pression avec un support de filtre en acier inoxydable.

Filtration sous-vide

En ce qui concerne le système en verre, dans un premier temps, l'échantillon dopé à la ¹⁴C-CLD est passé dans le système de filtration sans qu'un filtre ne soit positionné. Il apparaît que, après la percolation d'un litre, toute la radioactivité ajoutée se trouve toujours en solution. Autrement dit, le système de filtration en lui-même ne conduit pas à une adsorption de la molécule sur les différents éléments du système.

Pour le système à disposition, le laboratoire disposait de filtres en polyethersulfone (PES – coupure à 0.45 μm). Des essais ont donc été conduits avec ce type de filtres. La radioactivité du percolat a été mesurée après la filtration de 250, 750 et 1 000 mL de solution dopée. Alors que la solution dopée a une radioactivité d'environ 1370 dpm/mL, le percolat avait une radioactivité de 69, 172 et 316 dpm/mL respectivement pour ces 3 volumes percolés. Il apparaît donc très clairement que plus de 70% de la radioactivité appliquée ne se retrouve pas dans le percolat. La mesure de la radioactivité présente sur le filtre montre que la radioactivité « perdue » est bien fixée sur le filtre PES. Ce type de matériau pour les filtres est donc à proscrire pour filtrer les échantillons d'eau dans l'optique de travailler sur la chlordécone alors que le système en verre lui-même ne semble pas problématique. En revanche, un inconvénient de ce type de système est qu'il ne permet pas de travailler avec des coupures de très petites tailles nécessaires pour séparer les colloïdes.

Filtration en inox sous pression

Un deuxième système de filtration a été utilisé. Il s'agit d'un matériel en inox (Système Millipore en inox, diamètre 90 mm) dans lequel le filtre est placé. La filtration se fait sous pression, la circulation de l'échantillon étant assurée par une pompe péristaltique. Différents essais ont été réalisés avec ou sans filtre, avec ou sans pré-filtre. Dans tous les cas, une forte proportion de la radioactivité appliquée ne se retrouve pas dans le filtrat signifiant une interaction avec le matériel lui-même et/ou les filtres et pré-filtres. Si les interactions avec les parties en inox sont peu probables, en revanche on peut imaginer des interactions avec les tuyaux utilisés pour véhiculer l'échantillon d'eau. Ce système ne peut donc pas être retenu.

2.1.2. Système de filtration tangentielle

Le système de filtration tangentielle (Sartorius Ultrasart X) a été testé avec des filtres Millipore Durapore de 0.45 et 0.1 μm , des ultrafiltres en Polysulfone (10 Kdaltons) et des filtres en fibre de verre (0.7 μm). Pour un litre percolé, avec les filtres en polysulfone et Durapore seulement environ 40 % de la radioactivité ajoutée dans l'eau se retrouve dans le filtrat. Pour le filtre en fibre de verre, dès les premiers mL percolés et jusqu'à 1 000 mL, plus de 93% de la radioactivité ajoutée se retrouve dans le filtrat. Les interactions entre le pesticide et l'ensemble du système de filtration sont donc relativement réduites comparativement aux autres conditions expérimentales. Si l'utilisation de ce matériel est envisageable, la limite majeure réside dans le fait que la taille minimale des pores des filtres en fibre de verre est de 0.7 μm , dimension non compatible avec le souhait de séparer MES et colloïdes.

En définitive, les différents systèmes testés n'ont pas permis de trouver une méthode permettant une filtration des eaux avec des filtres ayant des tailles de pores compatibles avec les objectifs d'éliminer les MES et/ou les colloïdes et d'envisager des mesures de concentration en chlordécone sur eau filtrée (à comparer avec les eaux brutes).

2.2. QUANTITÉS DE MATIÈRES EN SUSPENSION (MES)

Les quantités de MES sont déterminées suivant un protocole standardisé. Un volume d'eau connu est filtré (dans le cas présent 1.5 à 2 L). La quantité de MES est déterminée par pesée du filtre avant et après filtration. Les coupures utilisées sont suivant les cas 0.45 et/ou 0.1µm.

2.2.1. Protocole de prélèvement des MES en forage

La bonne pratique du prélèvement conditionne en très grande partie la fiabilité des analyses et donc l'interprétation qu'il sera possible d'en faire.

Le BRGM s'appuie principalement sur les recommandations techniques du guide AQUAREF relatif à l'échantillonnage en eau souterraine disponible sur le site www.aquaref.fr (Prescriptions techniques pour les opérations d'échantillonnage en eau souterraine dans le cadre des programmes de surveillance). Ce guide s'appuie notamment sur les exigences des documents normatifs suivants :

- la norme NF EN ISO 5667-3 "Qualité de l'eau – Echantillonnage - Partie 3 : Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau" (juin 2004) ;
- les guides FD T 90-523-3 « Qualité de l'Eau – Guide de prélèvement pour le suivi de qualité des eaux dans l'environnement – Prélèvement d'eau souterraine » (janvier 2009) et FD X31-615 « Qualité du sol – Méthode de détection et de caractérisation des pollutions – Prélèvements et échantillonnage des eaux souterraines dans un forage » (décembre 2000).

En particulier, avant de réaliser les prélèvements, il est nécessaire de vidanger les ouvrages afin d'assurer la représentativité de l'eau de la nappe dans l'eau prélevée. Une pompe électrique immergée de 2 pouces (Type Grundfos MP1), reliée à un convertisseur de fréquence et alimentée par un groupe électrogène 4 kvA est utilisée à cet effet (toujours à la même profondeur et avec le même débit de pompage pour un ouvrage donné). La durée de pompage sera adaptée à chacun des sites afin de vidanger au moins trois fois le volume d'eau présent dans le piézomètre, et jusqu'à stabilisation des paramètres physico-chimiques (conductivité, pH et température, suivis grâce à une sonde multi-paramètres). Un volume de 2 litres est prélevé directement à la pompe (sauf cas particulier à l'aide de préleveur en polyéthylène à usage unique).

Les analyses ont été réalisées selon la norme NF EN 872. Dans le cadre de l'étude, les limites de quantification obtenues varient de 0.2 à 0.5 mg/L selon le volume filtré.

2.2.2. Résultats sur le réseau DCE

En parallèle des tests portant sur les différents systèmes de filtration, des campagnes de mesures de quantités de matières en suspension (MES) ont été réalisées. En effet, au démarrage de cette étude, il n'existe pas d'informations sur cette donnée. Profitant des prélèvements et des analyses en produits phytosanitaires effectués dans le cadre

de la surveillance DCE, les quantités de MES ont été déterminées sur les 20 points d'eau répartis sur l'île (17 forages et 3 sources).

Les mesures ont été effectuées lors de la campagne de novembre 2010, d'avril 2011, novembre 2011 et avril 2012. À ces données s'ajoutent les informations collectées lors d'expérimentations complémentaires (impact du temps de pompage) menées en février et décembre 2011.

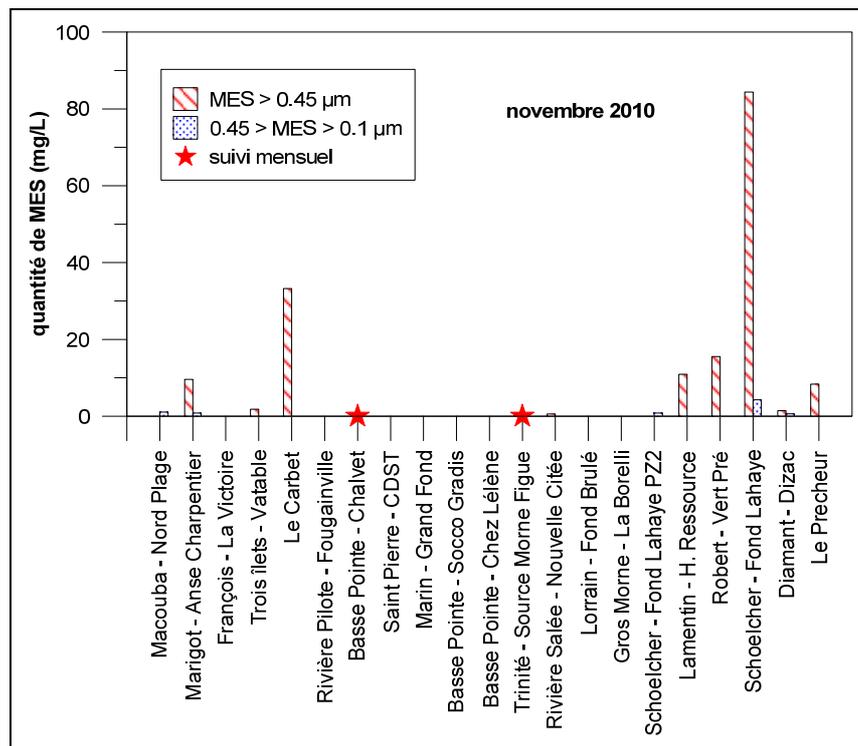


Illustration 2 : Quantités de MES déterminées en novembre 2010 pour des coupures de 0.45 et 0.1 µm (les étoiles correspondent aux 2 points d'eau alors suivis mensuellement)

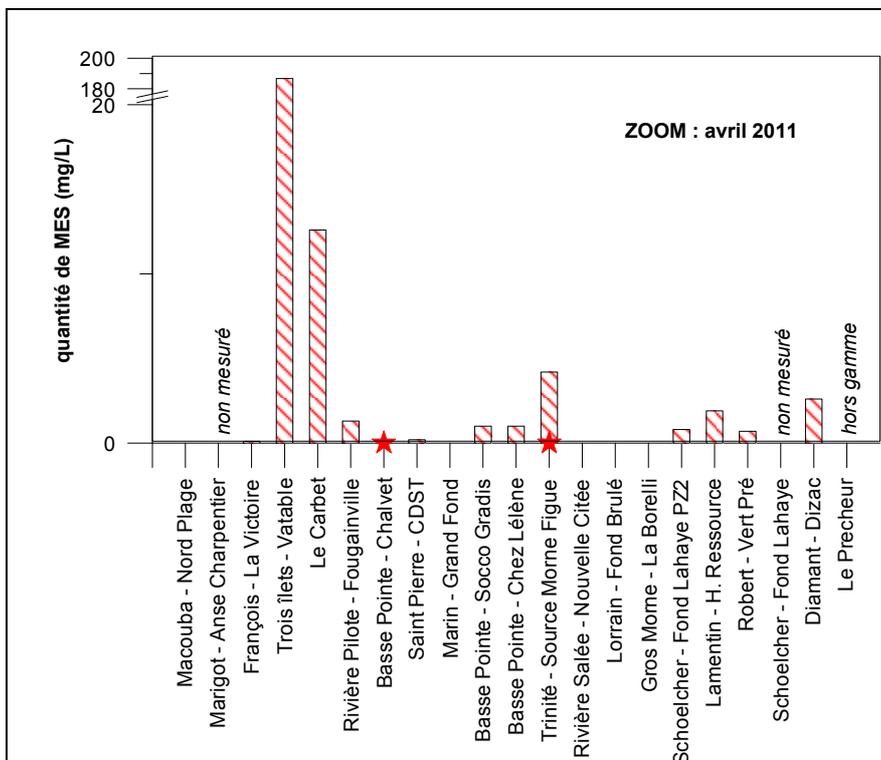
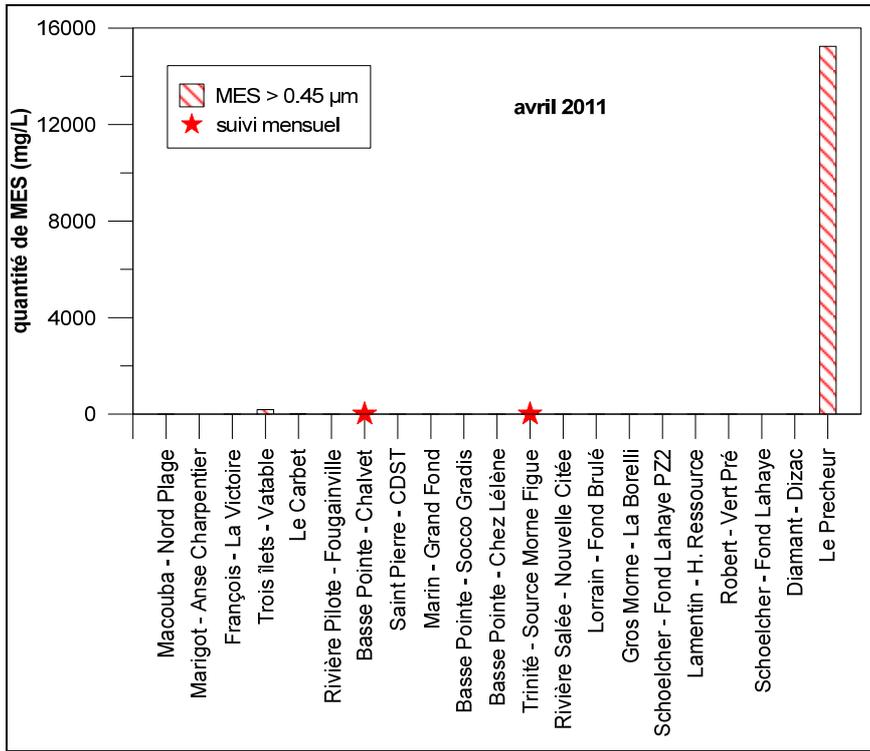


Illustration 3 : Quantités de MES déterminées en avril 2011 pour une coupure de 0.45 µm (les étoiles correspondent aux 2 points d'eau alors suivis mensuellement)

Compte-tenu du nombre restreint de points d'eau qui font l'objet d'une mesure (les 20 points du réseau DCE) et de la diversité des contextes pédologiques et hydrogéologiques dans lesquels ils se trouvent, il n'est pas possible d'établir une relation simple et évidente ou une discrimination claire entre transport dissous/particulaire/colloïdal de la chlordécone.

Sur 10 points, les quantités de MES ont toujours été inférieures à la limite de quantification, quelle que soit la campagne de mesures.

Ces mesures permettent en revanche de montrer que localement et temporairement des matières en suspension sont collectées lors des prélèvements d'eau souterraine.

Les variations sont importantes spatialement et temporellement (Illustration 6). Les forages du Prêcheur et Vatable ont présentés les quantités de MES (> 0.45 µm) les plus importantes. Pour un point d'eau donné, les plus fortes teneurs n'ont pas toujours été enregistrées à la même date (Vatable et Vert-Pré, en avril 2012 vs. avril 2011 pour le Prêcheur, par exemple).

Il est cependant difficile d'exploiter les résultats liés aux quantifications les plus importantes car, les MES peuvent avoir, en grande partie, pour origine des sédiments décantés en fond de forage qui n'ont pas été évacués lors du pompage avant prélèvement.

- en raison de contraintes techniques (dénnoiement lors du pompage, diamètre du tubage,...), les prélèvements sur Rivière du Prêcheur, Trois Ilets – Vatable, Carbet – Fond Canal et Robert – Vert-Pré sont effectués au tube préleveur. Le renouvellement des eaux n'est donc pas satisfaisant. Par ailleurs, le forage de Rivière du Prêcheur est quasiment sec et présente d'importants dépôts en fond d'ouvrage ;
- le tubage de Schoelcher – Fond Lahaye est en très mauvais état (le forage a été retiré du réseau de surveillance depuis).

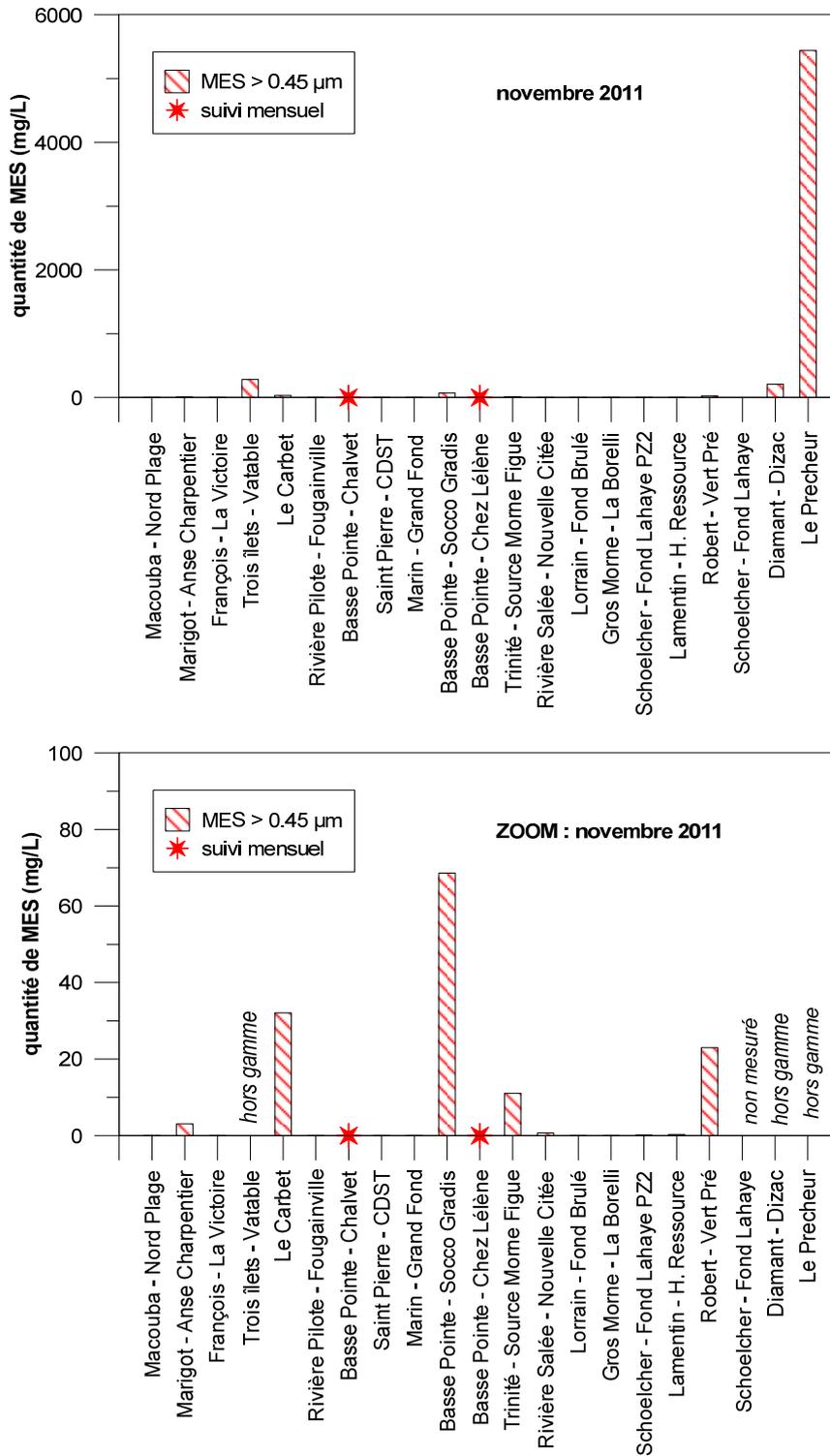


Illustration 4 : Quantités de MES déterminées en novembre 2011 pour une coupure de 0.45 µm (les étoiles correspondent aux 2 points d'eau alors suivis mensuellement).

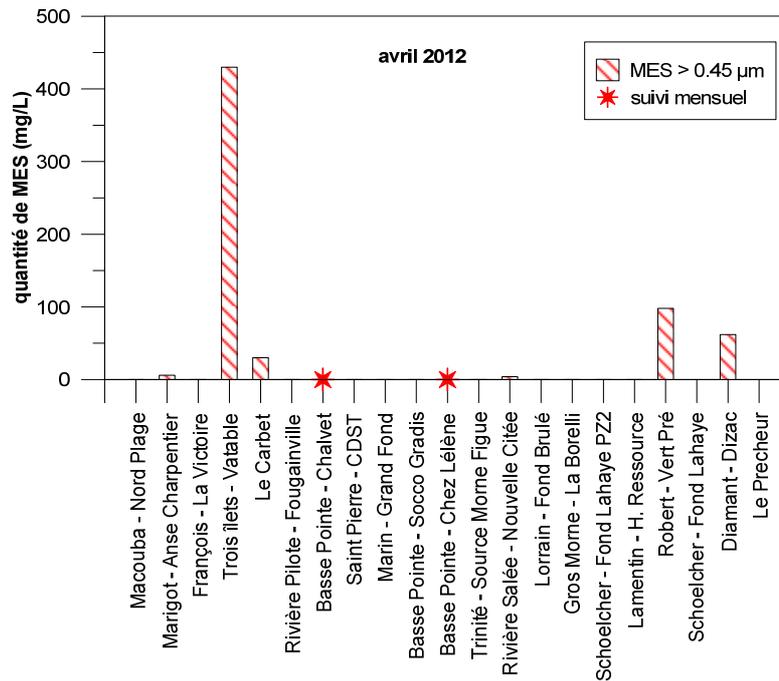


Illustration 5 : Quantités de MES déterminées en avril 2012 pour une coupure de 0.45 µm (les étoiles correspondent aux 2 points d'eau alors suivis mensuellement).

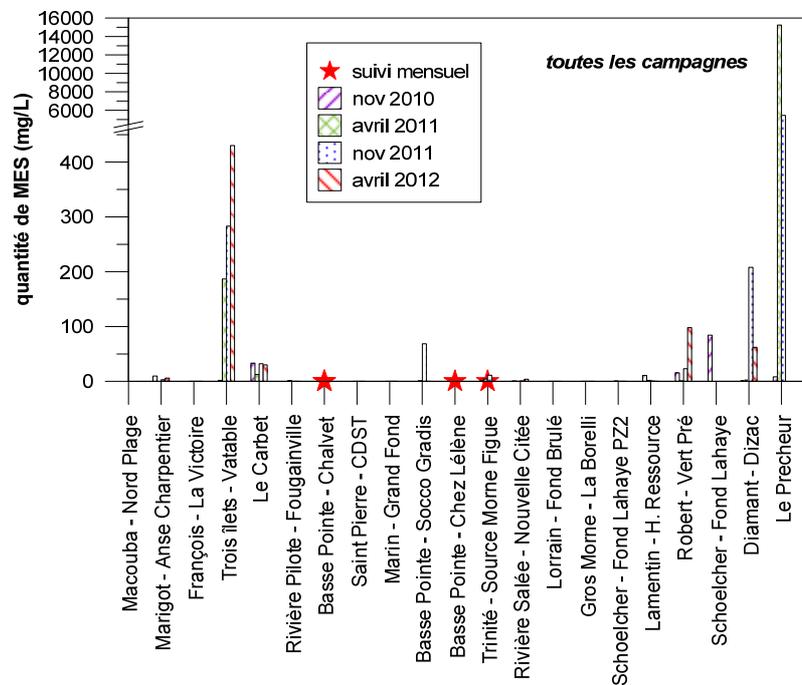


Illustration 6 : Quantités de MES déterminées pour les 4 campagnes pour une coupure de 0.45 µm (les étoiles correspondent aux points d'eau suivis mensuellement)

2.2.3. Impact de la durée du pompage

Campagne de février 2011

Lors de la mission de février 2011, trois points d'eau du réseau DCE ont fait l'objet de prélèvements après une durée de pompage (tpomp) variable.

Le forage 1169ZZ0006 (Forage Marigot - Anse Charpentier), a ainsi été échantillonné pendant le pompage à tpomp = 5, 30, 40, et 60 min. Les quantités de MES > 0.45 µm mesurées sont respectivement de 38.6, 8.2, 5.6 et 8.5 mg/L, montrant une forte diminution dans les premières minutes de pompage puis une relative stabilisation autour de 8 mg/l. Au cours du pompage, les quantités de MES mobilisées sont donc variables. Il convient de noter qu'à tpomp = 40 minutes, la conductivité a brutalement chuté passant de 430 à 385 µS/cm pour remonter ensuite. Au démarrage du pompage, la conductivité a pourtant peu fluctué mais visiblement, les personnes sur place ont constaté au cours de la première demi-heure de pompage une diminution des charges en MES. Ces variations de conductivité et de MES en cours de pompage peuvent être dues à la sollicitation d'eau issues d'écoulements préférentiels ou de niveaux compartimentés qui sont typiques en milieux hétérogènes comme les formations volcaniques. Dans l'optique des suivis mensuel ou semestriel, il est donc tout à fait primordial d'essayer de conserver des conditions de prélèvements similaires au risque d'impacter l'observation.



Illustration 7 : Forage Marigot – Anse Charpentier (février 2011)

Le forage 1182ZZ0160 (Rivière salée – Nouvelle Cité) a également été pompé pendant 60 minutes avec des prélèvements à différentes durées. Après 5 et 30 minutes de pompages, la quantité de MES est passée de 6.3 à 2.8 mg/L signifiant l'impact du pompage sur l'eau collectée. Parallèlement, les paramètres de terrain ont fluctué

(conductivité stable mais teneur en oxygène diminuant fortement pour être nulle après 10 minutes de pompage).

De la même façon, le forage 1166ZZ0026 (Basse Pointe – Chalvet) a fait l'objet d'une mesure de MES 5 et 30 minutes après le début du pompage ; la quantité de MES est alors passée de 2.2 mg/L à des valeurs inférieures à la limite de quantification. Si pour ces 2 prélèvements les autres paramètres physico-chimiques n'ont pas fluctué, on constate toutefois une diminution des quantités de MES au cours du pompage.



Illustration 8 : Forage Rivière Salée – Nouvelle Cité (février 2011)

Ces trois exemples illustrent la variabilité des quantités de MES mobilisées au cours du pompage. Cette quantité décroît dans les premières minutes de pompage et semble se stabiliser quand la durée de pompage augmente. Des variations en cours de pompage due à l'hétérogénéité du milieu sollicité par le pompage peuvent se produire. Ceci montre que, pour un ouvrage en bon état, les premiers litres d'eau prélevés pendant les premières minutes de pompage permettent de vidanger le forage où se déposent les fines (décantation au fond du tube).

Campagne de décembre 2011

Le 12 décembre 2011, des prélèvements ont également été effectués à différents temps de pompage (5, 15, 30, 45, 60 et 120 minutes) au niveau des forages de Chalvet et Chez Lélène. En complément de la campagne de février 2011, ces échantillons ont été utilisés pour des mesures de MES, de majeurs, de chlrodécone et des isotopes stables de l'eau.

Pour le forage de Chalvet, l'illustration 9 montre qu'il n'y a plus de MES au-delà de 45 minutes de pompage.

En ce qui concerne les paramètres in situ (Illustration 10), la conductivité se stabilise autour de 507 $\mu\text{S}/\text{cm}$ après 20 min de pompage, et Eh augmente légèrement lors de la durée du pompage. Après 100 minutes de pompage, les variations sont peu importantes et probablement non significatives. L'examen des analyses des ions majeurs (non présentées ici) confirme que peu ou pas de variations des concentrations des différents éléments sont perceptibles au cours du pompage.

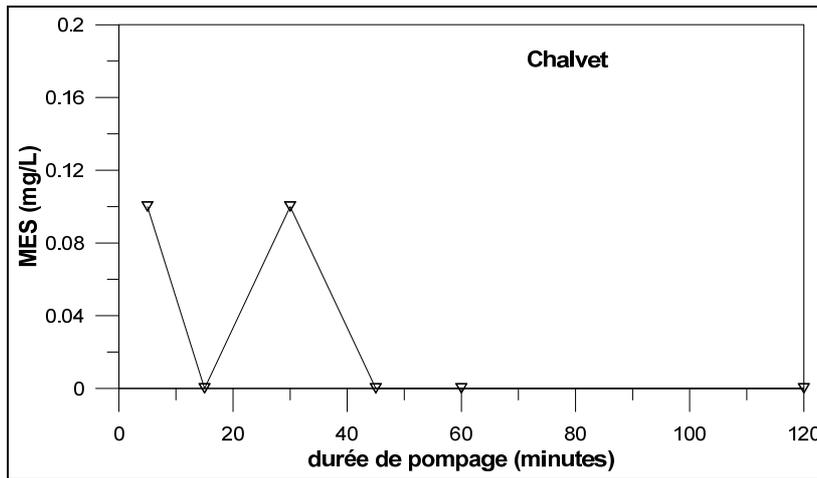


Illustration 9 : Évolution des MES en fonction de la durée de pompage pour le forage de Chalvet

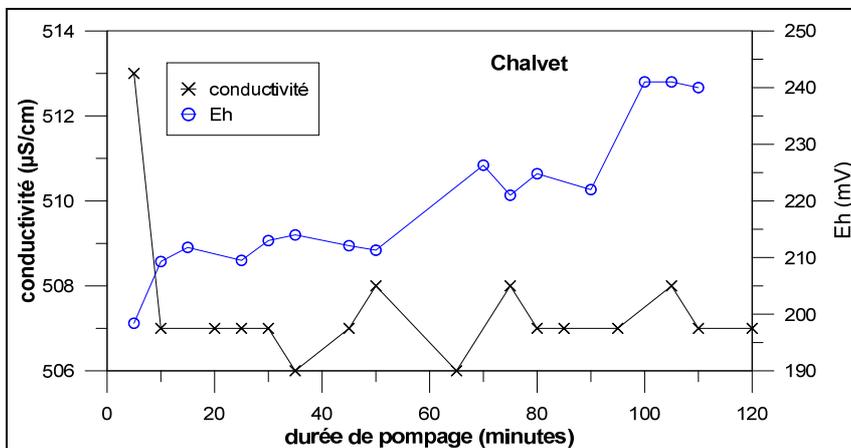


Illustration 10 : Évolution des paramètres in situ en fonction de la durée de pompage pour le forage de Chalvet

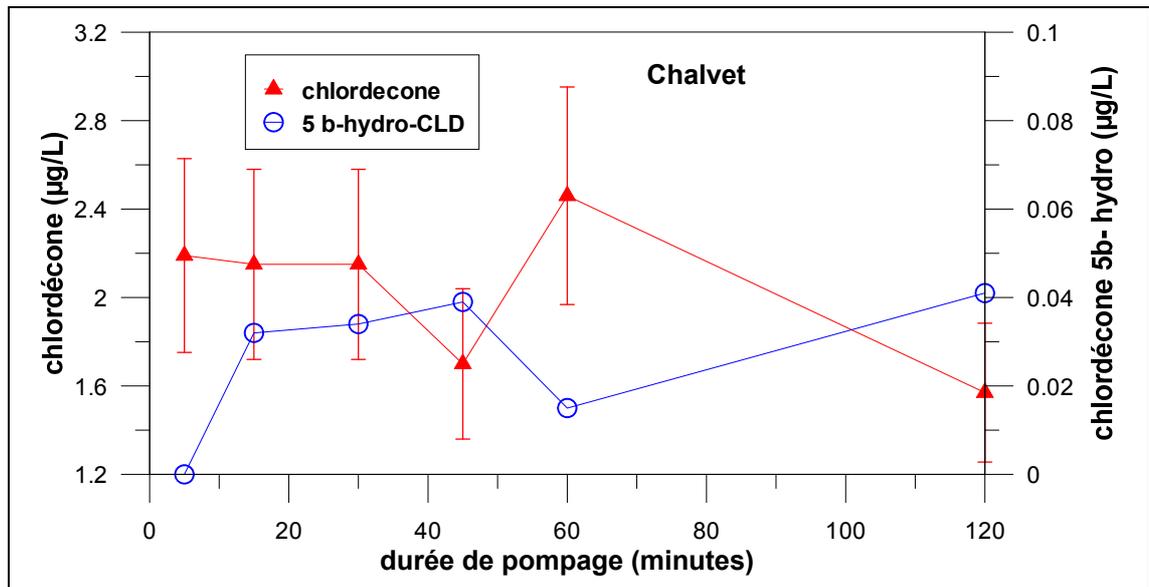


Illustration 11 : Évolution de la teneur en chlordécone (en rouge) et son métabolite chlordécone 5b hydro (en bleu) en fonction de la durée du pompage pour le forage de Chalvet

De la même façon, les teneurs en chlordécone et son métabolite chlordécone 5b-hydro ont peu fluctué. Compte-tenu de l'incertitude analytique estimée pour les deux molécules, les concentrations à $t_{\text{pomp}} = 5$ et 120 minutes ne sont pas significativement différentes.

Pour le forage de Chez Lélène, les quantités de MES chutent brutalement après 5 et 20 minutes de pompage pour devenir nulles au-delà de ces durées (Illustration 12).

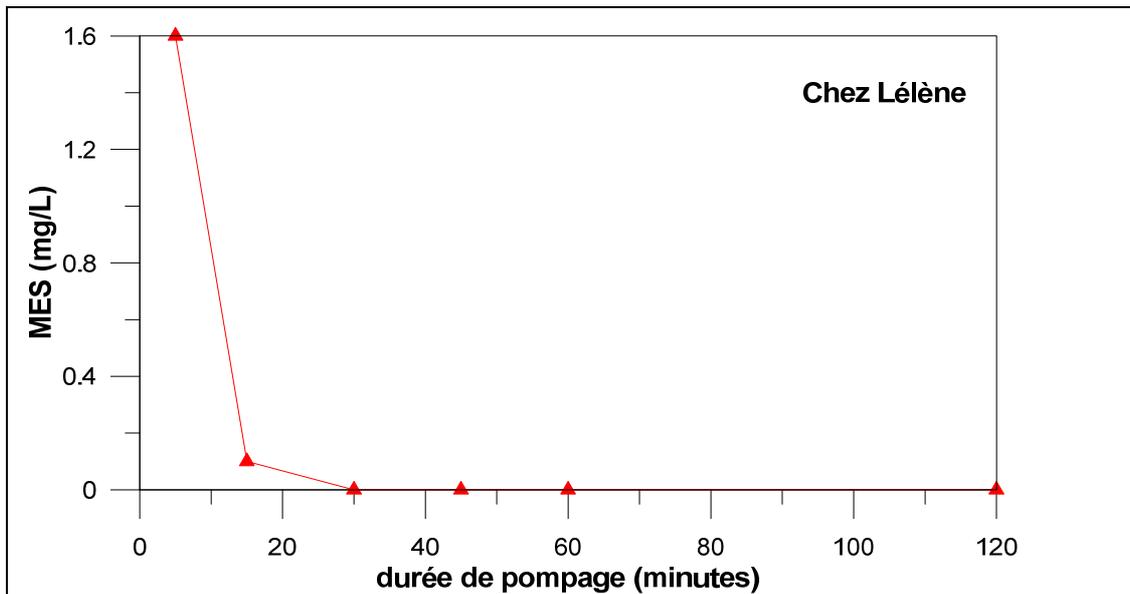


Illustration 12 : Évolution des quantités de MES au niveau du forage Chez Lélène après différentes durées de pompage

Pour les mesures in situ, alors que la conductivité n'a pas du tout évolué pendant les 120 minutes, le potentiel redox Eh a augmenté et s'est stabilisé à partir de 80 min.

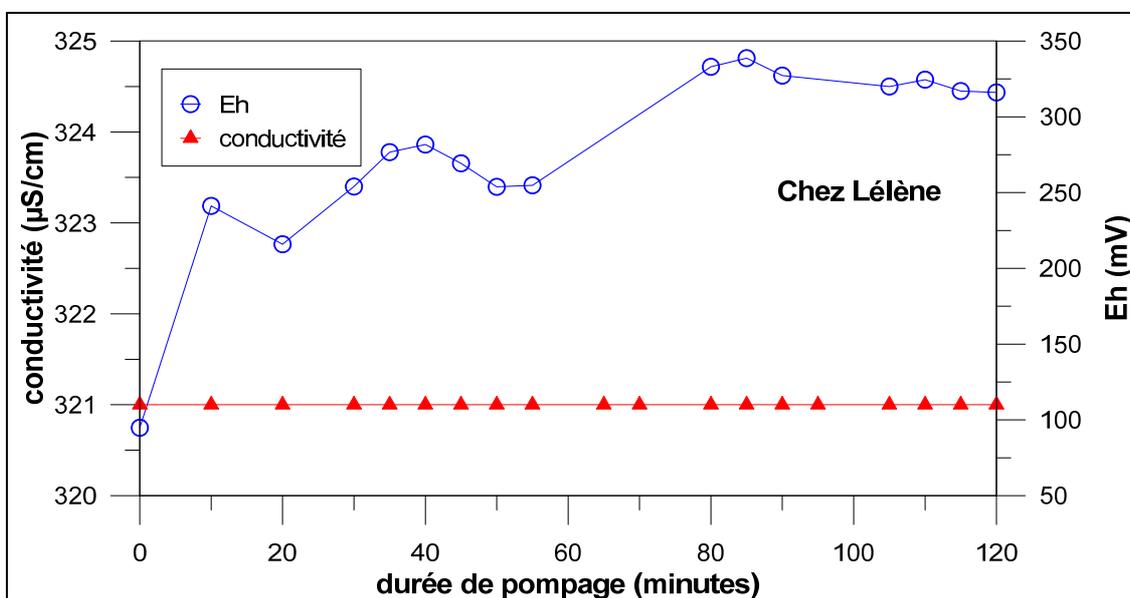


Illustration 13 : Évolution des paramètres in situ en fonction de la durée de pompage pour le forage Chez Lélène

Enfin, pour les teneurs en chlordécone, une diminution de 0.55 à 0.35 est perceptible. Compte-tenu de l'incertitude analytique estimée à 20 % pour la chlordécone, seules les mesures à t+5 et t+120 minutes sont statistiquement différentes, mais montre des variations de concentration très faibles.

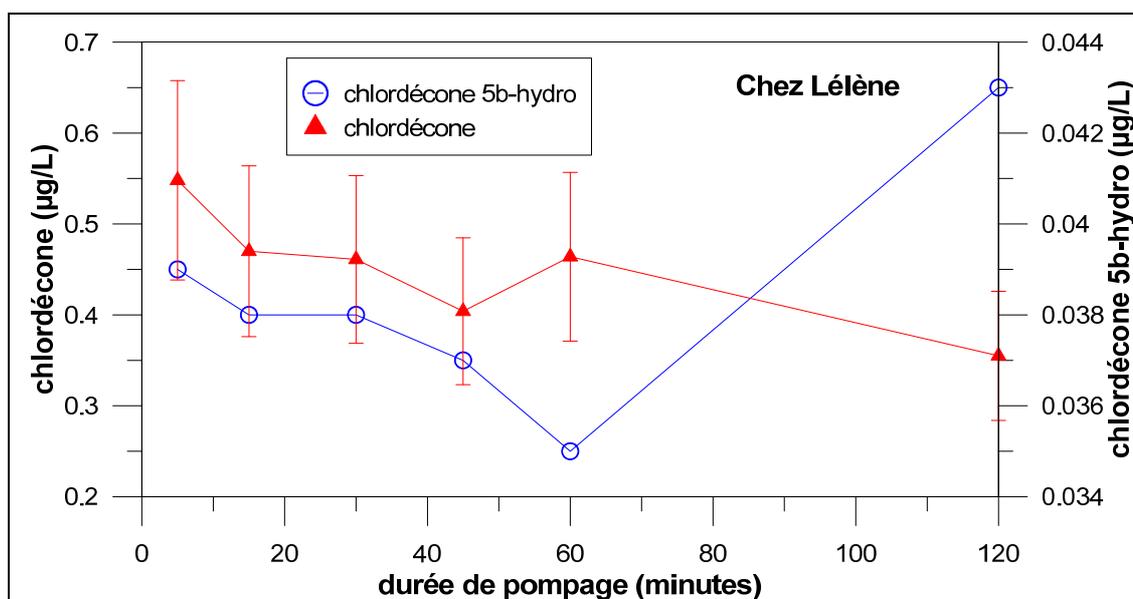


Illustration 14 : Évolution de la teneur en chlordécone et son métabolite chlordécone 5b hydro en fonction de la durée du pompage au forage Chez Lélène

Pour ces deux forages et dans les conditions hydrodynamiques de décembre 2011, une durée de pompage étendue de 60 jusque 120 minutes ne se traduit pas par une variation significative des teneurs en chlordécone et 5b-hydro-chlordécone (incertitude de l'ordre de 20 %). De manière statistique, les teneurs en chlordécone, la plupart des paramètres in situ, et les ions majeurs ne fluctuent pas jusque 60 minutes de pompage. En revanche, les teneurs en MES et certains éléments traces comme le manganèse évoluent, de même que la mesure du potentiel redox. Il est donc recommandé d'assurer un pompage préalablement aux prélèvements et si possible en conservant des conditions identiques d'une date à une autre. Dans le cas présent, pour ces 2 points, un pompage de 60 minutes est réalisé avec vérification de la stabilisation des paramètres in situ (notamment conductivité et pH, la mesure du potentiel redox pouvant être plus délicate).

Bien que l'impact des quantités de MES sur la qualité de l'eau (concentration en chlordécone) ne soit pas établi, les premières minutes de pompage permettent de vidanger l'eau de forage. Il apparaît donc important de chercher à reproduire strictement les conditions de prélèvement entre les différentes dates de prélèvement de façon à ne pas risquer d'introduire un biais (durée de pompage à ne pas raccourcir).

2.2.4. Suivi temporel des quantités de matières en suspension

Deux points de surveillance DCE étant suivis par ailleurs mensuellement en terme de qualité (Arnaud et al., 2011 ; Arnaud, 2012), il a été décidé de profiter de ce suivi et des prélèvements pour effectuer des mesures de quantité de MES à la fréquence mensuelle.

Le premier point suivi est le forage d'indice BSS n° 1168ZZ0054 (Basse Pointe – Chez Lélène) qui correspond également à un des points du réseau de surveillance DCE. Ainsi, les MES ont pu être quantifiées en novembre 2010 puis au moins mensuellement depuis avril 2011 jusqu'au mois d'août 2012 selon le protocole de prélèvement détaillé précédemment (pompage préalable d'1 heure, § 2.2.1). Seuls trois échantillons révèlent la présence de MES de taille supérieure à 0.45 µm (1 mg/L le 11/04/2011 ; 9 mg/L le 28/03/2012 et 19 mg/L le 24/05/2012) ; les autres prélèvements sont exempts de MES. Il convient de noter que la quantité la plus importante de MES correspond à une période de crue. Pour les 16 échantillons, les teneurs en chlordécone ont fluctué de 0.22 à 0.64 µg/L sans qu'un lien quantité en MES/teneur en chlordécone ne puisse donc être mis en évidence.

Le deuxième point suivi est le forage 1166ZZ0026 (Basse Pointe – Chalvet). Les mesures de MES ont été faites en novembre 2010, puis mensuellement d'avril 2011 à août 2012, dans des conditions de prélèvement identiques au forage précédent. Deux échantillons révèlent une quantité de MES > 0.45 µm quantifiable : 0.53 mg/L le 21/03/2011 et 0.2 mg/L le 20/06/2011). Pour les 19 échantillons mesurés, les teneurs en chlordécone ont fluctué entre 0.77 et 4.2 µg/L.

Pour les deux points suivis mensuellement, les quantités de MES sont inférieures à la limite de quantification ou parfois supérieures mais sont toujours assez faibles. Les teneurs en chlordécone fluctuent toutefois mensuellement.

Compte-tenu des mesures disponibles et pour ces 2 points d'eau, il n'est pas possible à ce stade de décrire une relation entre l'évolution des teneurs en chlordécone et la présence de MES de taille supérieure à 0.45 µm. L'hypothèse de variations liées aux périodes de hautes et basses eaux ne peut être validée, car bien que les détections apparaissent en période de fin de carême (entre avril et juin), ces périodes ne correspondent pas forcément à des basses eaux (crue en mai 2012 et carême 2011 très arrosé).

3. Étude de l'hydrosystème Basse Pointe / Rivière Falaise

3.1. OBJECTIFS

L'objectif principal est de caractériser le fonctionnement hydrogéologique de l'hydrosystème Basse Pointe / rivière Falaise où se situent les deux forages Chalvet et chez Lélène utilisés pour l'étude du mode de transport. Les objectifs spécifiques sont de :

- déterminer les relations eau de surface/eau souterraine (en condition naturelle et en condition de pompage) ;
- identifier les zones de recharge des eaux souterraines captées à Chalvet et Chez Lélène ;
- préciser les temps de résidence moyens de ces eaux souterraines. À partir de la détermination de l'altitude moyenne de recharge (facteur entrant dans le cadre du calcul par la méthode des gaz CFCs et SF₆), il est, en effet, possible de valider ou non les hypothèses retenues jusqu'alors.

3.2. SITE D'ÉTUDE

La carte de l'illustration 15 permet de situer l'hydrosystème étudié : la rivière Falaise, les forages de Chalvet et de Chez Lélène (implanté en rive gauche de la rivière).

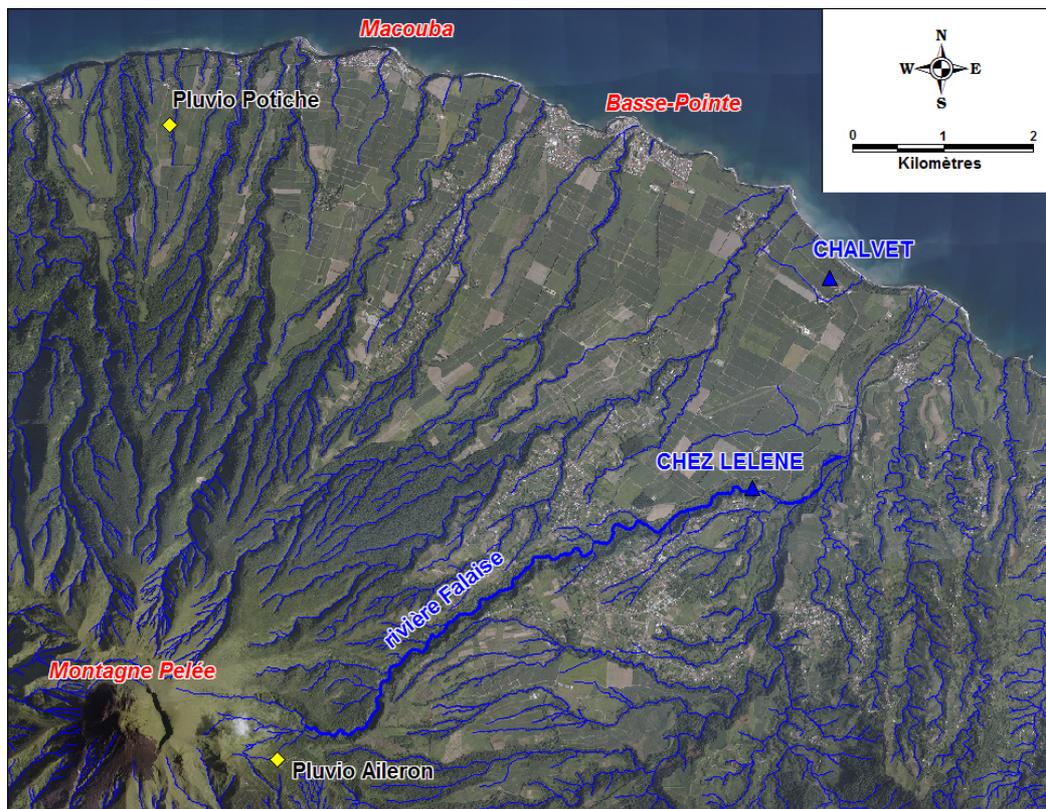


Illustration 15 : Localisation du site d'étude (forages en bleu, pluviomètres en jaune)

3.2.1. Contexte climatique

L'illustration 16 présente les précipitations journalières enregistrées sur les stations climatiques de l'Aïeron (amont du bassin versant) et de Potiche (aval) entre décembre 2011 et août 2012.

La saison des pluies s'est avérée peu arrosée en 2012 dans le Nord Atlantique avec en particulier des mois de juin et juillet relativement secs sans passage d'onde tropicale majeure. Les mois d'avril à juin en fin de carême – habituellement secs - sont en 2012 très humides. En mai, les Alizés d'Est établissent un régime pluviométrique sec, avec néanmoins des perturbations qui peuvent conférer au total pluviométrique des irrégularités (Chaperon et al., 1983). Ce phénomène s'observe ainsi certaines années (en 2004 par ex.).

Enfin, une analyse entre l'aval et l'amont montrent globalement une plus forte pluviométrie en altitude avec en saison humide certaines intensités de pluies plus fortes à l'aval.

Il faut souligner qu'un prélèvement (24/05/12) a été réalisé lors d'une crue de la rivière Falaise.

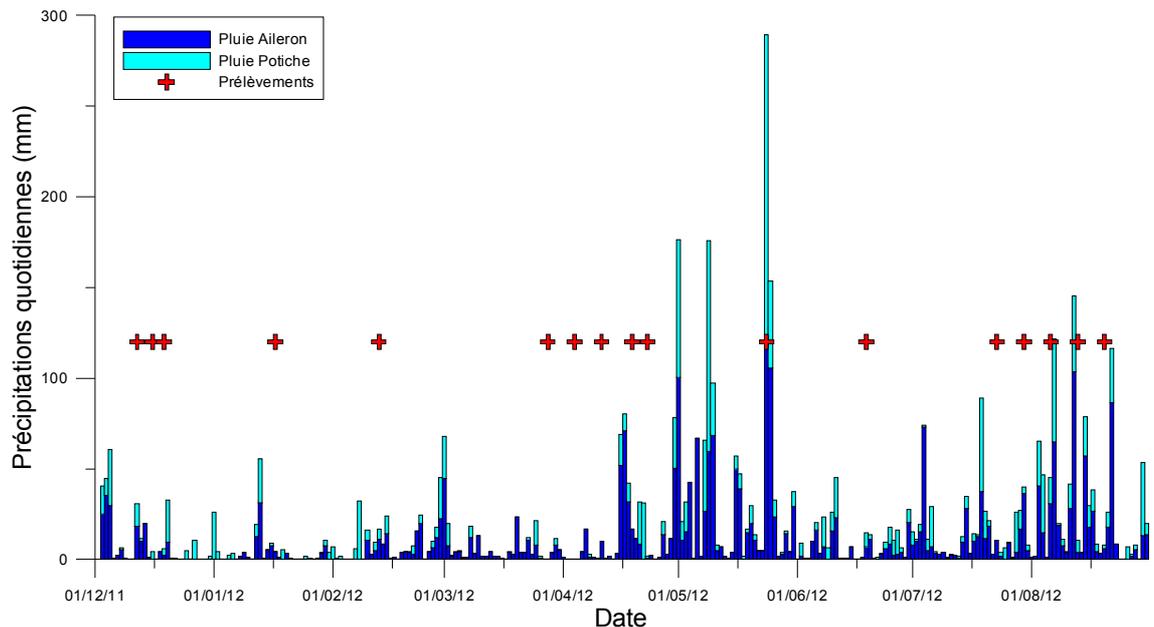


Illustration 16 : Précipitations quotidiennes du 01/12/11 au 31/08/2012 sur les stations climatiques de l'Aileron (amont) et de Potiche (aval) et prélèvements en eau

3.2.2. Contexte hydrogéologique

Géologie

D'après la carte géologique de la Martinique au 1/50 000 (Westercamp et al., 1990), les principales formations géologiques rencontrées sur le site d'étude sont, des plus anciennes aux plus récentes (Illustration 18) :

- les Nuées ardentes et autres écoulements pyroclastiques, notées N, et les Nuées ardentes de type Saint-Vincent, notées NSV, de l'édifice intermédiaire de la montagne Pelée. Les premières affleurent sur l'extrémité amont du bassin de la rivière Falaise en rive gauche ainsi qu'à l'aval (au sud du forage de Chalvet). Les Nuées de type Saint-Vincent affleurent essentiellement dans les gorges de la rivière Falaise (de façon continue entre Chez Lélène et le quartier Abandonné), elles constituent également le lit de certaines ravines en rive gauche ;
- les coulées de ponces P3 et P5 de l'édifice récent. D'épaisses coulées P5 recouvrent les plateaux situés entre Basse-Pointe et Ajoupa-Bouillon. La coulée P3 recouvre ou s'emboîte dans les dépôts de l'éruption P5 ;
- les Nuées ardentes d'Ajoupa Bouillon, notées NAB1 et NAB2, affleurent en rive gauche comme en rive droite de la rivière Falaise, mais encore une fois sur sa moitié aval.

Nous sommes ainsi en présence d'un système d'enchevêtrement de paléovallées comblées alternativement par des coulées de ponces et des nuées ardentes. Celles-ci sont principalement orientées SE-NW.

Hydrogéologie (extrait de Arnaud et al., 2011)

D'un point de vue hydrogéologique, ces 2 forages interceptent donc des écoulements pyroclastiques (coulées de ponce notées P3 et P5 sur la carte géologique et nuées ardentes notées NAB et NSV, Illustration 17 et Illustration 18) du volcan de la Montagne Pelée.

En ce qui concerne Chalvet, la coupe géologique de l'ouvrage montre une altération importante avec 17 m d'épaisseur d'argiles d'altération. Un horizon aquifère, à porosité de matrice (graviers et cailloux emballés dans une matrice sableuse) est rencontré entre 17 et 29 m. Le débit, au soufflage, avait été estimé entre 20 et 30 m³/h en fin de foration.

La coupe géologique du forage Chez Lélène décrit des ponces sans plus de précision sur le niveau d'altération ou de fissuration de celles-ci. Aucune information n'a été retrouvée concernant le débit au soufflage en cours de foration.

L'épaisseur de la zone non saturée varie entre 14 et 18 m à Chalvet et entre 3 et 3.8 m Chez Lélène (Illustration 17).

Les fluctuations piézométriques enregistrées au droit de l'ouvrage de **Chalvet** présentent un régime saisonnier dominant : quasiment toutes les années du suivi sont concernées par une période de recharge et une période de vidange, à l'exception de l'année 2009 où la recharge s'est étalée de mi-septembre 2008 à mi-octobre 2009.

À ces fluctuations saisonnières, semble se superposer un régime pluriannuel (tendance pluriannuelle à la baisse de décembre 2005 à septembre 2009 suivie d'une tendance à la hausse).

Ce type de fluctuations traduit un aquifère à la fois transmissif et à fonction capacitive. Ce comportement est en accord avec la porosité de matrice des coulées de ponce et nuées ardentes. Une porosité de fissure reste bien entendu possible.

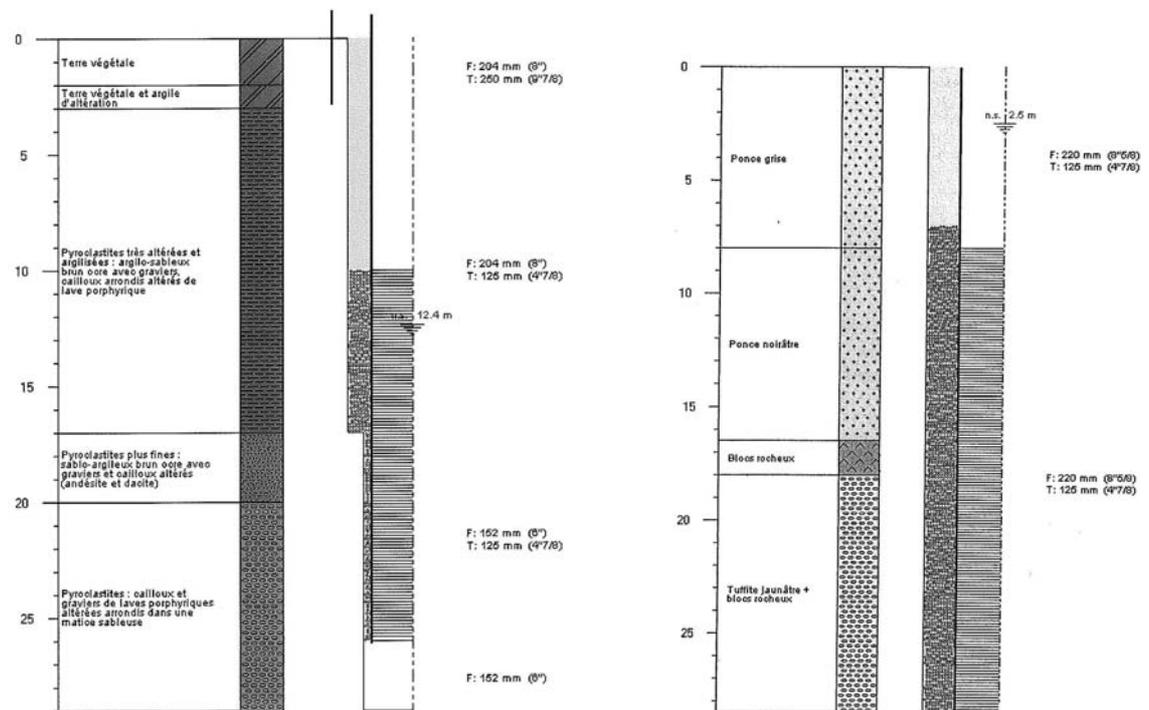


Illustration 17 : Coupes géologiques et techniques des forages de Chalvet (à gauche) et Chez Lélène (à droite)

Chez Lélène, les battements de la nappe sont beaucoup plus nerveux et plus faibles en amplitude (battement annuel maximum de 0.8 m). Cela peut s'expliquer par deux phénomènes : un aquifère ponceux plus transmissif et/ou la proximité avec la rivière Falaise qui peut jouer le rôle de potentiel imposé.

Les fluctuations piézométriques enregistrées au droit de Chez Lélène suivent un régime saisonnier mais auquel se superpose des réactions rapides aux événements pluvieux importants (1 à 2h après). Ce dernier point est particulièrement visible au pas de temps horaire (Illustration 25). Ces réactions rapides résultent d'une faible épaisseur de la zone non saturée et d'une bonne perméabilité des formations superficielles.

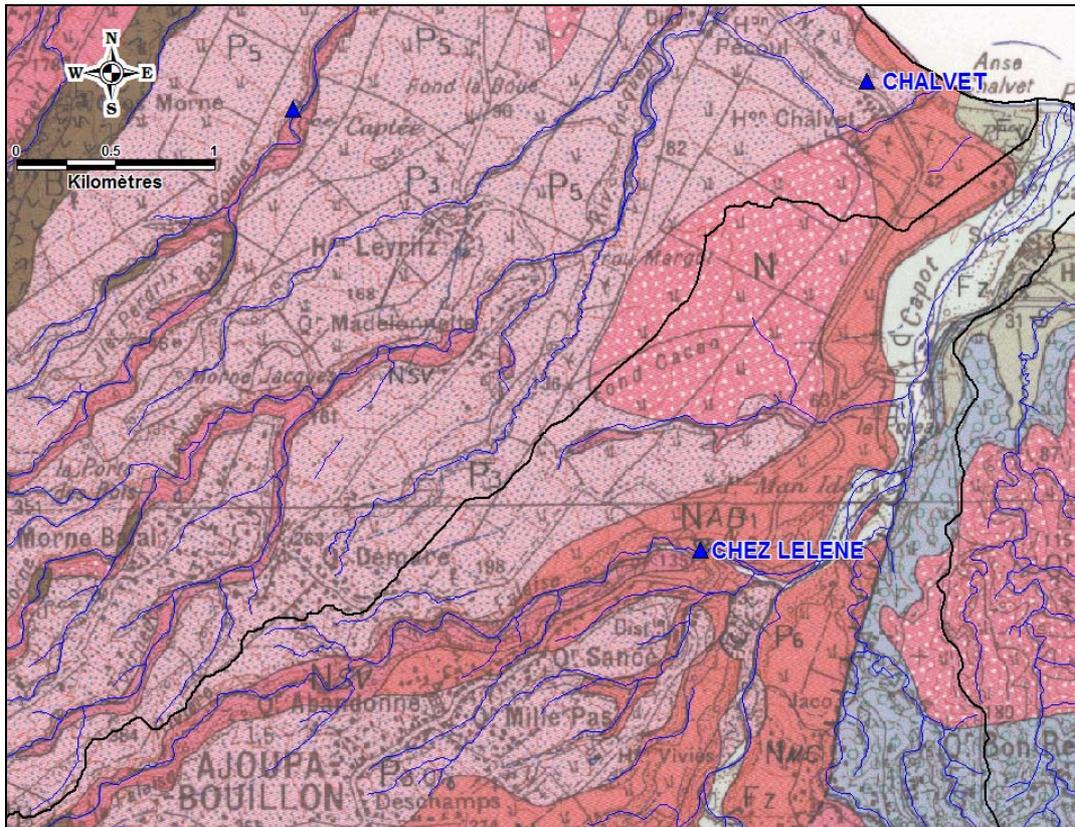


Illustration 18 : Carte géologique au 1/50 000 de la zone d'étude (Westercamp et al., 1990)

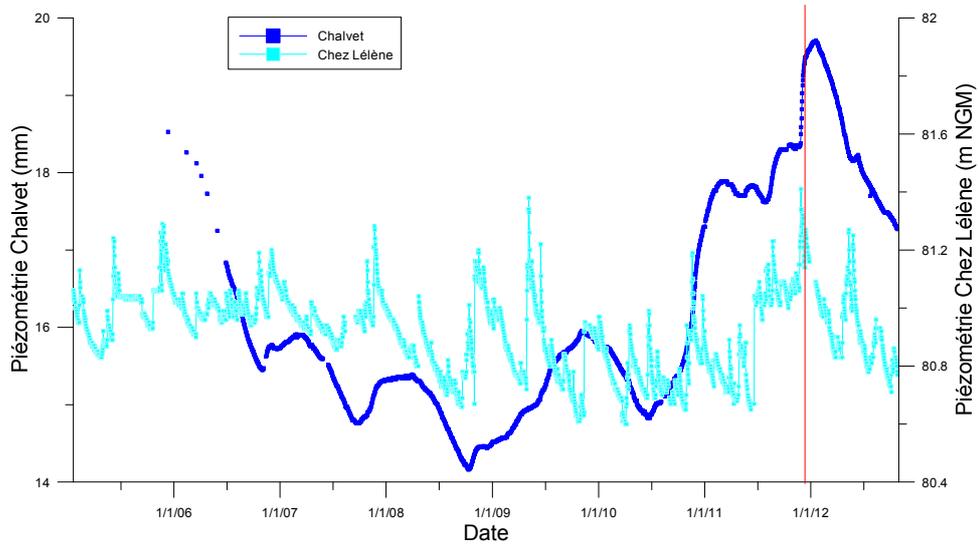


Illustration 19 : Chronique piézométrique à Chalvet et Chez Lélène (trait rouge = début de la campagne de prélèvement)

Durant l'étude entre (décembre 2011 à août 2012), il faut souligner qu'aucune recharge n'a été observée au droit de Chalvet (Illustration 19). Cela fait suite à une pluviométrie largement déficitaire en début de saison des pluies.

Chez Lélène, 2 pics de recharge sont observés, un premier au cours du mois de mai et un second en août 2012 (Illustration 19).

3.3. MÉTHODOLOGIE

Différentes données ont été acquises en forage et dans la rivière Falaise : paramètres in situ, majeurs, isotopes stables de l'eau, CFCs, SF₆ et concentrations en chlordécone. Cette approche a permis d'initier un suivi à fréquence de mesures élevées d'une eau de surface.

Les différents outils testés sont plus ou moins complexes à mettre en œuvre. Ainsi si la mesure de la conductivité est simple, l'interprétation nécessite d'avoir de forts contrastes entre eau de surface et eau souterraine. L'utilisation des isotopes stables en Martinique est rendue plus complexe que dans d'autres sites du fait de l'absence de données de référence sur les eaux de pluie pour l'île (droite locale, gradient d'altitude). Enfin, compte-tenu de l'incertitude analytique inhérente à la mesure de produits phytosanitaires, le contraste doit également être élevé pour que les analyses soient considérées statistiquement différentes.

3.3.1. Prélèvements

En concertation avec l'ODE et la DEAL, le plan d'échantillonnage suivant a été mis en œuvre (Illustration 20) :

- suivi mensuel de décembre 2011 à août 2012 des eaux du forage de Chalvet : paramètres in situ, MES, majeurs, phytosanitaires, isotopes stables de l'eau, CFCs et SF₆ ;
- suivi mensuel de décembre 2011 à août 2012 des eaux du forage Chez Lélène : paramètres in situ, MES, majeurs, phytosanitaires, isotopes stables de l'eau, CFCs et SF₆ ;
- suivi hebdomadaire en avril 2012 (basses eaux) et en août 2012 (hautes eaux) du forage Chez Lélène : paramètres in situ, MES, majeurs, chlordécone, isotopes stables de l'eau ;
- analyse phytosanitaires de la rivière Falaise en décembre 2011 ;
- suivi mensuel de décembre 2011 à août 2012 de la rivière Falaise : paramètres in situ, majeurs, chlordécone, isotopes stables de l'eau ;

- suivi hebdomadaire en avril 2012 (basses eaux) et en août 2012 (hautes eaux) de la rivière Falaise : paramètres in situ, majeurs, chlrodécone, isotopes stables de l'eau.

		12/12/2011	17/01/2012	13/02/2012	28/03/2012	04/04/2012	11/04/2012	19/04/2012	23/04/2012	24/05/2012	19/06/2012	23/07/2012	30/07/2012	06/08/2012	13/08/2012	20/08/2012
Paramètres in situ	Rivière Falaise	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	Chez Lélène	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	Chalvet	X	X	X	X				X	X	X	X				X
Majeurs	Rivière Falaise	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	Chez Lélène	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	Chalvet	X	X	X	X				X	X	X	X				X
Phytosanitaires	Rivière Falaise	X														
	Chez Lélène	X	X	X	X				X	X	X	X				X
	Chalvet	X	X	X	X				X	X	X	X				X
Chlordécone seule	Rivière Falaise		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	Chez Lélène					X	X	X						X	X	
	Chalvet															
Isotopes H2O	Rivière Falaise	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	Chez Lélène	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	Chalvet	X	X	X						X	X	X				X

Illustration 20 : Récapitulatif des prélèvements réalisés dans le cadre du suivi temporel (en gris : échantillon cassé pendant le transport)

3.3.2. Oxygène-18 et deutérium, les isotopes stables de la molécule d'eau

Les isotopes d'un même élément chimique ont le même numéro atomique ($Z=p$), ils portent le même nom et occupent la même place dans la table de Mendeleïev, ils diffèrent par leur masse atomique ($M=p+n$). Ainsi, le noyau de l'atome d'oxygène est composé de 8 protons (p) pouvant être accompagnés de 8, 9 ou 10 neutrons (n) pour former respectivement les isotopes stables oxygène-16 (^{16}O), ^{17}O et ^{18}O .

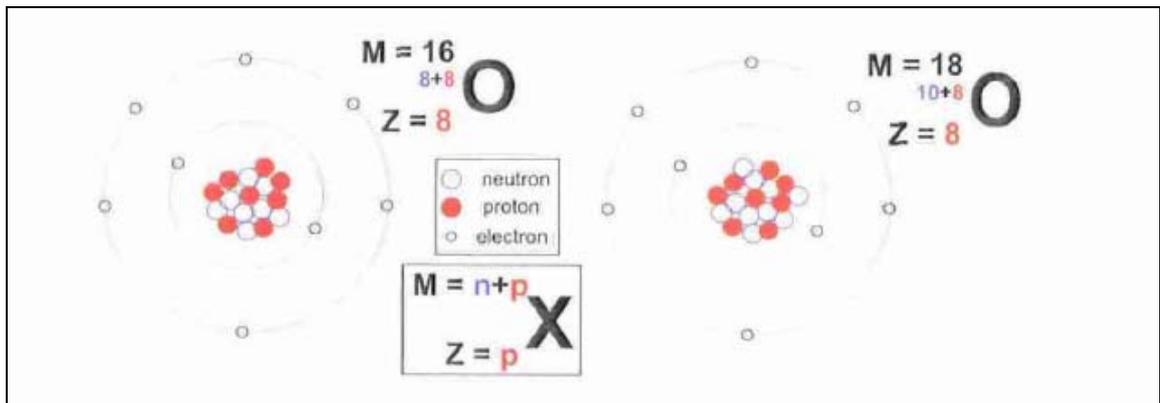


Illustration 21 : Illustration des atomes d'oxygène-16 et oxygène-18

En définitive, si on ne tient pas compte du tritium instable (^3H), on obtient neuf espèces différentes de molécules d'eau avec les isotopes stables de l'oxygène (^{16}O , ^{17}O et ^{18}O) et de l'hydrogène (^1H et ^2H).

Toutes ces espèces sont présentes dans les eaux naturelles mais dans des proportions variables, ces variations sont fortement liées au fractionnement isotopique.

Dans le cas du cycle de l'eau, le fractionnement est lié à un changement d'état : les réactions impliquant les isotopes légers sont en général plus rapides que celles impliquant les isotopes lourds, les phases gazeuses sont toujours plus « légères » que les phases condensées (liquide). Par exemple, lors de l'évaporation, la vapeur est proportionnellement plus riche en H_2^{16}O par rapport à H_2^{18}O (la condensation montre l'inverse), ce qui s'exprime par le facteur de fractionnement α selon :

$$\alpha = (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{liq}} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{vap}}$$

En d'autres termes, la vapeur des nuages est ainsi appauvrie en isotopes lourds par rapport aux océans dont provient l'eau. Et, de la même façon, l'eau de pluie sera enrichie en isotopes lourds par rapport aux nuages qui lui ont donné naissance.

Par ailleurs, le fractionnement isotopique durant la condensation explique que les nuages deviennent isotopiquement plus légers lorsqu'ils se déplacent au-dessus des terres et perdent de la vapeur d'eau par processus de lessivage de l'air. De même, les pluies montrent un accroissement des isotopes lourds en traversant les terres depuis les côtes jusqu'au cœur des continents (non significatif en Martinique). L'illustration 22 présente schématiquement les processus qui gouvernent les variations des isotopes stables de l'eau et permettent de comprendre le principe de leur utilisation en hydrogéologie (exploitation et gestion des ressources, eaux thermales, relations entre eaux de surface et eaux souterraines, altitude de recharge,...).

Du fait du fractionnement isotopique, un certain nombre d'effets isotopiques peut être observé dans les précipitations. L'effet de l'altitude permet une corrélation entre les valeurs moyennes annuelles observées de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ des précipitations et les

températures de surface moyennes : les précipitations deviennent de plus en plus appauvries en $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ lorsque l'altitude s'élève.

Une fois dans la nappe (après transfert dans la zone non saturée), la composition isotopique de l'eau ne varie plus.

Les compositions isotopiques sont exprimées en rapports de concentrations par rapport à un standard. En général, les effets isotopiques sont faibles et la différence entre les valeurs obtenues à partir d'un échantillon d'eau et celles du standard sont très proches. On utilise ainsi la notion δ (delta) qui exprime sa différence relative (en ‰) d'atomes de l'isotope léger entre l'échantillon et un standard international :

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}}{\text{échantillon}} / \frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}}{\text{standard}} \right) \times 1000$$

$$\delta^2\text{H} = \left(\frac{^2\text{H}/^1\text{H}}{\text{échantillon}} / \frac{^2\text{H}/^1\text{H}}{\text{standard}} \right) \times 1000$$

Le standard est le Standard Mean Ocean Water (V-SMOW). Ce standard correspond à une eau hypothétique ayant des rapports isotopiques en ^{18}O et ^2H identiques à ceux d'une eau océanique « moyenne ».

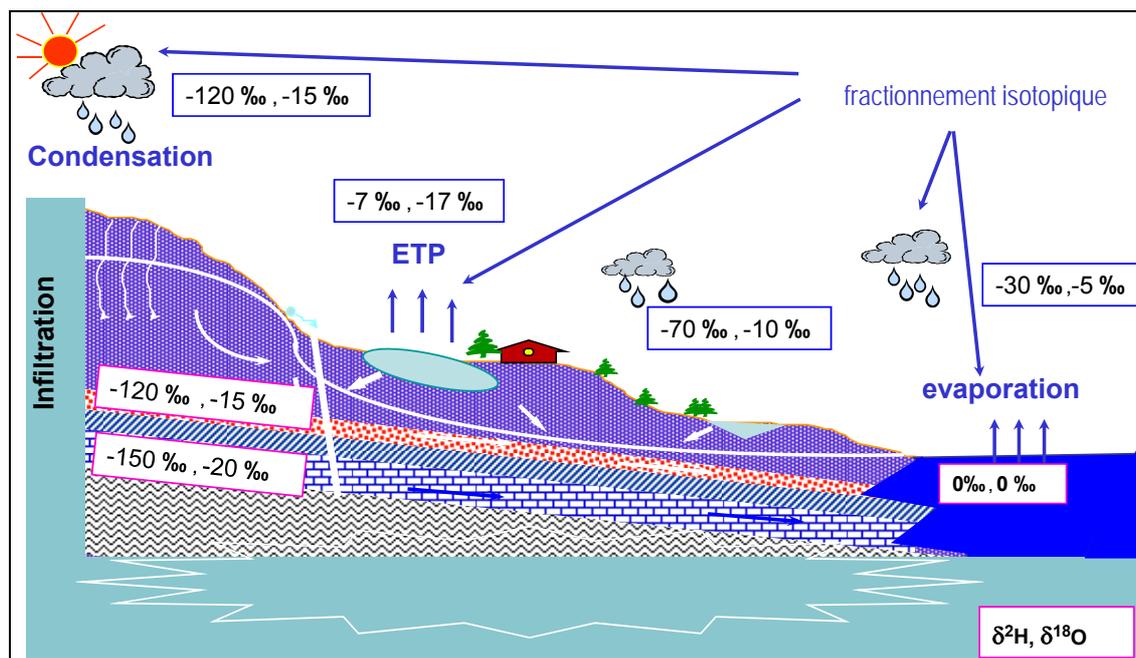


Illustration 22 : Processus d'évaporation et de condensation dans le cycle de l'eau

3.4. RELATION NAPPE-RIVIÈRE FALAISE

Dans le but d'appréhender les échanges entre la rivière Falaise et les eaux souterraines, plusieurs outils ont été exploités : (1) réalisation d'un profil de conductivité électrique du cours d'eau, (2) suivi de la chimie des eaux de la rivière et du forage Chez Lélène et (3) analyse des isotopes stables de l'eau.

3.4.1. Échange entre la rivière Falaise et les eaux souterraines

Profil de conductivité :

La conductivité électrique de l'eau de la rivière Falaise augmente de l'amont vers l'aval (Illustration 23) : autour de 60 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en contre-bas du parking de l'Aileron à 180 $\mu\text{S}/\text{cm}$ Chez Lélène. Pour rappel, les conductivités moyennes des eaux de forage à Chalvet et Chez Lélène sont respectivement de l'ordre de 500 et 320 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

À partir des mesures synchrones, il est possible de distinguer différents tronçons de la rivière, avec d'amont en aval :

- un premier linéaire d'environ 2800 m (700 à 400 m NGM au niveau du plateau) présente une augmentation de la conductivité de 13 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (de 73 à 86 $\mu\text{S}/\text{cm}$ le 20/02/2012) avec des affluents dont la conductivité semble augmenter vers l'aval ;
- un second tronçon d'environ 2800 m (400 à 200 m NGM) montrant une augmentation de la conductivité de 53 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (de 77 à 130 $\mu\text{S}/\text{cm}$ le 19/12/2011), avec peu d'affluents et dont l'eau est faiblement minéralisée (conductivité inférieure à la rivière Falaise) ;
- un dernier tronçon d'environ 1400 m (200 à 120 m NGM) présentant une augmentation de la conductivité de 53 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (de 130 à 183 $\mu\text{S}/\text{cm}$ le 19/12/2011), avec un seul affluent faiblement minéralisé.

On observe peu d'augmentation de la minéralisation sur le premier tronçon. Ceci est dû à la prédominance d'eau superficielle sur le cône volcanique et/ou à la contribution d'eaux souterraines au temps de résidence court (peu minéralisées). En revanche, pour les deux derniers, l'augmentation observée est significative et traduit très probablement une contribution des eaux souterraines à l'écoulement de la rivière. Cette contribution est davantage marquée sur le tronçon aval (augmentation identique pour un linéaire de rivière 2 fois plus faible).

Une première interprétation du fonctionnement hydrogéologique est donc que les deux tronçons aval drainent les formations des Nuées NAB et P3 en rive droite et une partie de P3 en rive gauche ainsi que les nuées NSV affleurant au cœur des gorges. Il est intéressant de noter que le tronçon 1 ne semble pas drainer ce type de formations pourtant présent en rive droite en amont du lieu-dit Bouteiller (sous-bassin de la rivière Ravine). De cette interprétation, on peut supposer que l'alimentation du forage Chez Lélène s'effectue principalement entre 120 et 400 m d'altitude (hameau Démare).

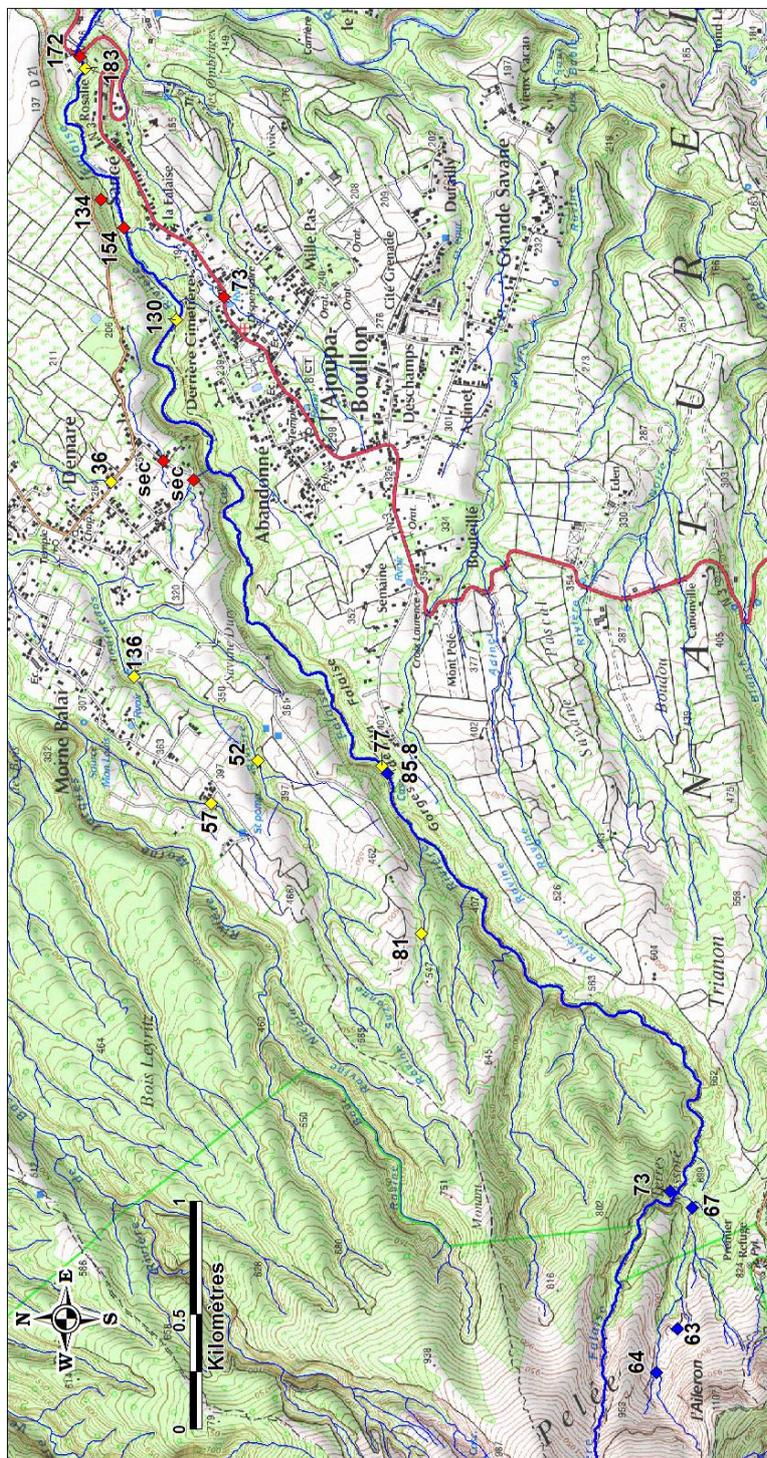


Illustration 23 : Mesures de la conductivité électrique sur la rivière Falaise et ses affluents (mesures du 19/12/11 en jaune, du 20/02/12 en bleu, du 15/06/12 en rouge)

Chimie des eaux :

Les eaux souterraines martiniquaises sont fortement enrichies en Ca et Mg par rapport à la droite de dilution de l'eau de mer. Cela traduit une origine majoritairement lithologique pour ces deux éléments. (Ca pour plagioclases et Mg pour pyroxènes) (Brenot et al., 2008).

Comparativement aux autres données disponibles sur les eaux souterraines martiniquaises, cela est particulièrement marqué pour les eaux des forages de Chalvet et Chez Lélène avec des ratios Ca/Na et Mg/Na respectivement supérieurs à 0.5 et 0.4. Ces valeurs correspondent au pôle lithologique local.

L'eau de pluie (Rad et al., 2007) et l'eau de mer (Sanjuan et al., 2003) présentent des rapports Ca/Na (respectivement 0.05 et 0.02) et Mg/Na (respectivement 0.11 et 0.10) faibles et relativement similaires.

Le ratio Ca/Na est reporté en fonction du ratio Mg/Na pour différents points de mesure en rivière (amont et aval) et dans les 2 forages étudiés (Illustration 24). Sur un tel diagramme, le mélange entre 2 pôles, sources d'éléments dissous, est représenté par une droite car le même élément (Na) est utilisé pour la normalisation.

Les ratios Ca/Na et Mg/Na de la rivière Falaise et de la source Sancé s'alignent bien entre le pôle « eau de recharge » (qui est enrichi légèrement en Ca par rapport au pôle « eau de pluie ») et le pôle « eau souterraine de Chez Lélène et Chalvet ». Les variations montrent que les eaux de la rivière Falaise tendent du pôle « eaux de recharge » au pôle « eaux souterraines » d'amont à l'aval. Le pôle « eau souterraine Chalvet » est moins riche en Ca comparé à Chez Lélène, et possède la même signature que la rivière Falaise à l'aval.

L'analyse de la géochimie dite « classique » permet de mettre en évidence que la contribution des eaux souterraines à l'écoulement de la rivière Falaise est issue des mêmes formations drainées par les forage Chez Lélène et Chalvet, c'est-à-dire les Ponces P3 et P5 et les Nuées NSV et NAB. Vers le littoral, les formations drainées par Chalvet semblent prédominer. Ceci est cohérent avec la position des forages sur le profil de la rivière.

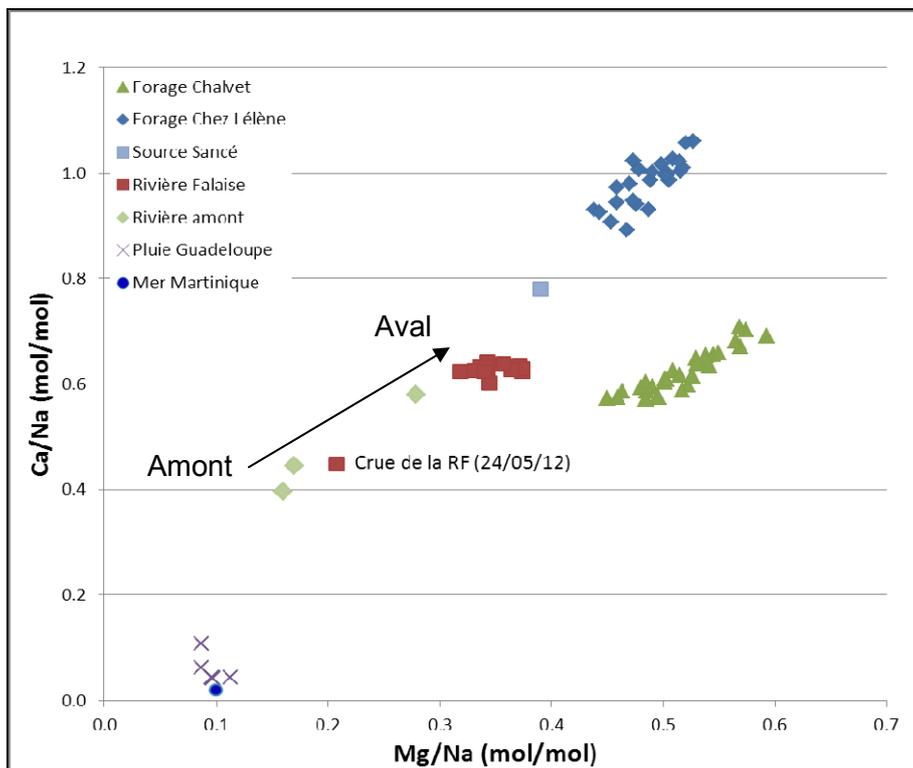


Illustration 24 : Ca/Na vs Mg/Na des eaux prélevées sur le secteur d'étude

En période de crue de la rivière :

Les niveaux piézométriques enregistrés au droit du forage Chez Lélène montrent une recharge de la nappe pendant la crue de la rivière Falaise (cf. exemple du 24/05/12, Illustration 25).

Les compositions chimiques et isotopiques de l'eau du forage sont restées stables pendant toute la durée de l'étude, ce qui plaiderait pour un simple transfert de pression et l'absence d'eau de la rivière dans le forage.

La question reste cependant posée car des matières en suspension ont ponctuellement été quantifiées dans l'eau du forage, avec 9 mg/L le 28/03/12 et 19 mg/L le 24/05/12. Contrairement au prélèvement du 24/05/12, celui du 28/03 n'a été précédé d'aucun épisode pluvieux d'importance.

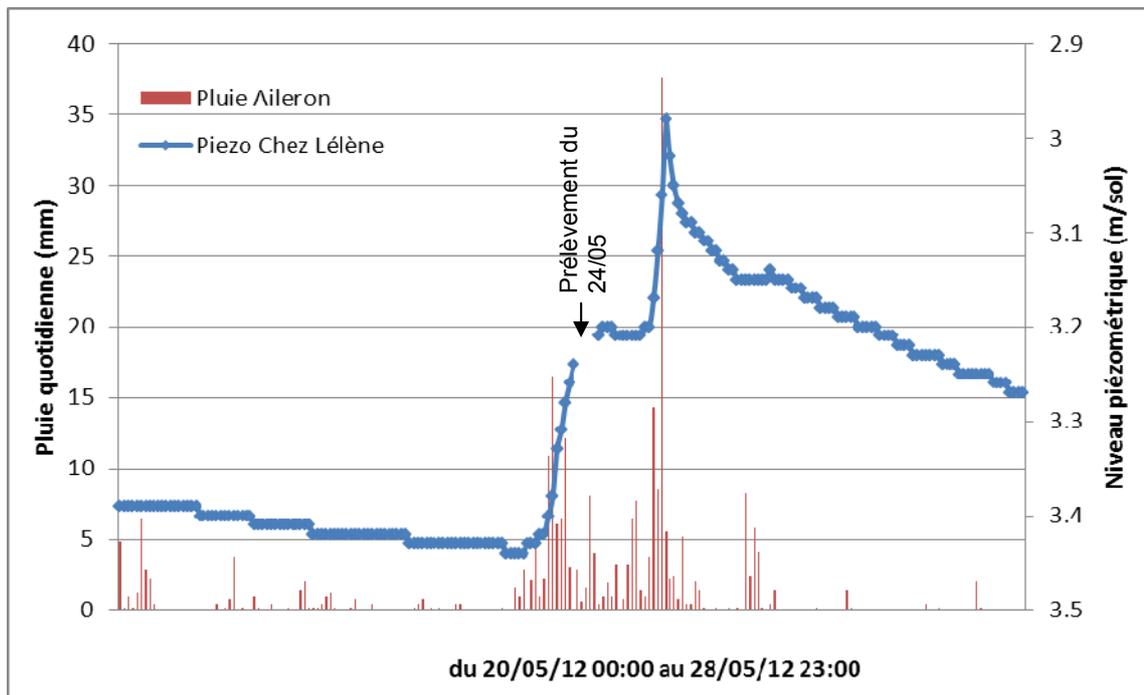


Illustration 25 : Chronique piézométrique Chez Lélène au pas de temps horaire (du 20 au 28 mai 2012) et pluviométrie

3.4.2. Incidence du pompage sur les conditions d'écoulement

Comme décrit précédemment (§ 2.2.3), des prélèvements ont été effectués à différents temps de pompage au niveau des forages de Chalvet et Chez Lélène.

Après 2 heures de pompage à 1 m³/h, il n'y a pas d'évolution significative de la chimie de l'eau et des teneurs en isotopes stables de la molécule d'eau.

Sur le diagramme de Piper, on constate, en effet, que les différents temps de pompage se superposent parfaitement pour les 2 forages (Illustration 26).

Les isotopes stables de la molécule d'eau ($\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$) varient de manière non significative sur la durée du pompage (Illustration 27) pour les deux forages étudiés. À la même période de l'année, les teneurs isotopiques de la rivière Falaise étaient très similaires à celles des eaux souterraines ; -2,6‰ $\delta^{18}\text{O}$ et -9,4‰ $\delta^2\text{H}$. Du fait de teneurs isotopiques similaires entre les eaux de surface et les eaux souterraines, il n'est pas possible, à partir de cet outil, de conclure concernant l'influence du pompage sur les relations nappe-rivière.

Au regard de la composition chimique des eaux, il est, cependant, probable que pour les conditions habituelles de pompage (1 m³/h pendant 1h) régnant lors des mesures mensuelles ou semestrielles, l'eau prélevée correspond uniquement à celle de la nappe dans un rayon d'action restreint qui n'atteint pas la limite de la rivière. Des

pompages plus longs et/ou des débits de pompage plus importants mobiliseraient des eaux sur un rayon d'action plus large jusqu'à la limite de la rivière.

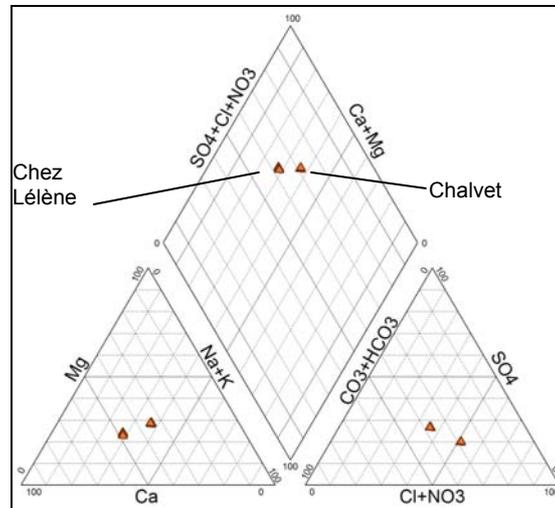


Illustration 26 : Diagramme de Piper à différents temps de pompage pour Chalvet et Chez Lélène

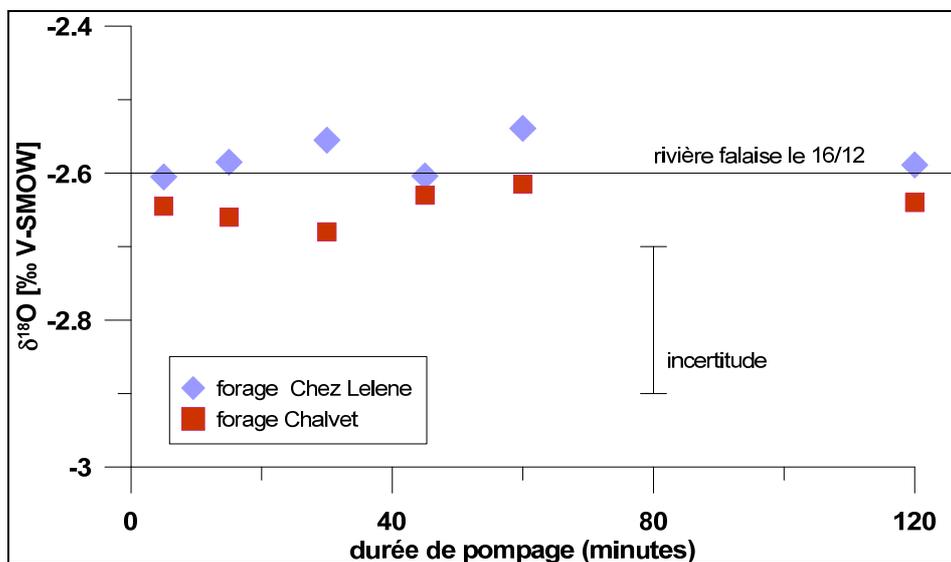


Illustration 27 : Évolution de la teneur en $\delta^{18}O$ en fonction de la durée du pompage aux forages Chalvet et Chez Lélène

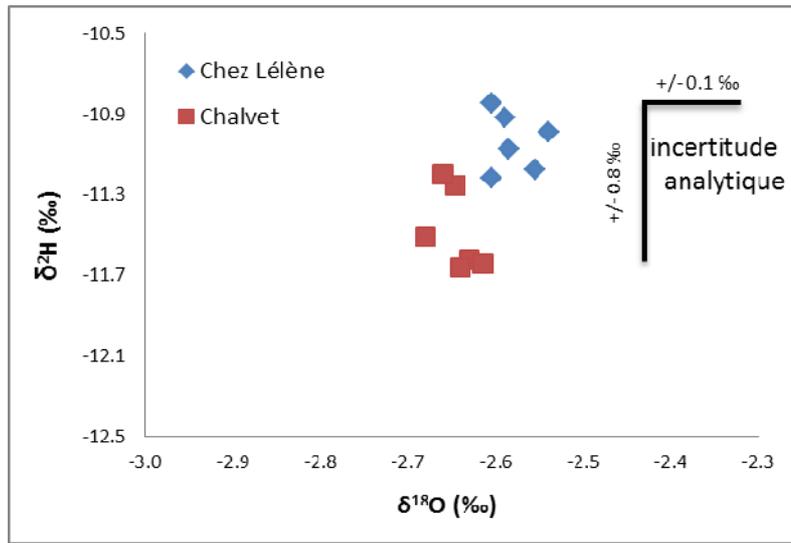


Illustration 28 : $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ à différents temps de pompage pour Chalvet et Chez Lélène

3.5. RECHARGE DE L'AQUIFÈRE

Sur le bassin hydrogéologique de Chez Lélène et de Chalvet, différents points d'eau ont été échantillonnés en décembre 2011 dans le but de déterminer l'altitude moyenne de recharge des eaux souterraines captées par l'analyse des isotopes stables de la molécule d'eau (Cf. § 3.2 pour le descriptif de la méthodologie).

L'idée initiale était de prélever des eaux de surface à des altitudes différentes sur le bassin en période pluvieuse pour les confronter aux eaux prélevées à Chalvet et Chez Lélène et ainsi remonter à une altitude moyenne de recharge. La localisation des points de prélèvement est reportée sur l'illustration 29.

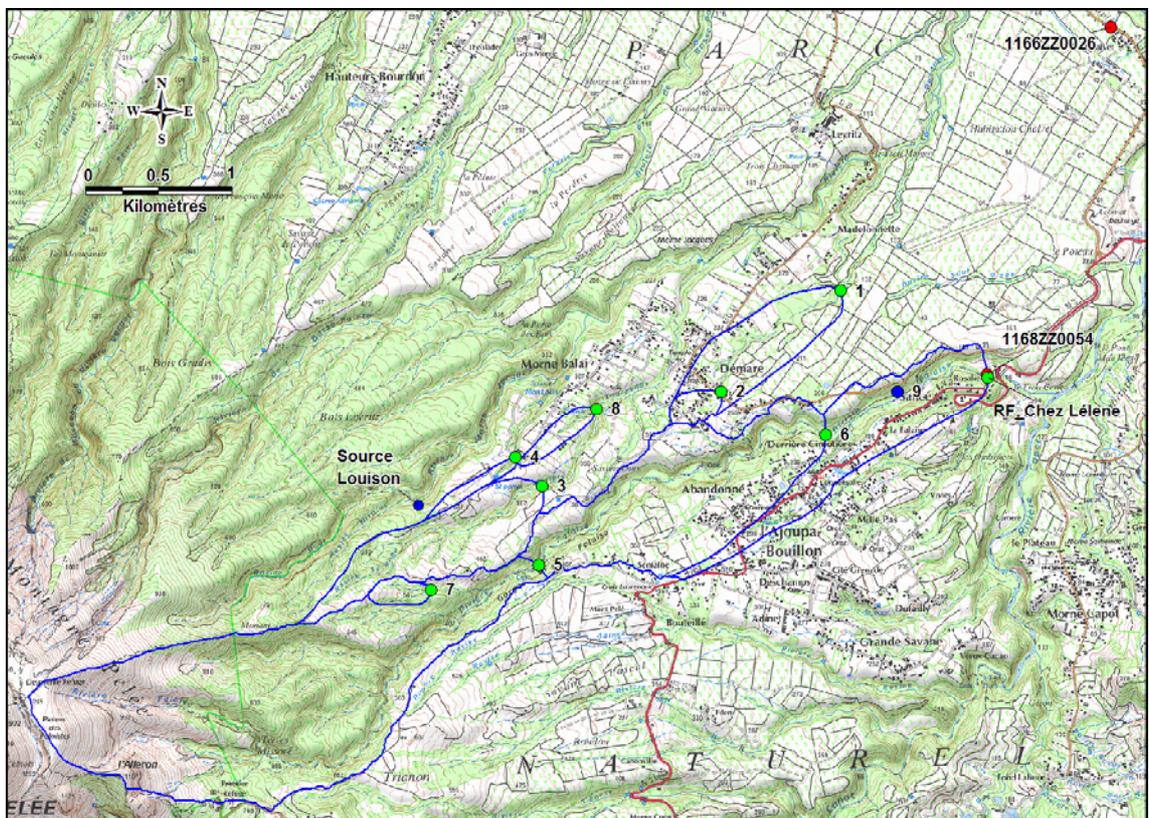


Illustration 29 : Localisation des points de prélèvements (forages en rouge, sources en bleu et rivières/ravines en vert) et délimitation des bassins versants associés aux points de prélèvement en surface

3.5.1. Enseignements des campagnes spatiales de prélèvements

Les données isotopiques obtenues lors de la campagne de prélèvements de décembre 2011 semblent indiquer une variabilité significative de l'excès en deutérium sur l'ensemble de la zone d'étude. L'excès en deutérium (d-excess ou d) est calculé à partir de l'équation suivante : $d = \delta^2\text{H} - 8 \cdot \delta^{18}\text{O}$. Ce dernier est estimé à 10‰ pour les eaux d'origine océanique sans évaporation (cf. Droite Météorique Mondiale ou DMM).

Dans plusieurs régions du monde aussi bien que pendant certaines périodes de l'année et même certains orages, la valeur de d est différente de 10 ‰, car elle dépend des conditions d'humidité et de température dans la région d'évaporation. Une influence de l'évaporation au-dessus des terres modifie la composition isotopique de l'humidité atmosphérique, augmentant généralement l'excès en deutérium. Ainsi, sur le pourtour méditerranéen, on retrouve régulièrement une valeur de d de +22‰ dans les eaux de pluies. De même, dans la forêt amazonienne, la vapeur d'eau peut avoir un excès en deutérium supérieur à +10‰. La quantité totale de l'eau ré-évaporée à partir des plantes, du sol et des eaux libres intervient dans la plupart des cas pour près de 50% des précipitations. Dans divers cas, l'excès en deutérium augmente avec l'altitude.

Sur le secteur d'étude on observe que les points d'eau de surface prélevés aux plus hautes altitudes ont un excès en deutérium élevé à l'exception du point 7 (petite ravine affluente de la rivière falaise) (Illustration 30).

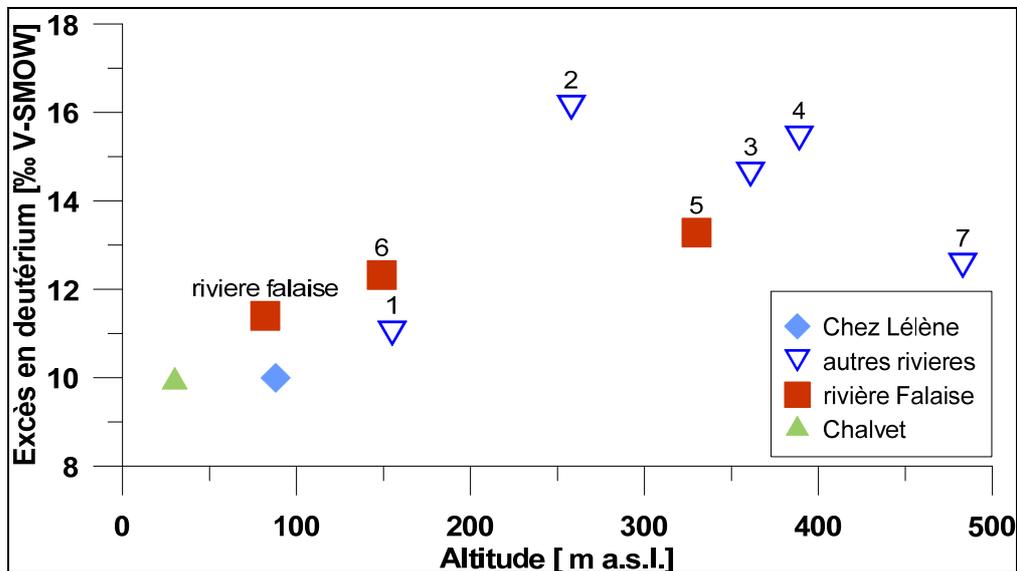


Illustration 30 : Évolution de l'excès en deutérium avec l'altitude pour les eaux de surface et des forages collectés en décembre 2011

Ainsi, partant du principe d'un marquage (d-exces) avec l'altitude, l'influence des apports des eaux souterraines sur la rivière Falaise, soulignée par utilisation de la conductivité ou des rapports Ca/Na et Mg/Na (§ 3.3), est également mis en

évidence par les données isotopiques (Cf. évolution de d-excess d'amont en aval : des points 5 vers 6 vers rivière Falaise, Illustration 30).

Les points de prélèvements 2, 3 et 4, correspondant à des ravines, présentent un excès en deutérium plus important que les autres points d'eau. Le point de prélèvement 2 (ravine) présente la conductivité électrique la plus faible (36,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$) et draine un bassin topographique très réduit (0,07 km^2). Compte-tenu des conditions pluvieuses précédant les prélèvements, ces eaux correspondent très probablement à des eaux de pluie. Du point de vue des isotopes stables de l'eau, ce point s'aligne sur la droite des pluies établie en Guadeloupe (Benauges et al., 1980 ; Illustration 30). Cela semble également être le cas pour les points de prélèvement 3 et 4.

Sur la base de ces premiers résultats, il avait été décidé d'analyser les isotopes stables de ces eaux à un pas de temps mensuel dans le but d'appréhender les fluctuations intra-annuelles de la pluie locale. Cependant, avec un début de saison des pluies très sec, la ravine du point 2 s'est avérée sèche à chacune de nos visites tandis que les eaux des points 3 et 4 présentaient une composante d'eau souterraine certaine (conductivité électrique en forte augmentation en juin et juillet 2012 : de l'ordre de 120 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour les 2 points).

3.5.2. Élaboration d'une droite des pluies locales

Vu l'impossibilité de s'appuyer sur les points 2, 3 et 4 pour caractériser les eaux de pluie, il a été décidé d'installer 2 pluviomètres afin de préciser l'interprétation des données isotopiques. En effet, on ne dispose pas pour la Martinique de droites des précipitations locales permettant de situer les eaux de surface et souterraines dans le contexte régional.

Les 2 pluviomètres ont été mis en place en juin 2012 : l'un à proximité du parking de l'Aileron (800 m NGM), l'autre à proximité du forage de Chalvet (30 m NGM). Les fréquences de prélèvement ont finalement été les suivantes : 3 cumuls mensuels (juillet, septembre et octobre) et 4 cumuls hebdomadaires (du 23/07 au 20/08).

La variation de l'excès en deutérium selon l'altitude est confirmée. La pluie de l'Aileron (amont du bassin) présente systématiquement un excès en deutérium plus marqué que la pluie à Chalvet : respectivement entre 11 et 12,5 contre 8 à 9%.

Dans le cas de notre secteur d'étude, et comme évoqué précédemment, les effets d'altitude sur la composition isotopique des eaux semblent donc être masqués par des phénomènes de recyclage de la pluie. Météo France confirme ces phénomènes sur le massif de la Pelée même s'ils ne sont pas aujourd'hui quantifiables (communication orale).

Ainsi, du fait de cette différence d'excès en deutérium, il n'est pas possible de définir une droite météorique locale unique. Sur l'illustration 30, ont été replacées la droite météorique locale calculée à l'Aileron, celle calculée à Chalvet, celle calculée en Guadeloupe (Benauges, 1980) ainsi que la droite météorique mondiale (DMM). La

DMM, d'équation $\delta^2\text{H} = 8 \times \delta^{18}\text{O} + 10$ (Craig, 1961), se situerait entre les 2 droites météoriques locales.

Les droites météoriques locales ainsi déterminées devront être révisées lorsque des données complémentaires le permettront. En effet, on constate une très forte variabilité des teneurs isotopiques sur les quelques semaines du suivi ce qui indique des modes de formation des épisodes pluvieux variés sur une courte période.

La principale difficulté d'interprétation des mesures isotopiques réside dans le fait que les zones d'influence des 2 signaux de pluie ne sont pas connues. En d'autres termes, jusqu'à quelle altitude, la pluie dite « aval » (à Chalvet) présente cette signature isotopique ?

Les eaux de la rivière Falaise et les ravines prélevées aux points 1 et 7 se situent sur la droite météorique locale « Aileron » (pluie d'altitude).

Les deux forages et la source Sancé (point 9 en pied de falaise, Illustration 29) sont isotopiquement similaires signifiant des caractéristiques moyennes de recharge (gamme d'altitude, période, localisation) identiques (Illustration 30). Ainsi, pour le calcul de l'âge moyen des eaux captées par la méthode des CFCs, une température et une altitude moyenne de recharge quasi-identique pourront être retenues (jusqu'alors une hypothèse différente était proposée).

Dans l'objectif de disposer d'une référence pour une eau souterraine prélevée plus en amont, la source Louison (460 m NGM) a été échantillonnée en juin 2012. La signature isotopique est cette fois très distincte de celle des eaux souterraines prélevées plus en aval. Elle est caractérisée par un excès en deutérium plus important et s'aligne sur la droite des pluies à l'Aileron (Illustration 31). Elle serait donc uniquement rechargée par des précipitations caractéristiques de celles analysées à l'Aileron (pluies d'altitude).

Le point 8 (290 mNGM) présente la minéralisation la plus importante (136 $\mu\text{S}/\text{cm}$) des points de surface, excepté la rivière Falaise au niveau de Chez Lélène (183 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Du point de vue isotopique, le point 8 semble par ailleurs s'aligner avec les eaux souterraines et les pluies de Chalvet (Illustration 30).

Les signatures isotopiques des eaux de Chalvet, de Chez Lélène, de la source Sancé et du point 8 s'alignent globalement sur la droite des pluies mondiales. Ces eaux auraient donc pour origine un mélange entre des eaux précipitées en altitude (droite des pluies locales à l'Aileron) et des eaux précipitées à l'aval (droite des pluies à Chalvet). Dans ce mélange, la proportion des précipitations dites « aval » semble prédominante avec une composition isotopique tendant davantage vers la droite des pluies à Chalvet (Illustration 30).

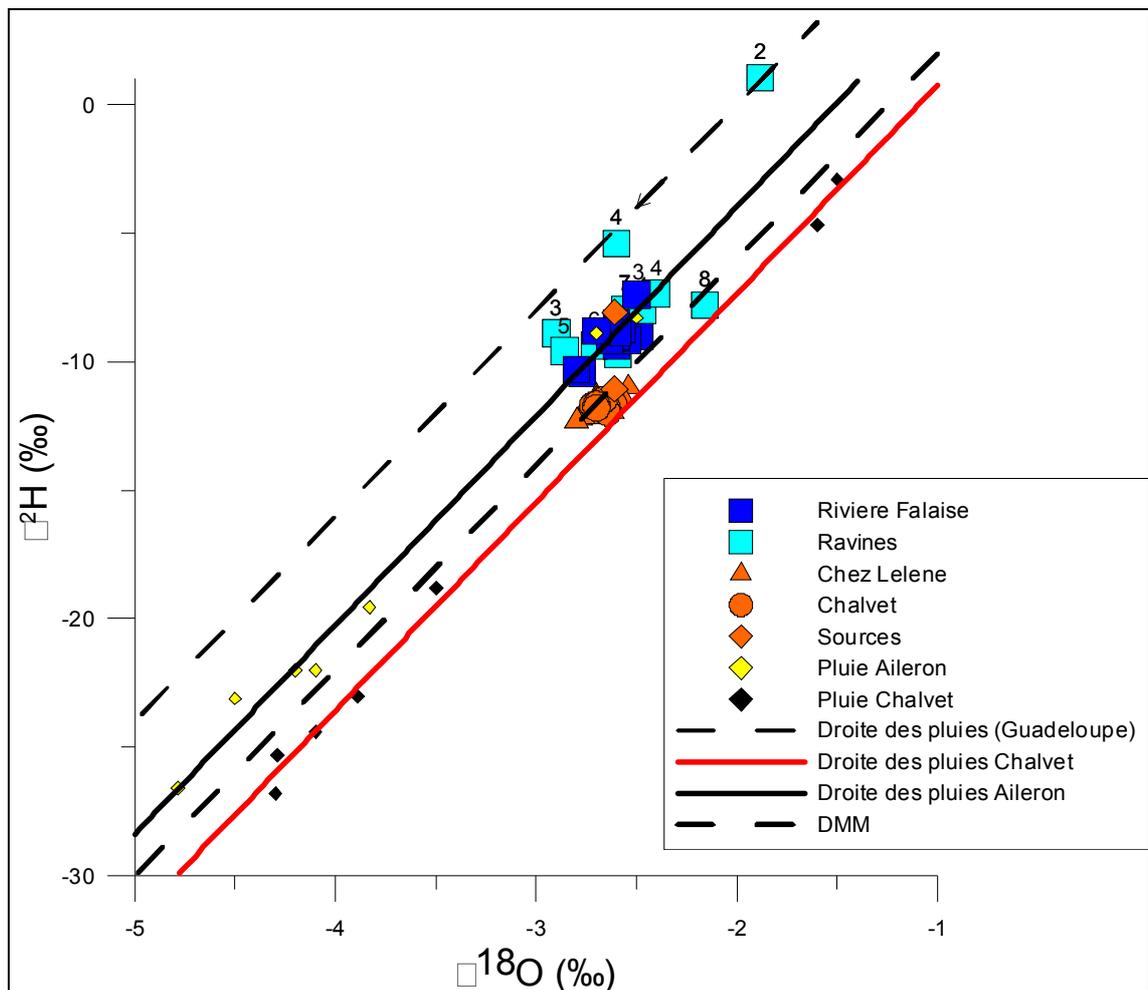


Illustration 31 : δ^2H vs $\delta^{18}O$ pour les eaux prélevées de décembre 2011 à août 2012

3.5.3. Suivi temporel des eaux souterraines et de surface

Sur la période du suivi, de décembre 2011 à août 2012, la composition isotopique des eaux souterraines à Chalvet et Chez Lélène ne montre pas d'évolution particulière au regard des incertitudes analytiques (Illustration 32).

Pour les eaux au forage Chalvet, le regroupement des points montre que le système est très fortement tamponné, en accord avec des concentrations en CFCs (Cf. § 3.7) et une composition chimique stables.

Pour le forage Chez Lélène, il apparaît une plus grande dispersion des données mais elles demeurent dans la marge d'incertitude analytique.

Comme attendu, la variabilité saisonnière de la rivière Falaise reflétant la variabilité saisonnière des pluies à l'Aileron est, elle, significative sur la période d'étude. Les points qui s'écartent le plus de la droite des pluies à l'Aileron, avec un excès en deutérium plus faible (c'est-à-dire décalé vers le pôle eaux souterraines), correspondent à des prélèvements réalisés pendant la saison sèche (12/12/11, 17/01/12, 13/02/12 et 04/04/12, cf. Illustration 33). Cette observation est cohérente avec un soutien de nappe plus marqué en période de carême et une dilution plus importante par les eaux de pluie d'altitude (ou superficielles) en période humide.

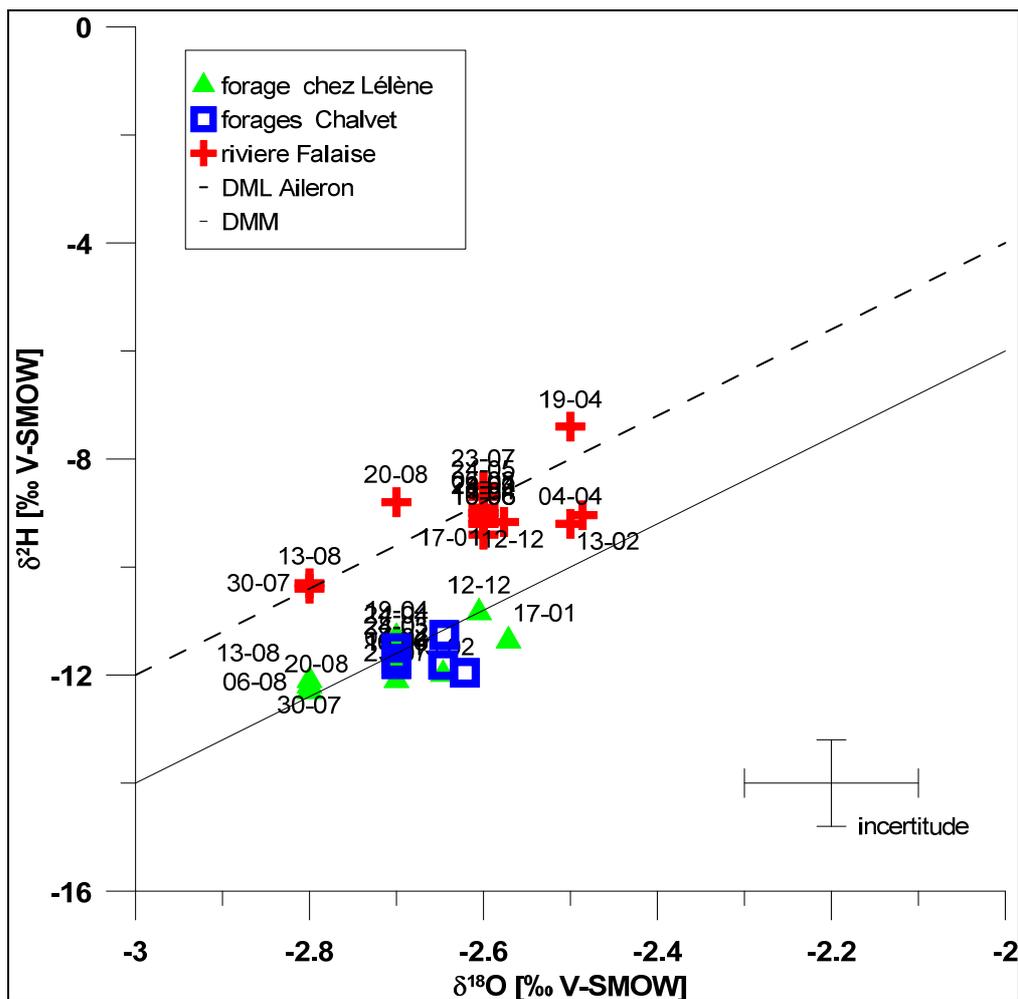


Illustration 32 : $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ de décembre 2011 à août 2012 aux forages et eau de la rivière falaise au niveau de Chez Lélène (dates de prélèvement indiquées)

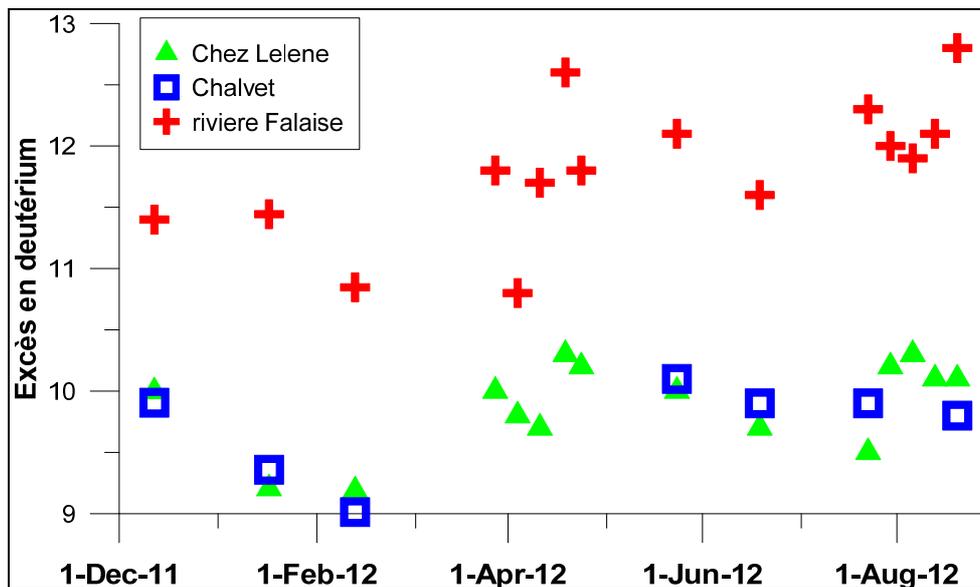


Illustration 33 : Évolution temporelle de d-excess de décembre 2011 à août 2012 aux forages et dans la rivière falaise au niveau de Chez Lélène

3.5.4. Altitude moyenne de recharge

Les deux signatures différentes de pluie ne permettent pas de raisonner en termes de gradient altitudinal comme c'est souvent le cas dans d'autres contextes. Par exemple, des gradients de 0.3 ‰ en $\delta^{18}\text{O}$ pour 100 m d'altitude sont souvent retrouvés dans la bibliographie (Etcheverry, 2002).

Comme vu précédemment, les eaux des 2 forages sont majoritairement rechargées dans une zone où la pluie présente un signal isotopique du type Chalvet.

La zone d'influence de cette pluie dite « aval » (à Chalvet) n'est pas connue, mais, au regard des résultats isotopiques obtenus au point 8 (290 m NGM, avec un bassin topographique remontant jusqu'à 400 m NGM) et à la source Louison (460 m NGM), on peut faire l'hypothèse d'une limite d'altitude maximum de l'ordre de 350 m NGM.

En conséquence, les zones principales de recharge seraient respectivement comprises entre 30 et 350 m NGM pour le forage Chalvet et entre 90 et 350 m NGM pour le forage Chez Lélène. Ce résultat est cohérent avec la première interprétation hydrogéologique basée sur l'étude géologique et hydrochimique des relations nappe-rivière (cf § 3.4).

Il faut cependant rappeler que, même si sa contribution est minoritaire, une recharge plus en altitude a été mise en évidence (pluie à l'Aileron). Il est, par conséquent, probable que les bassins d'alimentation des forages s'étendent jusque sur les flancs de la montagne Pelée.

L'illustration 34 propose des limites pour les bassins d'alimentation des forages Chalvet et Chez Lélène avec report des principales zones de recharge. La délimitation est basée sur la topographie et la géologie (formations déposées dans les paélovallées dont l'axe suit la plus grande pente du versant de la Pelée), et les principales zones de recharge sont définies par l'hydrochimie.

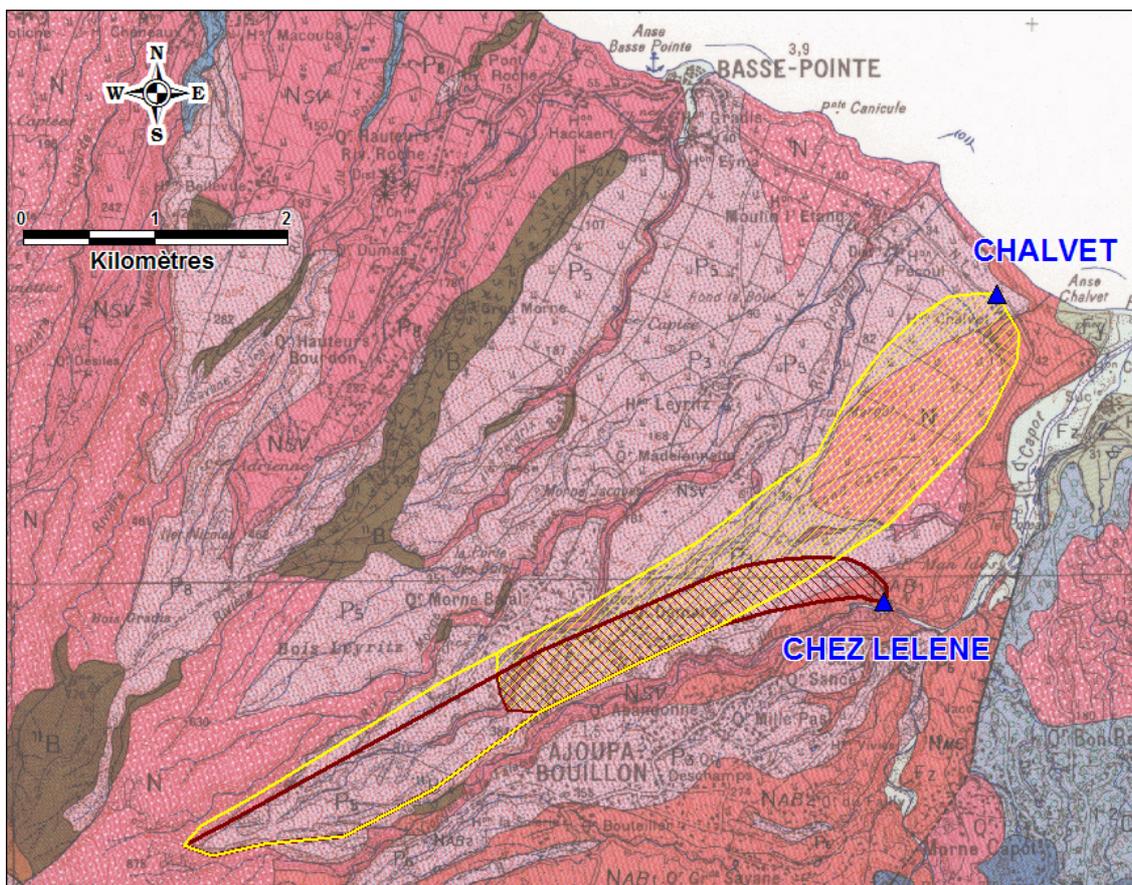


Illustration 34 : Délimitation approximative des bassins d'alimentation des forages Chez Lélène et Chalvet (les zones hachurées correspondent aux principales zones de recharge)

3.6. ÂGES MOYENS DES EAUX SOUTERRAINES

3.6.1. Présentation succincte de la méthode

L'âge de l'eau est le temps qui s'est écoulé entre le moment où la goutte d'eau est entrée dans le système et le moment où elle est collectée pour analyse. Le temps de résidence est le temps que met cette goutte d'eau pour passer de la zone de recharge à la zone de décharge d'un aquifère. Dans la zone de décharge, l'âge de l'eau est égal à son temps de résidence, alors qu'en un point quelconque de l'aquifère ces deux notions diffèrent. L'âge apparent est plus généralement utilisé ici, car les méthodes de datation proposées permettent de définir l'âge moyen d'un ensemble de gouttes d'eau

et non l'âge exact de chaque goutte d'eau. Une description sommaire de la méthode de datation des eaux jeunes (CFC et SF₆) est présentée afin d'en donner les limites.

Les CFCs (chlorofluorocarbones comprenant CFC-11, CFC-12, CFC-113 et également appelés fréons) ne sont pas présents naturellement dans l'atmosphère. Leur première synthèse a été effectuée en 1928 et leur commercialisation a commencé vers 1930. En tenant compte des limites de quantification de ces gaz, les CFCs peuvent permettre une datation des eaux plus récentes que 1950 (soit un âge de quelques dizaines d'années). Le SF₆, utilisé principalement comme isolant, a commencé à être relâché dans l'atmosphère de manière significative à partir des années 1970. Contrairement aux CFCs, ce gaz peut aussi être d'origine géogénique, notamment au sein des formations volcaniques (Koh *et al.*, 2006). La datation des eaux nécessite une comparaison entre les teneurs en gaz dissous dans les eaux souterraines et les teneurs de ces mêmes gaz dans l'atmosphère. Ces dernières sont connues, car mesurées en routine à plusieurs stations. (Programme ALE/GAGE/AGAGE). Les données de concentrations de CFCs rejetés dans l'atmosphère avant 1970 ont été estimées à partir des informations sur la production de ces gaz (McCarthy *et al.*, 1977). Dans cette étude, les chroniques d'entrées pour les CFC et le SF₆ sont celles de Ragged Point, La Barbade (Prinn *et al.*, 2000).

Pour les CFCs et le SF₆ il est nécessaire de calculer les concentrations en gaz dissous dans l'eau à partir des concentrations de l'air suivant la loi de Henry. Cette loi intègre des paramètres tels que l'altitude et la température moyenne de la recharge et la salinité des eaux, paramètres aisés à obtenir sur le terrain, sauf lorsque le modèle hydrogéologique conceptuel est peu connu comme c'est le cas en Martinique).

D'autres facteurs affectent l'estimation des âges apparents par les CFCs et le SF₆ comme les apports anthropiques ou naturels (pour le SF₆) régionaux, l'épaisseur de la zone non saturée, l'excès d'air, l'effet de sorption, la dégradation microbienne et la contamination locale à l'échantillonnage. L'utilisation de plusieurs traceurs et les précautions prises lors du prélèvement permettent toutefois de contrôler ces effets.

Quel que soit le traceur utilisé, l'évaluation des temps de résidence nécessite, pour décrire le fonctionnement hydrodynamique, l'utilisation de modèles empiriques de type piston, exponentiel (composants d'âges différents dont les proportions décroissent exponentiellement avec l'âge) ou mélange binaire (à deux pôles).

Les prélèvements pour la mesure des CFCs et SF₆ dissous dans l'eau ont été effectués suivant le protocole décrit par l'IAEA (2006). Les CFCs et SF₆ sont mesurés à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un capteur à détecteur d'électron par le *Spurrenstofflabor, Wachenheim*, en Allemagne.

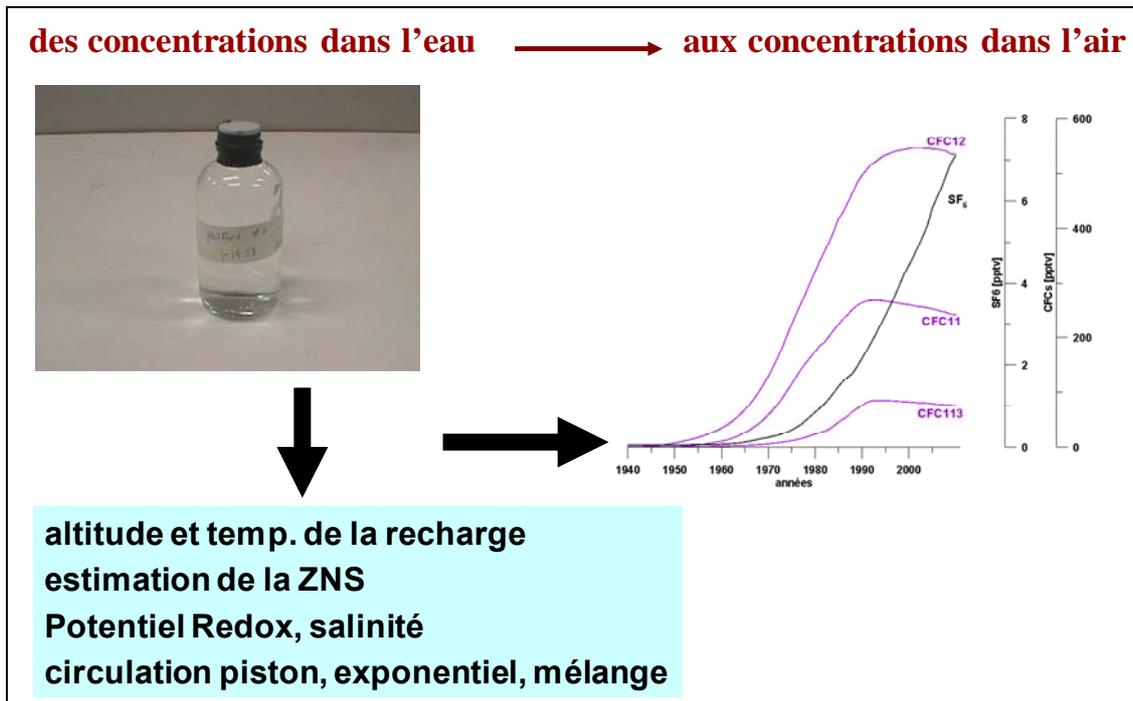


Illustration 35 : Méthodologie de datation des eaux par les CFCs (Gourcy, 2011)

3.6.2. Résultats

Prenant en compte les informations obtenues à l'aide des outils isotopiques (faible variabilité temporelle de l'origine de la recharge, pas ou faible influence des eaux de surface, température et gammes d'altitude moyenne de recharge des eaux souterraines aux deux forages similaires), il a été possible de reprendre l'ensemble des données de CFC et SF₆ disponibles à ce jour et d'estimer le temps moyen de résidence des eaux (données acquises dans le cadre du suivi mensuel DCE).

Pour les 2 forages, la température et l'altitude de recharge ont été fixées à 25 °C et à 200 m NGM.

Pour les eaux de Chez Lélène, les CFC-12 et CFC-113 semblent les traceurs les plus fiables. On note, en effet, une contamination systématique en CFC-11 et fréquente en SF₆. La contamination peut être due à la présence de décharges sauvages (+ production de SF₆ d'origine naturelle avec un sous-sol riche en sulfates et fluor).

On observe une variation saisonnière pour ces gaz inférieure à l'incertitude analytique (Illustration 36).

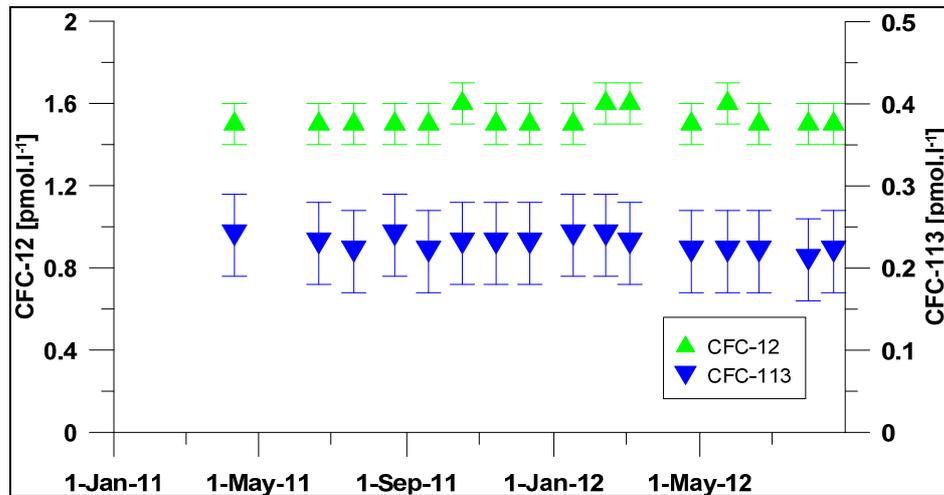


Illustration 36 : Évolution saisonnière des teneurs en CFC-12 et CFC-113 au forage de Chez Lélène

Les données de CFC-12, CFC-113 ainsi que quelques valeurs de SF₆ permettent d'estimer que les eaux au forage Chez Lélène ont un âge moyen compris entre 5 et 8 ans. L'âge des eaux de plusieurs années et les faibles variations des paramètres chimiques et isotopiques lors des suivis mensuels vont dans le sens d'un modèle conceptuel d'aquifère tamponné à stockage élevé (pour expliquer les faibles variations mensuelles de la chimie) et d'un modèle de recharge de type piston (pour expliquer le temps de résidence des eaux de plusieurs années). Ce modèle est cohérent avec les formations pyroclastiques (très poreuses et généralement perméables) qui composent l'aquifère. Il n'est pas exclu qu'une très faible part d'eau de pluie ou de ruissellement soit apportée aux eaux souterraines.

Pour les eaux de Chalvet, les CFC-12 et CFC-113 semblent également les traceurs les plus fiables. On observe également une variation saisonnière pour ces gaz inférieure à l'incertitude analytique (Illustration 37).

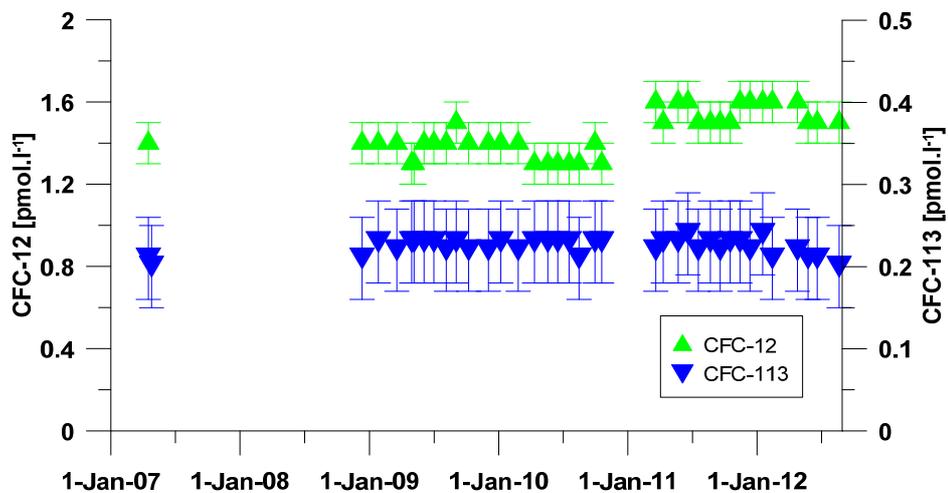


Illustration 37 : Évolution saisonnière des teneurs en CFC-12 et CFC-113 au forage de Chalvet

À partir de ces concentrations en CFC et SF₆, **les temps de résidence moyen calculés pour les eaux de Chalvet sont du même ordre de grandeur que Chez Lélène : compris entre 5 et 8 ans.** Il est rappelé qu'il s'agit d'un âge moyen, résultant d'un mélange d'eaux plus anciennes (rechargées en altitude) et plus récentes. Le modèle hydrogéologique conceptuel de l'aquifère de Chalvet apparaît très similaire à celui de Chez Lélène sur la base de l'ensemble des approches hydrochimiques et isotopiques.

Pour Chalvet, les hypothèses de calcul retenues jusqu'alors aboutissaient à des temps de résidence plus importants, avec des âges moyens compris entre une dizaine et une vingtaine d'années (Arnaud et al., 2011). La nouvelle évaluation, plus robuste, est, par ailleurs, plus cohérente avec l'observation d'une contamination par des pesticides d'usage récent (métalaxyl, S-métolachlore, propiconazole, diuron).

Enfin, d'un point de vue opérationnel, compte tenu de concentrations très stables, l'analyse des CFCs et du SF₆ à la fréquence semestrielle apparaît suffisante pour ces 2 forages. En effet, des variations pourraient n'être observables qu'en contexte piézométrique très contrasté (très hautes ou très basses eaux).

3.7. SUIVI DES CONCENTRATIONS EN CHLORDÉCONE

L'illustration 38 présente, sur le bassin d'alimentation des 2 forages, la répartition de la pression en chlordécone, basée sur l'historique de la sole bananière depuis 1970. La pression s'exerce principalement jusqu'à 230 m NGM, c'est-à-dire dans la zone de recharge principale des deux ouvrages (< 350 m NGM). Le SIG sol (DAAF, 2012) montre cependant des parcelles contaminées plus en amont (parcelles représentées en gris) qui peuvent être incluses dans la partie la plus haute des bassins d'alimentation.

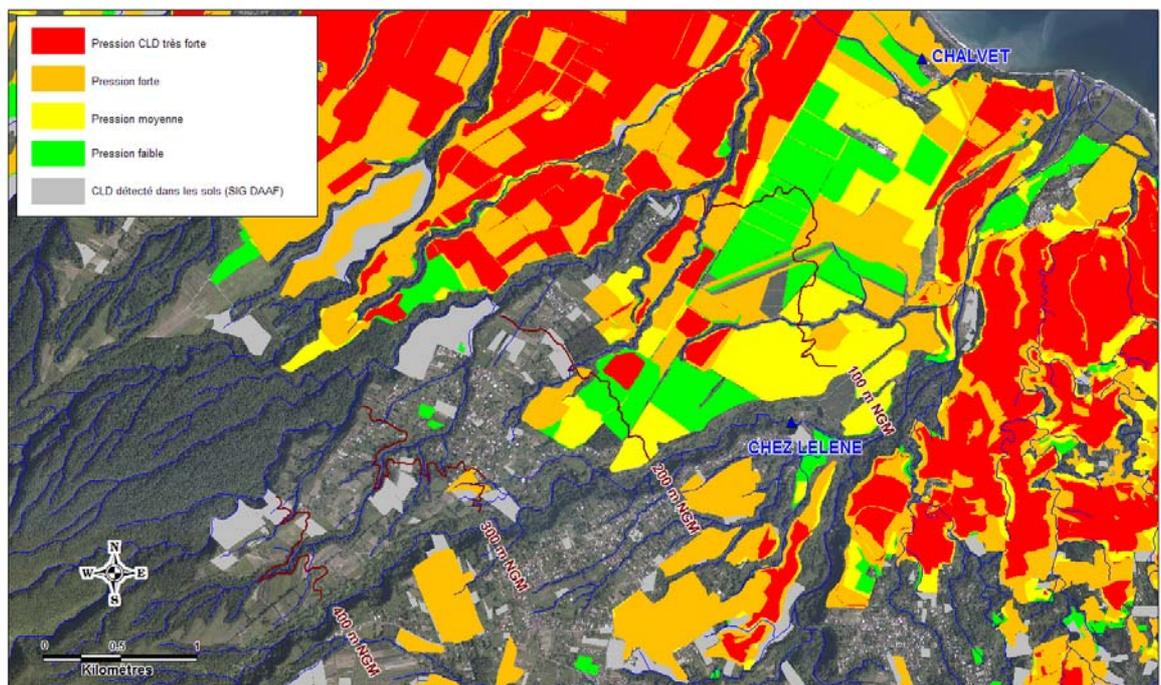


Illustration 38 : Pressions en chlordécone à l'amont des forages Chalvet et Chez Lélène (Desprats, 2012)

3.7.1. Suivi semestriel sur l'ensemble du réseau de surveillance

Avec un contexte hydrogéologique pourtant différent, une évolution similaire des concentrations en chlordécone avait été observée entre le forage de Chalvet et la source de Trinité, suivie à une fréquence mensuelle de décembre 2008 à janvier 2011 (Arnaud et al., 2011).

De la même manière, si on s'intéresse à l'ensemble des stations du réseau DCE suivies à une fréquence semestrielle, des tendances communes sont observées (Illustration 39) :

- augmentation quasi-systématique des concentrations entre la fin de la saison sèche (prélèvement d'avril) et la fin de saison des pluies (novembre) ;
- avec une année 2009 particulière où une très forte augmentation de la chlordécone est mesurée (valeur maximale pour tous les points lors de la campagne de saison des pluies). Avec le suivi mensuel alors déjà en place sur Chalvet et Trinité, on s'aperçoit que la forte augmentation a en fait eu lieu au cours du mois de juin 2009 pour ces 2 points ;
- l'année 2006 semble « atypique » avec une concentration en chlordécone qui baisse entre avril et novembre pour toutes les stations.

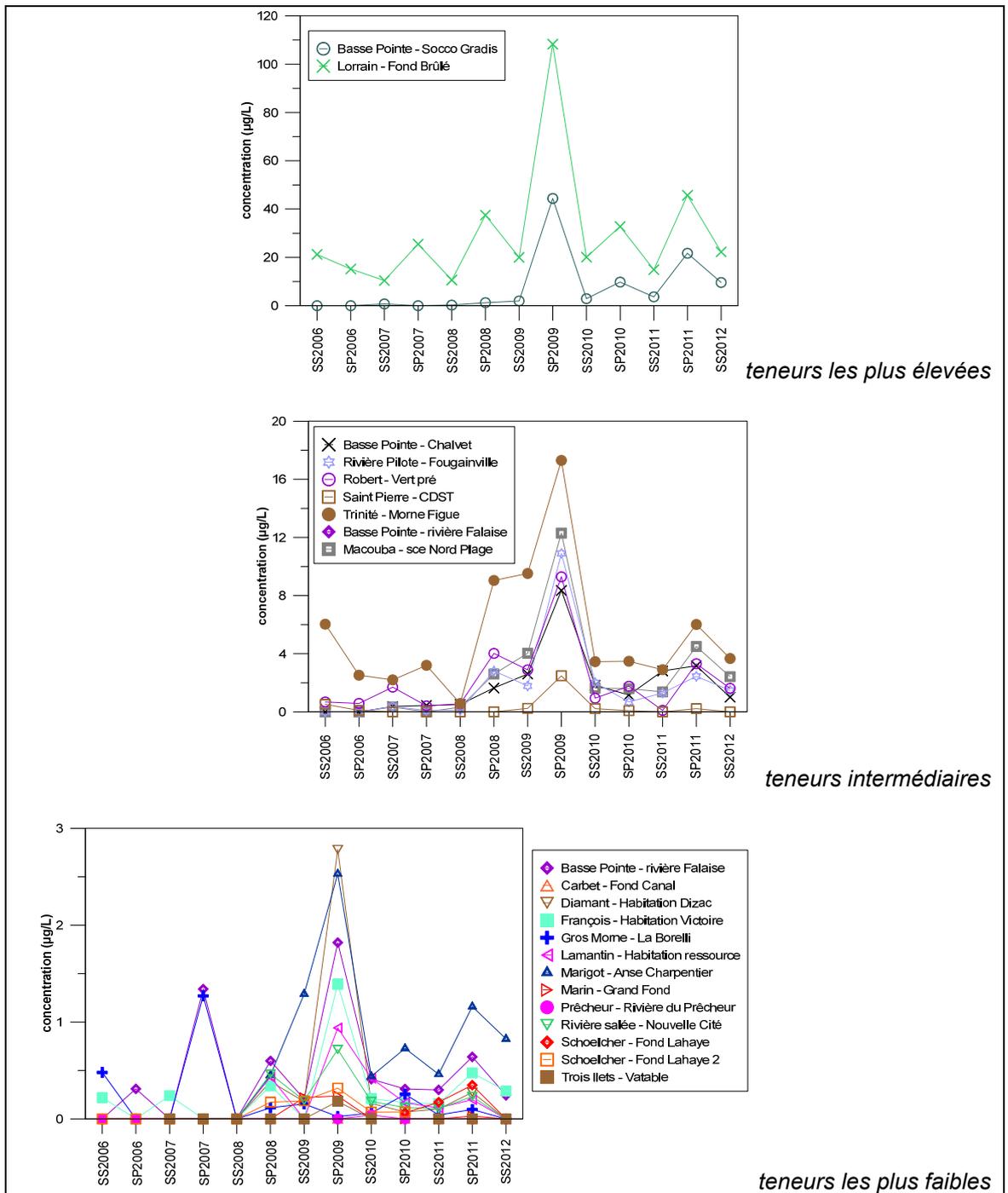


Illustration 39 : Évolution des teneurs en chl a : campagnes semestrielles de saison sèche (SS) et saison des pluies (SP) (regroupement par niveau de contamination)

3.7.2. Suivi mensuel à Chalvet et Chez Lélène

Le suivi des produits phytosanitaires à une fréquence mensuelle a débuté en décembre 2008 à Chalvet et en avril 2011 Chez Lélène (Illustration 40).

Comme déjà présenté dans les rapports annuels de la surveillance des eaux souterraines (Arnaud et al., 2011 ; Arnaud, 2012), le suivi mensuel met en évidence des chroniques de concentrations structurées venant notamment valider les variations observées lors du suivi semestriel.

À deux exceptions près (novembre 2006 et novembre 2007), la contamination par la chlordécone est plus importante au droit de Chalvet (jusqu'à 9 µg/L contre 1.75 µg/L pour Chez Lélène). Il faut cependant noter que les concentrations sont du même ordre de grandeur pour les deux derniers prélèvements réalisés (début et fin octobre 2012). Les variations sont également d'amplitude plus modérée Chez Lélène pour l'ensemble de la chronique disponible.

Le tableau de l'illustration 42 présente les principales valeurs statistiques des deux chroniques de mesure.

L'illustration 41 permet de comparer, depuis 2008, les évolutions de concentration au droit des deux forages. Jusqu'au 23 juillet 2012, les évolutions sont identiques d'un forage à l'autre avec des amplitudes différentes. Jusqu'à cette date, une seule exception est à signaler : le 17 janvier 2012 où la concentration est en baisse Chez Lélène et en hausse à Chalvet.

En revanche, depuis fin juillet 2012, il est observé une évolution différente des concentrations en chlordécone avec :

- une stabilisation de la concentration avec une légère tendance à la hausse du 23 juillet au 25 octobre pour Chez Lélène (concentration de 0.35 µg/L le 25 octobre 2012) ;
- une baisse des concentrations pour Chalvet (de 1.09 à 0.46 µg/L entre fin juillet et fin octobre).

Enfin, l'évolution de la chlordécone n'est similaire à aucune autre molécule détectée alors que des schémas d'évolution identiques ont par exemple été mis en évidence au pas de temps mensuel à Chalvet pour les molécules suivantes (Arnaud, 2012) : (1) metalaxyl, hexazinone, métolachlore, diuron et propiconazole ; (2) heptachlore époxyde, dieldrine et beta HCH. Pour la 1^{ère} famille de molécules, les concentrations diminuent fortement au cours du second semestre 2010 pour se stabiliser en 2011 et 2012. La seconde présente 1 à 2 pics de concentrations par an avec des pics plus particulièrement importants en mai 2009 et en août 2011.

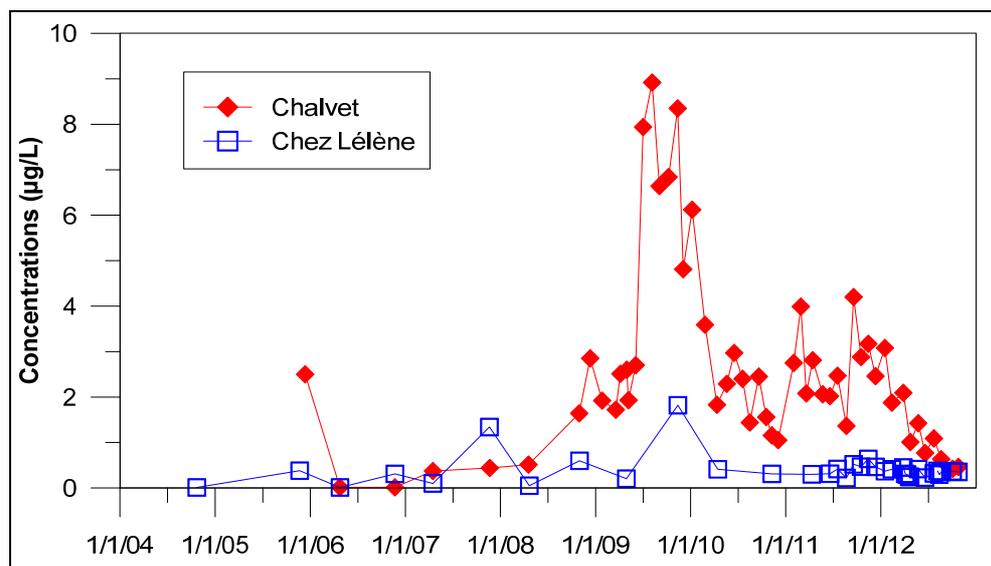


Illustration 40 : Concentrations en chlordécone dans les eaux souterraines à Chalvet et Chez Lélène depuis 2004 (fréquences de mesures variables)

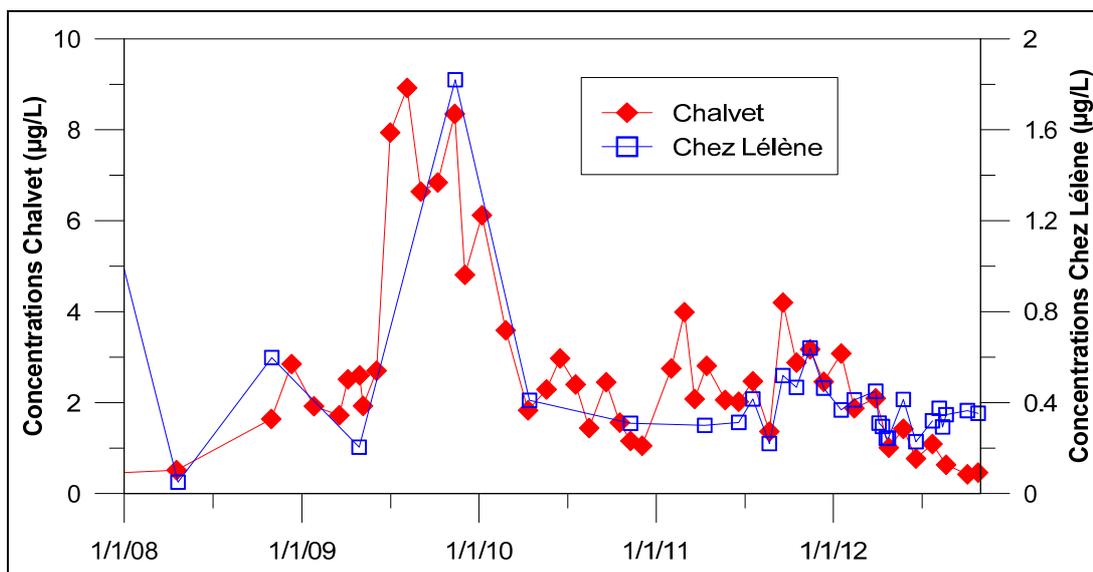


Illustration 41 : Concentrations en chlordécone dans les eaux souterraines à Chalvet et Chez Lélène entre avril 2008 et octobre 2012 (échelles différentes)

	Chalvet	Chez Lélène
Nombre d'observations	53	36
Minimum (µg/l)	0.015	0.01
Maximum (µg/l)	8.920	1.82
Médiane (µg/l)	2.093	0.347
Moyenne (µg/l)	2.589	0.397
Ecart-type (n-1)	2.071	0.333
Variation semestrielle max. (µg/l)	+ 5.375 (avril à nov. 2009)	+ 1.616 (avril à nov. 2009)
variation mensuelle max. (µg/l)	+ 5.240 (juin à juillet 2009)	+ 0.300 (août à sept. 2011)

Illustration 42 : Description statistique des concentrations en chlordécone mesurées à Chalvet et Chez Lélène (les valeurs inférieures à la limite de quantification ont été fixées à LQ/2)

3.7.3. Relation avec la piézométrie

L'augmentation des concentrations en chlordécone est très souvent observée pendant une période de recharge de la nappe, à Chalvet comme Chez Lélène (Illustration 43).

Par exemple, les deux périodes où les évolutions de concentrations sont contradictoires entre les deux forages (§ 3.6.1) correspondent à des évolutions piézométriques différentes :

- prélèvements de janvier 2012 : la piézométrie est encore à la hausse à Chalvet (augmentation de la chlordécone) contrairement à Chez Lélène ;
- depuis mi-janvier 2012, aucune recharge de la nappe n'est observée à Chalvet, ce qui se traduit par une évolution à la baisse des concentrations sur plusieurs mois. Chez Lélène où, au contraire, des recharges sont ponctuellement enregistrées (avril-mai et juillet-août), des pics de concentration sont mesurés et la tendance générale des derniers mois est ainsi à une stabilisation des concentrations.

En revanche, l'intensité de la recharge ne semble pas contrôler l'amplitude des variations. D'un cycle hydrologique à l'autre, les concentrations fluctuent, en effet, différemment :

- la forte recharge enregistrée au droit de Chalvet entre novembre 2011 et mi-janvier 2012 n'est, par exemple, accompagnée que d'une augmentation modérée de la concentration ;
- au contraire, la très forte augmentation observée en 2009 ne semble pas liée à une recharge particulièrement importante des nappes martiniquaises.

Outre le contexte piézométrique, la disponibilité de la chlordécone susceptible d'être remobilisée va impacter les concentrations observées. Ce processus de remobilisation reste à étudier mais il est probable qu'il soit variable suivant le type de sol (qui varie avec l'altitude). Ainsi, il n'est pas à exclure que selon les sols, des épisodes consécutifs d'infiltration conduiront ou pas à une mobilisation constante d'une quantité de chlordécone. De la même façon, la durée entre les épisodes d'infiltration impacteront probablement ce flux. Compte-tenu des données aujourd'hui disponibles, il est raisonnable de penser que l'évolution des teneurs en chlordécone est gouvernée en partie par les phases de recharge et vidange des aquifères et par le temps de résidence au sein des aquifères.

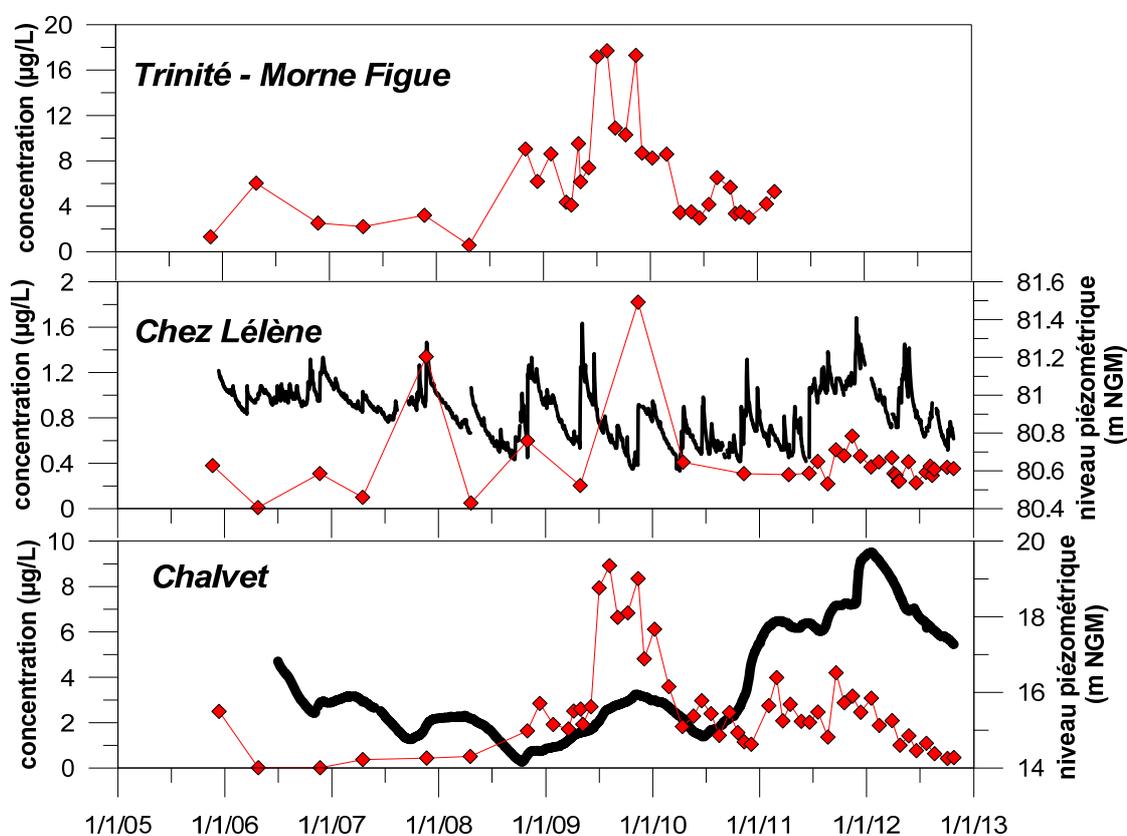


Illustration 43 : Evolutions des concentrations en chlordécone et niveau piézométrique à Chalvet, Chez Lélène et Trinité Morne Figue (source)

3.7.4. Relation infiltration – chlordécone

Un travail encore en cours, visant à modéliser l'impact du changement climatique sur les ressources en eau de Martinique, et entrepris pour le compte de la DEAL, permet de disposer d'une estimation de la pluie efficace et de l'infiltration sur le bassin d'étude pour la période 2005-2010.

Pour cette période, bien que le contexte pluviométrique soit plutôt déficitaire et conduise à une baisse du niveau piézométrique, les cycles intra-annuels restent marqués (Illustration 44). Les plus fortes teneurs enregistrées en 2009 correspondent à la situation suivante : remontée du niveau piézométrique depuis la valeur la plus basse mesurée sur la période 2005-2010 avec une lame d'eau infiltrée importante en mai (début d'hivernage exceptionnellement pluvieux avec deux ondes tropicales les 5 mai et 5 juin 2009). Après juillet 2009, les lames d'eau infiltrées ont été limitées avec un carême 2010 très sec.

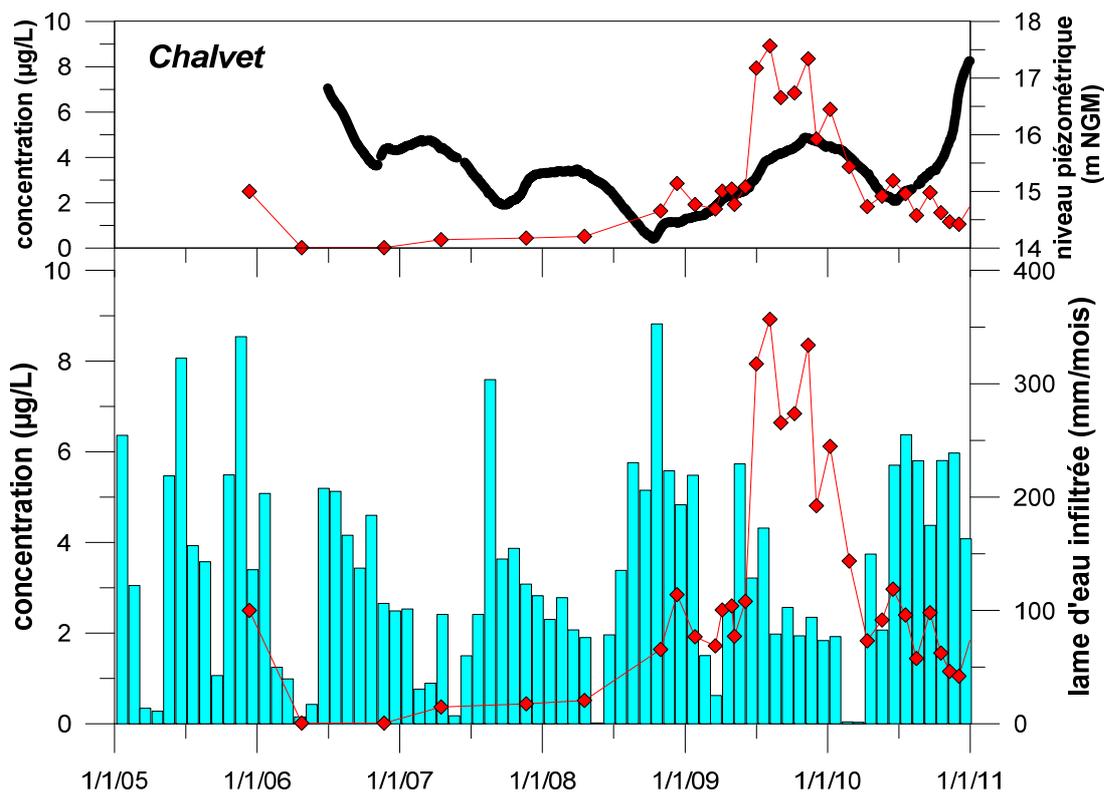


Illustration 44 : Lame d'eau infiltrée mensuellement (mm/mois), piézométrie (n NGM) et concentrations en chlordécone (µg/L) au niveau du forage de Chalvet

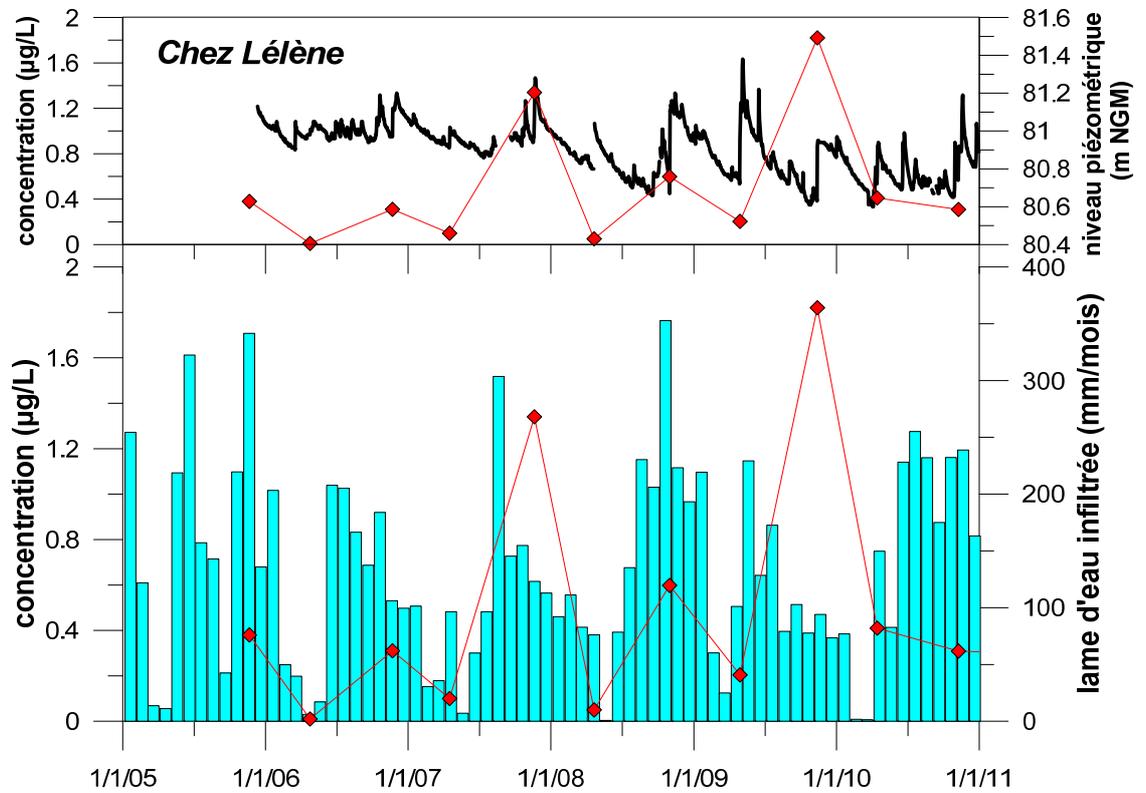


Illustration 45 : Lame d'eau infiltrée mensuellement (mm/mois), piézométrie (n NGM) et concentrations en chlordécone (µg/L) au niveau du forage de chez Lélène

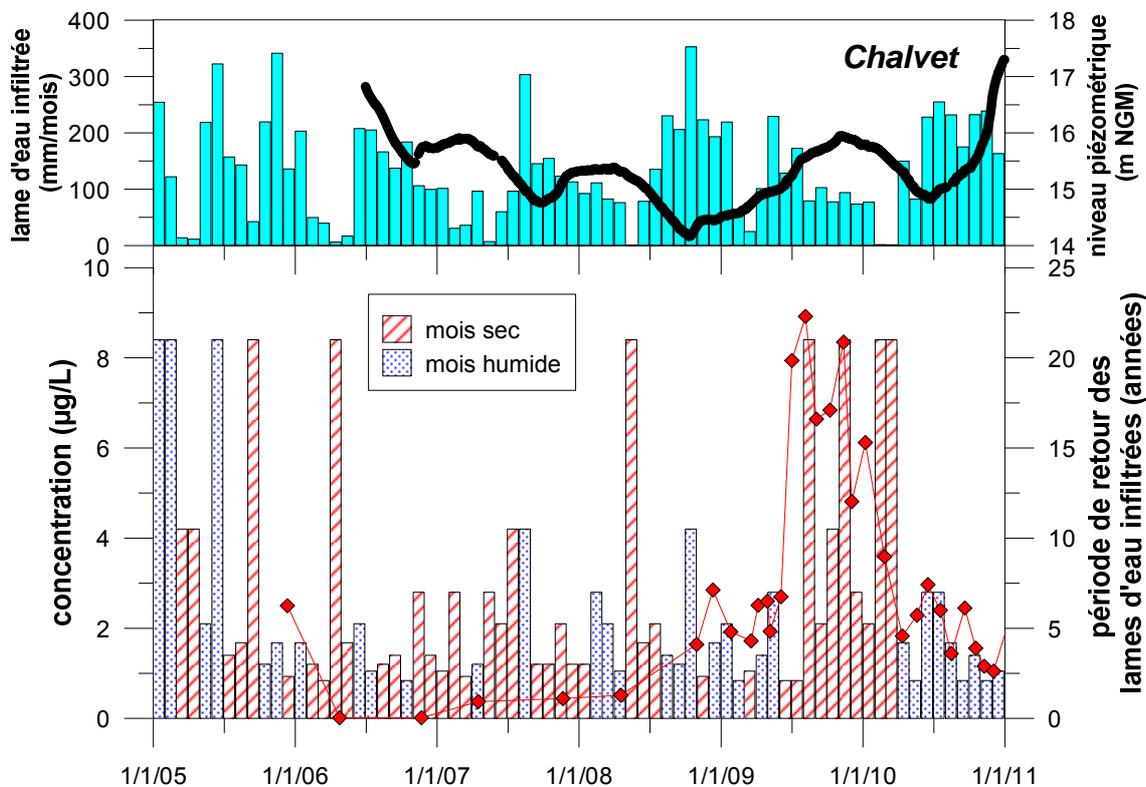


Illustration 46 : Périodes de retour des lames d'eau infiltrées, lames d'eau infiltrées, teneurs en chlordécone et évolution du niveau piézométrique à Chalvet.

Une étude des lames d'eau infiltrées à l'échelle mensuelle est réalisée de façon à mieux décrire le contexte climatique. Pour chacun des mois de la période 1991-2010 pour laquelle les lames d'eau ont été estimées, la distribution des modules pluviométriques est considérée. Il s'agit de déterminer la probabilité de dépassement d'un module considéré. La probabilité de dépassement est alors estimée en distinguant les mois secs des mois humides. Compte-tenu du jeu de données disponible, la période de retour la plus longue est 21 (20 années de mesures + 1).

À Chalvet, les plus fortes concentrations en chlordécone sont observées après des mois d'avril et mai correspondant à des mois humides de périodes de retour 3.5 et 7 années (Illustration 46). Les fortes teneurs sont observées au cours de mois secs avec des périodes de retour supérieures à 5 ans dont 4 mois avec la période de retour la plus élevée, traduisant ainsi le caractère exceptionnel de cette situation.

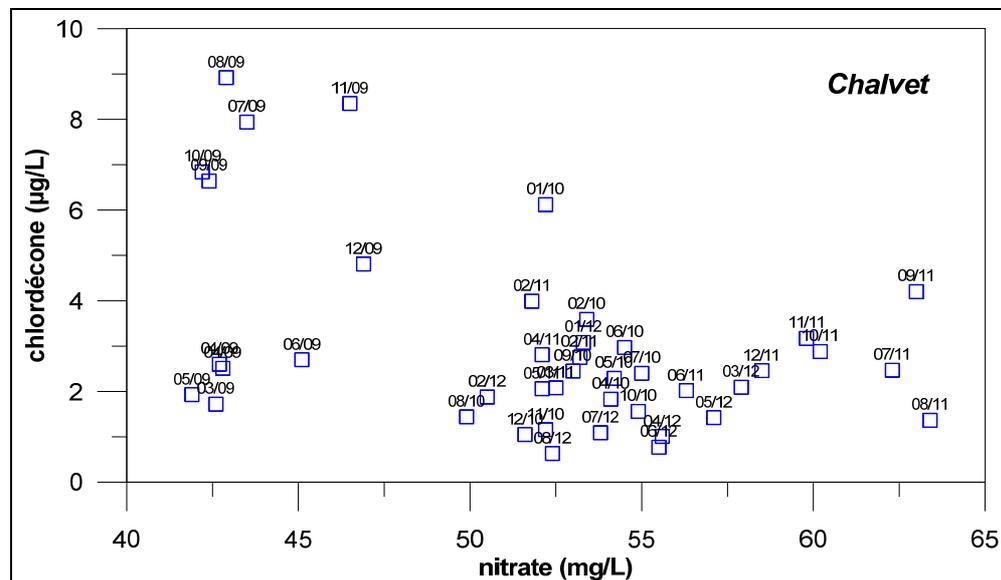
Par conséquent, le pic 2009 pourrait être expliqué par la combinaison de conditions climatiques bien particulières :

- une recharge globalement déficitaire sur plusieurs années (depuis mi 2005, avec toutefois le cyclone Dean) : période pendant laquelle les concentrations en chlordécone sont globalement faibles (exceptées novembre 2007 pour Chez Lélène) ;

- une recharge 2008 plutôt excédentaire accompagnée d'une augmentation des concentrations (moins marquée qu'en 2007 pour Chez Lélène) ;
- un début d'hivernage très pluvieux avec deux ondes tropicales de début mai et du 15 juin 2009 : très forte augmentation au cours du mois de juin des concentrations à Chalvet et Trinité et potentiellement sur les autres points du réseau ;
- carême 2010 très sec : chute des concentrations dès décembre 2009.

3.7.5. Relation composition de l'eau – chlrodécone

La recherche de corrélation entre les différents paramètres mesurés a été entreprise pour les forages de Chalvet, chez Lélène et pour la rivière Falaise. Pour les 2 premiers points d'eau, lorsque toutes les données disponibles sont prises en compte (c'est-à-dire suivi semestriel + suivi mensuel), la concentration en chlrodécone n'apparaît corrélée à aucun paramètre (il en va de même pour les autres points du réseau de surveillance). En revanche, lorsque l'on restreint les données à la période de suivi mensuel (depuis mars 2009 pour Chalvet, depuis avril 2011 chez Lélène et décembre 2011 pour rivière Falaise), des tendances apparaissent. Ainsi, pour Chalvet (Illustration 47 / $r=-0.45$) et Chez Lélène (Illustration 48 / $r=-0.52$), les teneurs en nitrate et chlrodécone sont anti-corrélées alors qu'elles sont corrélées pour la rivière Falaise (Illustration 49 / $r=0.78$).



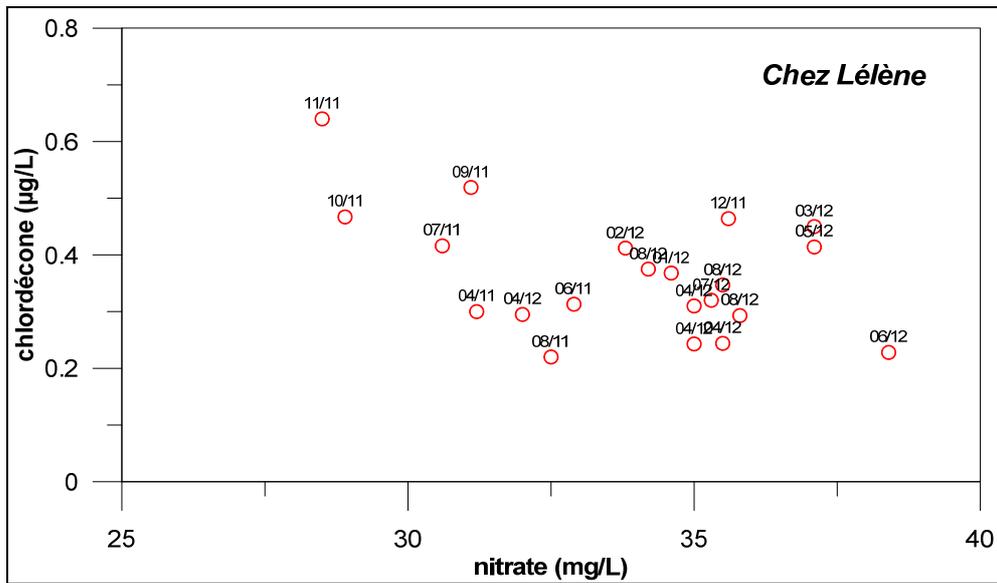


Illustration 48 : Teneurs en chlordécone vs. nitrate chez Lélène durant le suivi mensuel (n = 22 ; mois et année indiqués à chaque point)

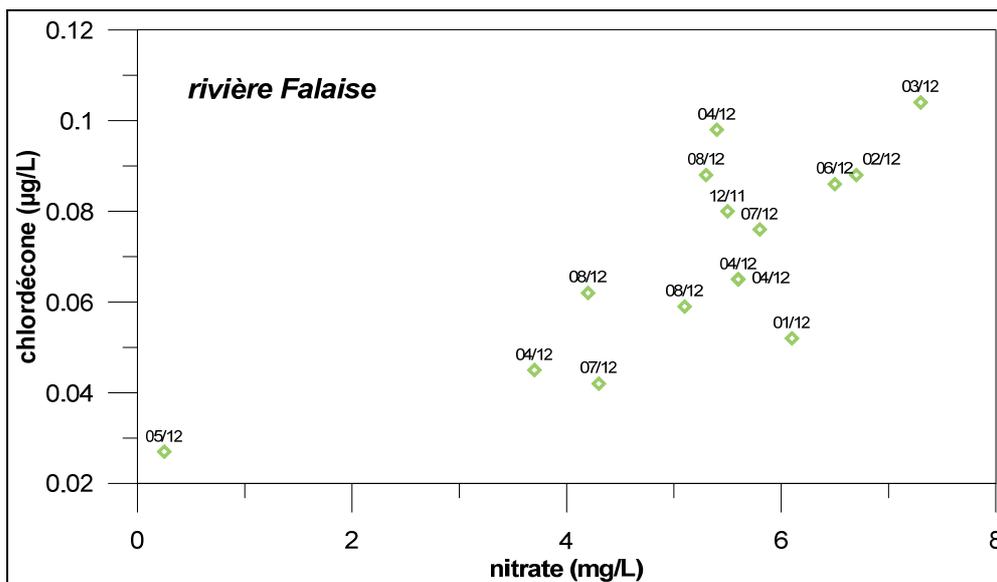


Illustration 49 : Teneurs en chlordécone vs. nitrate à rivière Falaise durant le suivi mensuel (n = 15 ; mois et année indiqués à chaque point)

Le jeu de données actuel semble donc indiquer que, pour les 2 forages, les eaux les plus pauvres en nitrate sont les eaux les plus riches en chlordécone. À l'échelle de la Martinique, une corrélation avait été trouvée entre l'âge de l'eau et la concentration en nitrates, les eaux les plus jeunes étant les plus riches (Vittecoq et al., 2007). Dans le cas présent et pour la période de mesures considérée (plusieurs mois), la datation à l'aide des CFCs et SF6 ne permet pas de conclure sur une éventuelle variation de

l'âge moyen de l'eau en réponse à une infiltration d'eau plus récente (concentrations en CFC fluctuant dans la gamme de l'incertitude analytique). Toutefois, si l'hypothèse est faite que les eaux plus riches en nitrate correspondent à des eaux plus récentes, cela reviendrait à dire que les eaux plus récentes sont globalement appauvries en chlordécone. Ceci est cohérent avec le fait que la teneur en chlordécone est également anti-corrélée à la conductivité électrique qui marque le temps de résidence de l'eau. À ce stade, cela reste cependant hypothétique et ne pourra être confirmé que par la poursuite de l'acquisition des données.

En revanche, l'augmentation des teneurs en nitrate dans la rivière se traduit par une augmentation de la teneur en chlordécone. À nouveau, la contribution et l'impact des eaux souterraines sur la qualité des eaux de surface se marque. En effet, l'eau de ruissellement ou provenant de la Pelée est probablement presque exempte de nitrate et de CLD et dilue les eaux de la rivière lors des périodes de hautes eaux alors que l'eau souterraine a une teneur de l'ordre de 30 mg/L en nitrate et 0.2 à 0.6 µg/L en chlordécone et l'enrichie en période d'étiage.

L'absence de corrélation lorsque l'ensemble du jeu de données est considéré est probablement liée à l'hétérogénéité du pas de temps de mesures. En effet, grâce au suivi mensuel, il apparaît clairement une évolution importante au sein même d'une année. Compte-tenu de ces fluctuations, prendre seulement les 2 données du suivi semestriel d'un côté contre les 12 données mensuelles peut conduire à ce résultat.

3.7.6. Contamination de la rivière Falaise

Le suivi de la rivière a débuté le 12 décembre 2011. Le premier prélèvement a été fait l'objet d'analyses pour 130 produits phytosanitaires. Par la suite, seules la chlordécone et la chlordécone 5B-hydro ont été recherchées.

L'analyse complète du 12 décembre 2011 met en évidence les contaminations suivantes : bromacil (0.1 µg/L), beta HCH (0.0123 µg/L) et chlordécone (0.08 µg/L).

La chlordécone 5B-hydro n'a été quantifiée qu'une seule fois au niveau des eaux de la rivière (la concentration estimée est de 0.016 µg/L le 19/06/2012 – valeur comprise entre la limite de quantification et la limite de détection).

Les teneurs en chlordécone de la rivière fluctuent entre 0.027 et 0.104 µg/L pour la période allant du 12/12/2011 au 20/08/2012 (15 mesures).

Pour cette période, les teneurs en chlordécone mesurées dans la rivière sont toujours inférieures à celles enregistrées dans le forage de chez Lélène.

La comparaison de l'évolution des teneurs en chlordécone (Illustration 50) montre que pendant la saison sèche, les évolutions sont tout à fait comparables entre les 2 points même si les concentrations absolues sont différentes. En revanche, pendant la saison des pluies (après mai), les évolutions diffèrent. Cela est cohérent avec l'hypothèse d'une contribution importante des eaux souterraines issues du même aquifère drainé par le forage de chez Lélène au débit de la rivière pendant la saison sèche. En saison

des pluies, à cette contribution des eaux souterraines s'ajoutent les écoulements de surface qui peuvent impacter la qualité de l'eau de la rivière. Dans le cas présent, les eaux souterraines plus contaminées en chlordécone que les eaux de surface, viennent modifier ces dernières.

Cela est bien souligné par le prélèvement du 24/05/2012, réalisé en période de crue avec une rivière très fortement chargée en matière en suspension, où la concentration en chlordécone est la plus faible de la période de suivi.

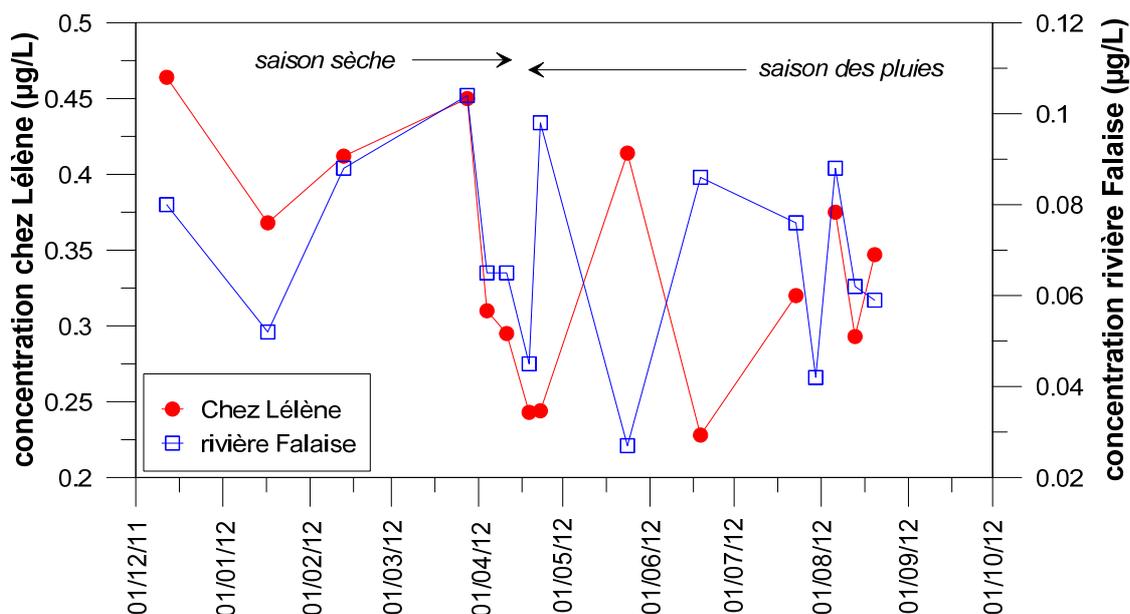


Illustration 50 : Évolution des concentrations en chlordécone au forage de Chez Lélène et dans la rivière Falaise entre décembre 2011 et août 2012

3.7.7. Suivi hebdomadaire

En complément du suivi mensuel, deux périodes ont fait l'objet de mesures hebdomadaires au niveau du forage de Chez Lélène et de la rivière Falaise (28/03 au 23/04/2012 et 23/7 au 20/8/2012 - Illustration 51).

Tout d'abord, ces essais, réalisés en saison sèche et saison des pluies, confirment les observations réalisées au pas de temps mensuel. Dans le cas présent, pour les 2 points, les concentrations ont fluctué d'environ un facteur 2, ce qui est très supérieur à l'incertitude analytique. Ces fluctuations sont donc significatives sur l'ensemble de la chronique de 2012.

En avril, pour les 2 points, les teneurs en chlordécone décroissent à l'exception du 23 avril où la concentration se stabilise dans le forage et augmente dans la rivière Falaise. Le niveau piézométrique montre une baisse continue jusqu'au 19 avril où une recharge significative débute suite à la reprise de la pluviométrie. Les pluies ont pu provoquer du

ruissellement susceptible de remobiliser la chlordécone et expliquer cette légère augmentation de la teneur dans la rivière.

En août, le contexte est différent, avec des précipitations beaucoup plus importantes et quasi quotidiennes. Le niveau piézométrique est globalement à la hausse depuis mi-juillet. Même si les eaux souterraines soutiennent toujours le débit, la contribution du ruissellement est probablement plus importante et plus fluctuante. Les évolutions de la qualité des eaux souterraines et de surface peuvent alors différer.

De telles approches pourraient être reconduites afin de chercher à discriminer plus finement les apports eau souterraine – ruissellement et les fluctuations pouvant résulter d'épisodes successifs de ruissellement ou à l'inverse lors d'alternance de période avec et sans ruissellement. Il conviendrait cependant de compléter l'acquisition de paramètres avec une mesure fine des débits.

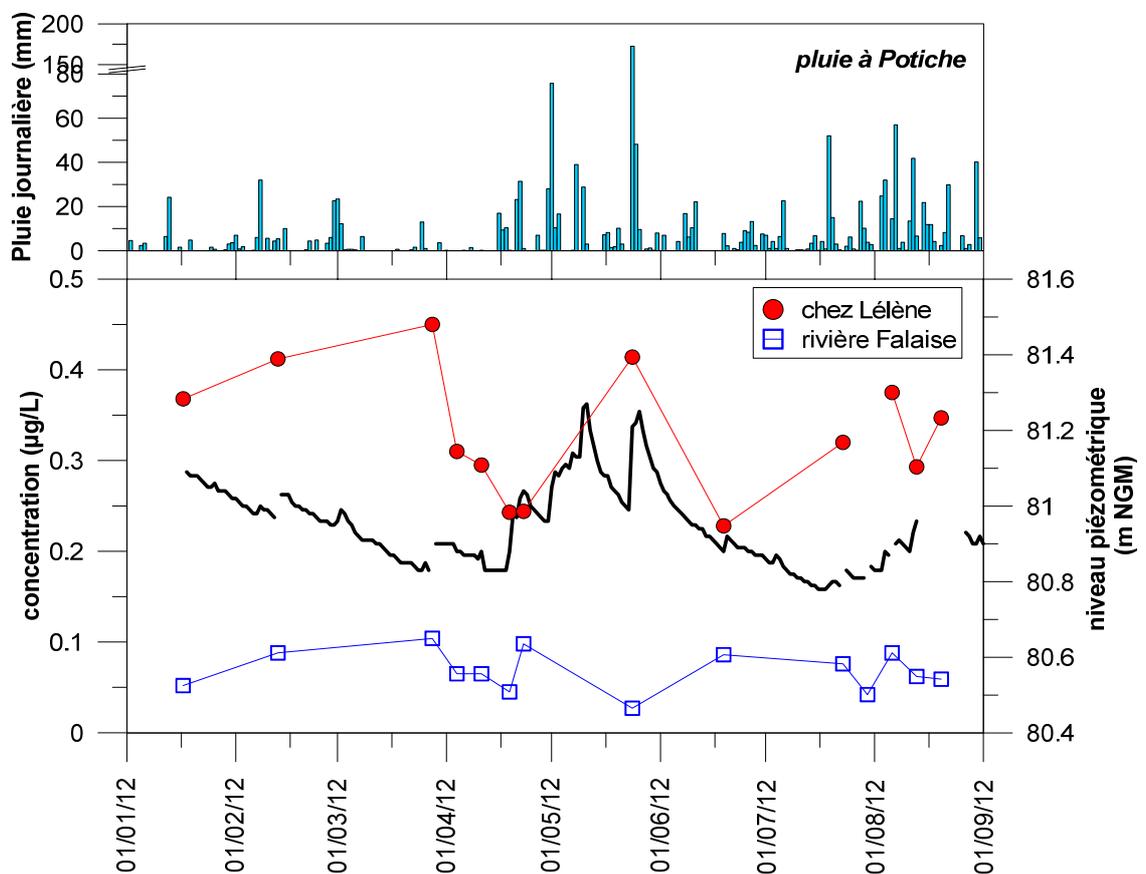


Illustration 51 : Évolution des teneurs en chlordécone dans la rivière Falaise et au forage de chez Lélène, niveau piézométrique et pluie à Potiche de janvier à août 2012

4. Conclusions / Interprétations

4.1. TRANSFERT DE LA CHLORDÉCONE SOUS FORME DISSOUE, PARTICULAIRE OU COLLOÏDALE

Compte-tenu de la forte adsorption attendue de la chlordécone dans les sols, et des concentrations observées dans les eaux souterraines (parfois plusieurs dizaines de µg/L), la question du mode de transfert de la chlordécone se pose. Afin d'évaluer l'importance du transfert sous forme dissoute, particulaire ou colloïdale, différents axes ont été abordés.

À la faveur des campagnes semestrielles liées à la surveillance DCE, des échantillons ont été prélevés de façon à mesurer les quantités de matière en suspension dans les eaux souterraines. Les 5 campagnes réalisées entre novembre 2010 et mai 2012 montrent que de nombreux points d'eau ne présentent pas de MES (de taille > 0.45 µm). De plus, les plus fortes quantifications ne doivent probablement pas être considérées comme représentatives des quantités de MES présentes dans les eaux souterraines. En effet, il est possible qu'une grande proportion de ces MES (correspondent à des sédiments décantés en fond de forage).

Parallèlement, en laboratoire, différents systèmes de filtration ont été testés afin de s'assurer de l'absence d'interactions entre le matériel et la molécule (autrement dit que la chlordécone ne s'adsorbe pas sur le système de filtration). La filtration frontale avec un filtre en fibre de verre paraît comme le système le plus prometteur. En revanche, la limite de ce système réside dans le fait que la taille de coupure la plus petite pour les filtres en fibre de verre est de 0.7 µm ; cette taille n'est pas compatible avec un travail sur les MES et encore moins pour un travail sur les colloïdes pour les eaux souterraines. Une utilisation serait sans doute possible pour des eaux de surface en période de crue dans lesquelles des MES de tailles importantes seraient observées.

Profitant également du suivi mensuel mis en place sur 2 points d'eau (forages Chalvet et Chez Lélène), les quantités de MES ont été mesurées à chaque campagne. L'objectif était de voir si des changements dans les concentrations pourraient être rattachés à des changements au niveau des quantités de MES. Si les teneurs en chlordécone ont effectivement évolué au cours du temps, très peu d'échantillons ont montré la présence de MES. Une relation simple teneurs en chlordécone/quantités de MES n'a donc pu être trouvée pour ces deux points.

Compte-tenu des faibles quantités de MES présentes dans les eaux souterraines et des évolutions de concentration en chlordécone, le transfert sous forme particulaire (c'est-à-dire adsorbé sur les MES de taille > 0.45 µm) n'apparaît pas comme un mode de transfert important dans les eaux souterraines. En revanche, devant les difficultés techniques rencontrées (adsorption de la chlordécone sur les systèmes de filtration testés), il n'est pas possible de se prononcer sur un éventuel transfert colloïdal et sur l'importance du transfert sous forme dissoute. Pour aller plus loin, il pourrait être

envisagé une séparation des MES par ultra-centrifugation. À ce jour, le BRGM n'est pas équipé pour réaliser de tels essais.

En cas de succès de séparation, il convient de rappeler que l'analyse comparative entre l'eau brute et l'eau « filtrée » ne pourra être concluante que si les quantités adsorbées sur les colloïdes sont importantes. En effet, l'incertitude analytique est d'environ 20 % pour la chlordécone, pour une série donnée d'échantillons. D'un autre côté, envisager de mesurer de façon directe les concentrations sur les colloïdes nécessiterait de développer une technique analytique spécifique (en s'appuyant probablement sur ce qui est fait pour les sols) et de pouvoir collecter une quantité importante de colloïdes (environ 5 mg sur la base du protocole actuel concernant les sols). La collecte d'une quantité aussi importante de colloïdes nécessiterait probablement de travailler sur des volumes d'eau de plusieurs dizaines de litres.

Enfin, d'un point de vue opérationnel, le monitoring mis en œuvre à différent temps de pompage vient souligner l'importance d'un pompage préalable au prélèvement et du maintien de conditions de prélèvement identiques d'une campagne à l'autre.

4.2. TRANSFERT DE LA CHLORDÉCONE VERS LES EAUX SOUTERRAINES

La compilation des données du suivi mensuel des 2 points d'eau ainsi que des campagnes de surveillance semestrielles permet de mieux appréhender la dynamique de transfert de la chlordécone vers les eaux souterraines. Le suivi mensuel entrepris à Chalvet depuis 2009, à la source Trinité Morne Figue entre 2009 et février 2011 et au niveau du forage chez Lélène (depuis avril 2011) permet de mieux comprendre la structuration de l'évolution des concentrations en chlordécone. En effet, le seul, examen des résultats des campagnes semestrielles ne permet pas de comprendre les concentrations absolues observées, alors que des chroniques plus détaillées permettent de décrire une évolution structurée.

Ainsi, un pic de concentration est observé sur la période janvier 2009 à décembre 2010 avec les teneurs les plus fortes au dernier trimestre 2009. Ces plus fortes teneurs sont également enregistrées pour l'ensemble des points d'eau du suivi semestriel (teneurs maximales observées lors de la saison des pluies 2009).

Dans la mesure où cette augmentation a été observée pour l'ensemble des points d'eau quel que soit leur contexte géologique, un facteur existant à l'échelle de la Martinique doit être recherché. La combinaison d'une situation hydrogéologique et d'un contexte climatique particuliers peut être évoquée. Le début d'hivernage 2009 a été très pluvieux avec des ondes tropicales remarquables en mai et juin 2009 et intervient après plusieurs années globalement déficitaires en termes d'infiltration (depuis 2005). Ainsi, une reprise de la recharge pourrait avoir conduit à une remobilisation de la chlordécone présente dans le sol et/ou la zone non saturée qui se marque d'autant mieux que le niveau piézométrique est particulièrement bas. Il n'est donc pas impossible que telles concentrations soient de nouveau observées dans les prochaines années.

Si les dynamiques semblent assez proches pour les différents points d'eau du réseau de surveillance, en revanche les concentrations mesurées sont très différentes allant de plusieurs dizaines de µg/L à des valeurs proches de la limite de quantification (0.03 µg/L). La concentration « absolue » peut être impactée par différentes spécificités plus locales : contexte pédologique, contexte géologique, historique des pratiques, travail du sol, etc.

Le suivi mensuel des concentrations en ions majeurs et en CFCs (permettant d'estimer un âge apparent de l'eau), montre une grande stabilité temporelle de ces paramètres. Si un apport d'eau récent avec une chimie des majeurs différente atteint la nappe, le faible volume d'eau comparativement au volume d'eau de la nappe (stockage élevé) pourrait expliquer cette absence de fluctuations marquées. L'évolution des teneurs en chlordécone n'est donc pas facilement comparable à des paramètres géochimiques ou à un âge apparent à court pas de temps (mensuel voire annuel). Les mesures d'isotopes stables effectuées à Chalvet et Chez Lélène pendant 9 mois vont également dans le sens d'une stabilité (à cette échelle de temps). En conséquence, d'un point de vue opérationnel, le dosage des gaz CFC à la fréquence semestrielle semble suffisant pour ces 2 forages. A partir des CFCs, l'âge moyen des eaux de forage est estimé à 5-8 ans. D'un point de vue des transferts, ce résultat est important car il montre que l'évolution des pratiques agricoles n'a pas un impact immédiat sur les eaux souterraines ; celui étant différé dans le temps de plusieurs années.

Plus spécifiquement pour ces deux forages, les données isotopiques complétées par celles obtenues sur la rivière Falaise et dans les pluies ont permis de préciser que la zone d'alimentation des deux captages se trouve majoritairement à une altitude inférieure à 300 m NGM. Ce secteur correspond à des zones de cultures de banane depuis de nombreuses années, marquées par un usage historique important de la chlordécone. En l'absence de contributions importantes de l'amont non contaminé, la prédominance d'une recharge à ces altitudes moyennes explique donc les fortes concentrations mesurées sur les forages situés au cœur de la zone bananière ; le forage le plus aval (Chalvet) étant le plus contaminé.

4.3. TRANSFERT DE LA CHLORDÉCONE DES EAUX SOUTERRAINES VERS LES EAUX DE SURFACE

Aucune donnée expérimentale n'existait en Martinique pour tenter de caractériser l'impact des eaux souterraines sur la qualité des eaux superficielles. Profitant du suivi mensuel réalisé sur le forage Chez Lélène situé à 10 m de la rivière Falaise, et parce que ce contexte hydrogéologique a été jugé représentatif de situations existantes en Martinique, un examen détaillé des relations nappe-rivière a été réalisé dans ce secteur.

La mesure de la conductivité électrique de l'eau augmente de l'amont vers l'aval de la rivière Falaise peut être un signe de l'augmentation de la contribution des eaux souterraines (présentant une conductivité plus élevée), notamment sur le dernier tiers aval de la rivière. L'analyse des paramètres géochimiques converge avec ces hypothèses de la même façon que l'utilisation des isotopes stables de l'eau.

Cette contribution des eaux souterraines se traduit également sur la qualité des eaux de surface au niveau du forage Chez Lélène. Ainsi, en saison sèche, bien que les concentrations soient plus élevées dans les eaux souterraines que dans la rivière, les évolutions sont tout à fait comparables. En revanche, en saison des pluies, les fluctuations sont différentes. Une probable contribution des eaux de ruissellement plus ou moins chargées en chlordécone pendant cette période pourrait expliquer ces différences d'évolution. Un transport solide lié à l'érosion/ruissellement est envisageable. Dans le cas présent, les eaux souterraines contribuent à dégrader la qualité de la rivière pour le paramètre chlordécone. Ce phénomène est particulièrement observable en saison sèche.

L'illustration 52 présente le modèle conceptuel hydrogéologique pouvant être retenue pour le site de Rivière Falaise – Chez Lélène.

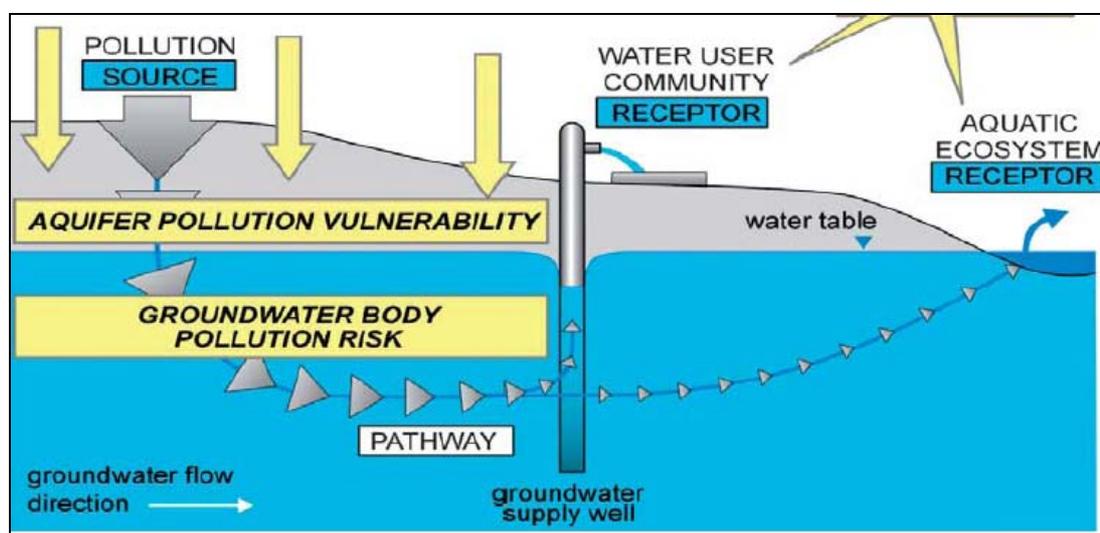


Illustration 52 : Modèle conceptuel du secteur Basse Pointe – Chez Lélène (source : Quevauvillier, 2008)

Il convient de noter que les conclusions tirées pour ce site ne sont pas transposables telle quel à tous les autres sites de la Martinique. En effet, dans des contextes géologiques différents (laves anciennes altérées par exemple), le transport solide (érosion) de la chlordécone vers les eaux superficielles pourrait être dominant.

En revanche, l'approche et les outils mis en œuvre pourrait être déclinés dans d'autres contextes. Dans le but d'améliorer la compréhension des mécanismes de transfert des pesticides, il apparaît cependant important de compléter cette approche par des études pluri-disciplinaires (pédologie, agronomie, hydrologie, hydrogéologie, etc.) à l'échelle du bassin.

Il est à noter que la mise en place de l'Observatoire des Pollutions Agricoles aux Antilles (OPA-C) par le consortium BRGM/CIRAD/INRA/IRD depuis 2012 va dans ce sens avec pour la Martinique l'instrumentation du bassin du Galion.

5. Bibliographie

- Arnaud L., Gourcy L., Baran N., de Béchillon M et Tailame A.-L., 2011 – Contrôle de surveillance et contrôle opérationnel de la qualité des masses d'eau souterraine de la Martinique – Rapport annuel 2010. Rapport BRGM/RP-60232-FR.
- Arnaud L., 2012 – Contrôle de surveillance et contrôle opérationnel de la qualité des masses d'eau souterraine de la Martinique – Rapport annuel 2011. Rapport BRGM/RP-61283-FR.
- Amalric L., Crouzet C., 2005. Distribution du chlordécone dans les différentes fractions chimiques/phases des eaux et des sols de Martinique – étude de faisabilité. Rapport BRGM/RP-54205-FR.
- Benauges S., 1981. Etude géochimique et isotopiques et circulation des eaux de sources chaudes, sources froides et rivières aux abords du volcan de la Soufrière (Guadeloupe). Thèse de doctorat, Univ. Paris VI.
- Brenot A., Vittecoq B., Négrel P., Mardhel V., (2008). Elaboration d'un système d'information sur les eaux souterraines de la Martinique : Caractérisation et différenciation géochimique des eaux souterraines de la Martinique. Rapport BRGM/RP-56266-FR.
- Cabidoche Y.M., Jannoyer M., Vannièrre H., 2006. Conclusions du groupe d'étude et de prospective « Pollution par les organochlorés aux Antilles ». Aspects agronomiques.
- Cabidoche, Y.-M., Achard, R., Cattan, P., Clermont-Dauphin, C., Massat, F., Sansoulet, J. 2009. Long term pollution by chlordecone of tropical volcanic soils in the French West Indies: a simple leaching model accounts for current residue contents. *Environmental Pollution*, 157: 1697-1705
- Calvet R., Barriuso E., Bedos C., Benoit P., Charnay M.P., Coquet Y., 2005. Les pesticides dans les sols. Conséquences agronomiques et environnementales. Editions France Agricole. ISBN 2-85557-119-7.
- Chaperon P, l'Hote Y, Vuillaume G. 1983. Les ressources en eau de surface de la Guadeloupe. *Cahiers ORSTOM, Série Hydrologie* 20(3-4): 149-178.
- Etcheverry D., 2002. Valorisation des méthodes isotopiques pour les questions pratiques liées aux eaux souterraines. Isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène. *Rapports de l'OFEG, Série Géologie*, n° 2.
- Goody D.C., Mathias S.A., Harrison I., Lapworth D.J., Kim A.W., 2007. The significance of colloids in the transport of pesticides through chalk. *Science of the Total Environment* 385, 262-271.
- Kenaga, E.E., 1980. Predicted bioconcentration factors and soil sorption coefficients of pesticides and other chemicals. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 4, 26-38.
- Koh D.C., Plummer, L.N., Busenberg E, Kim Y., 2007. Evidence for terrigenous SF6 in groundwater from basaltic aquifers, Jeju Island, Korea: implications for groundwater dating. *Journal of Hydrology* 339 : 93-104.

MacCarthy R.L., Bower F.A., Jesson J.P. (1977) – The fluorocarbon-ozone theory, 1. production and release – world production and release of CCl₃F and CCl₂F₂ (fluorocarbons 11 and 12) through 1975. *Atmospheric Environment*, 11, 491-497.

Prinn R.G., Weiss R.F., Fraser P.J., 2000. A history of chemically and radiatively important gases in air deduced from ALE/GAGE/AGAGE. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 105, Issue D14, p 17751-17792.

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. Rapport BRGM/RP-52547-FR.

Senegues M., Taïlamé A.-L., 2012. Contrôle de surveillance et contrôle opérationnel de la qualité des masses d'eau souterraine de la Martinique – saison sèche 2012. Evaluation préliminaire de l'état des masses d'eau souterraine. Rapport BRGM/RP-61610-FR.

Sprague L.A., Herman J.S., Hornberger G.M., Mills A.L., 2000. Atrazine adsorption and colloid-facilitated transport through the unsaturated zone. *Journal of Environmental Quality* 29, 1632-1641.

Stumm W., 1977. Chemical interactions in particle separation, *Environ Sci Technol* 11, 1066–1070.

Vittecoq B., Lachassagne P., Lanini S., Ladouche B., Maréchal J.C., Petit V., 2007. BRGM/RP-55099-FR.

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

Westercamp D., Pelletier B., Thibault P.A. et Traineau H. (1990) – Carte géologique de la France (1 / 50 000), feuille Martinique, BRGM. Notice explicative par W.D., Andreieff P., Bouysse P., Cottez S. et Battistini R., 1989



Géosciences pour une Terre durable

brgm

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

BRGM Martinique
4 lot. Miramar
Route Point des Nègres
97200 – Fort De France - Martinique
Tél. : 05 96 71 17 70