

PRÉSENCE ET ORIGINE DU LITHIUM DANS LES EAUX DE CINQ NAPPES DE LA RÉGION PARISIENNE

A. FRUCHART

M. PINTA

Laboratoire de Géologie Dynamique

Université P. et M. Curie,

Place Jussieu, Paris Cedex 05

*O.R.S.T.O.M., 70, 74, route d'Aulnay,
93140 Bondy*

I — Introduction

Les sels de lithium sont utilisés depuis longtemps pour leurs propriétés diurétiques ; peu après la dernière guerre, l'australien CADE fut le premier à employer ces sels pour le traitement des maladies psychiatriques. Un moment abandonnée par suite d'accidents cette méthode connaît depuis quelques temps un renouveau et constitue un apport très important en thérapeutique psychiatrique. Il nous a donc paru intéressant non seulement de mettre en évidence cet élément dans les eaux souterraines mais d'y étudier son comportement géochimique et son origine géologique. Les recherches entreprises se sont limitées à l'étude d'un bassin déterminé, notre choix s'est porté sur celui de la région parisienne, zone parfaitement connue du point de vue géologique et hydrogéologique permettant ainsi une interprétation plus aisée des résultats.

II — Méthode de détermination du lithium dans les eaux

Trois méthodes ont été testées afin d'établir un choix qui corresponde le mieux aux concentrations rencontrées dans notre champ d'étude :

- Spectrophotométrie d'absorption atomique,
- Spectrophotométrie d'émission en flamme,
- Spectrographie d'arc.

La méthode retenue pour le dosage du lithium est la spectrophotométrie d'émission en flamme air-acétylène, méthode surtout remarquable par son seuil de détection (0,1 µg/l) et sa précision qui est de $\pm 5\%$ pour des valeurs ≥ 5 µg/l, l'erreur atteindra cependant 30 % pour des teneurs de l'ordre de 1 µg/l.

Les interférences (provoquées par les éléments alcalins et alcalino-terreux), rencontrées lors du dosage, sont corrigées par addition de césium et d'aluminium.

Les échantillons ont fait d'autre part l'objet d'analyses complètes [4] : mesure des différents paramètres physico-chimiques (pH, résistivité,...) et chimiques (éléments majeurs et traces).

III — Prélèvements

Les échantillons furent prélevés dans les cinq principales nappes de la région parisienne, soit à leur point d'exutoire (sources) ou en leur

sein par l'intermédiaire de forages (puits, pompes industriels). Chacune des nappes est formée d'un ensemble composé par un ou plu-

sieurs niveaux aquifères séparés par une assise imperméable. Ces nappes sont les suivantes [3] :

Nappe	Niveau aquifère
Oligocène	Sables de Fontainebleau (Stampien) Calcaire de Brie (Sannoisien)
Eocène supérieur	Gypse (Ludien) Calcaire de Saint-Ouen (Marinésien) Sables de Beauchamp (Auversien)
Eocène inférieur	Calcaire (Lutétien) Sables (Cuiso-Sparnacien)
Craie	
Albien	

IV — Présence du lithium

a) Teneur en lithium des eaux de pluies

Il nous a paru intéressant, avant l'étude des nappes, de connaître les teneurs en lithium et en certains cations majeurs rencontrés dans

b) Teneur en lithium des eaux souterraines (fig. 1) :

Le lithium est présent en quantité variable dans les 176 prélèvements effectués sur les cinq nappes étudiées, les teneurs sont faibles de l'ordre de quelques $\mu\text{g/l}$, en effet 75 % des valeurs obtenues sont inférieures à $10 \mu\text{g/l}$. Le

TABLEAU II

Résultats obtenus suivants les différents niveaux aquifères

	moyenne	médiane	Ecart type	Coef. de variation %	Résistivité à 18° en Ω , cm minima-maxima	Mg/Ca médian	SO ₄ /Ca médian	Effectif
	Li μ g/l							
Stampien	3,1	2,9	2,3	76	1 120-6 035	0,21	1,0	18
Sannoisien	9,4	8,2	7,6	81	880-2 000	0,15	1,61	16
Ludien	11,4	9,7	2,4	37	490-1 610	0,14	8,50	9
Marinésien	8,4	7,5	6,3	75,5	780-2 220	0,23	2,75	30
Auversien	8,5	7	5,5	65	910-1 935	0,21	2,70	21
Lutétien	6,5	6	5,4	88	980-2 130	0,41	2,05	22
Cuisien	5,6	4,6	3,4	61	1 140-2 640	0,29	2,04	28

V— Comportement géochimique du lithium

Afin de préciser ce comportement, une étude des variations du lithium en fonction d'un certain nombre de paramètres physico-chimiques et chimiques a été entreprise sur l'ensemble des échantillons.

a) Variation en fonction des paramètres physico-chimiques :

Aucune relation avec le pH n'a pu être mise en évidence ; les variations en lithium pour un même pH sont très importantes : par exemple à pH 7,4 le lithium varie de 0,6 à 39 μ g/l.

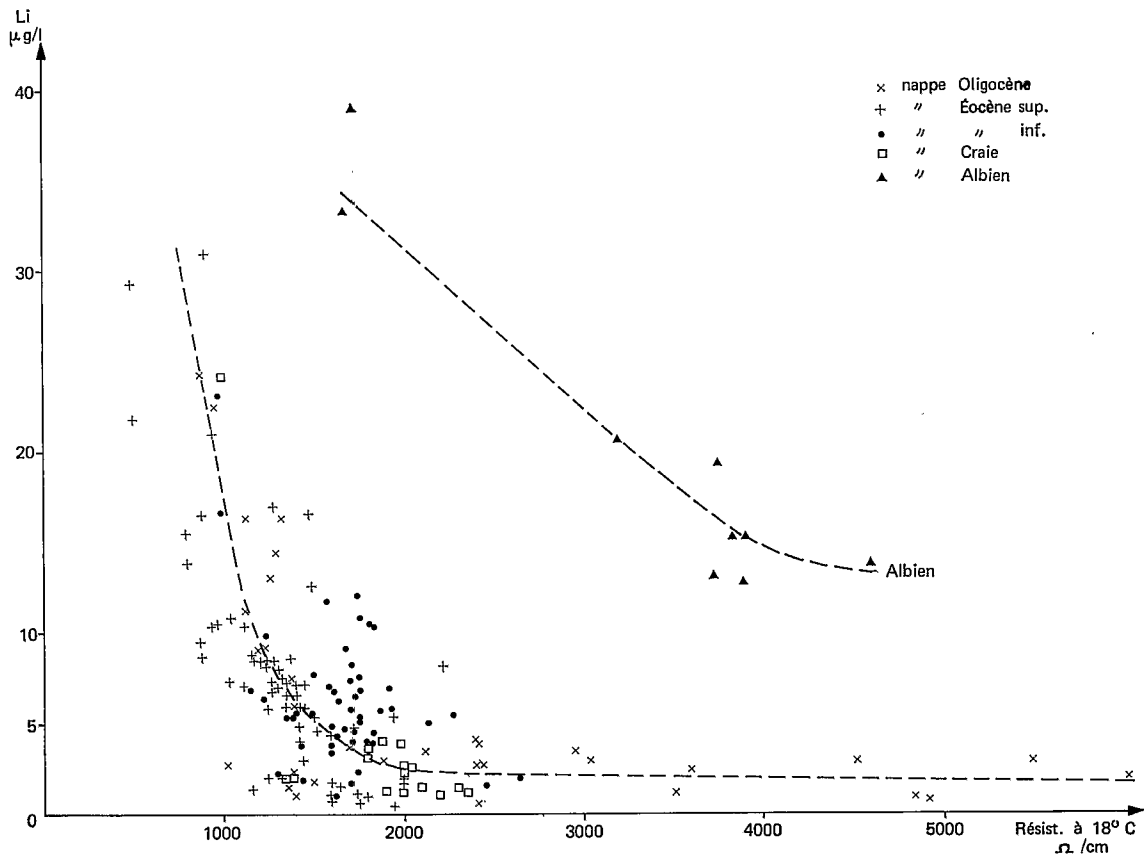


FIGURE 2

Relation lithium/résistivité

LE LITHIUM DANS LES EAUX DE CINQ NAPPES DE LA RÉGION PARISIENNE

L'étude de la relation lithium-résistivité permet de discerner l'existence d'une liaison du lithium avec la minéralisation des eaux (voir *figure 2*).

On distingue deux groupes de points :

- Le premier est constitué des quatre nappes supérieures où les teneurs en lithium s'élèvent de façon exponentielle à partir de 1 500 Ω /cm lorsque la résistivité décroît, ce groupe est défini par un rapport moyen lithium-extrait sec : 8,5 ppm.
- Le deuxième, composé des eaux de l'Albien-Barrémien, est défini par un rapport moyen

lithium/extrait sec : 50 ppm. Ce groupe semble suivre une variation similaire au premier mais de façon moins marquée.

b) *Variation en fonction des paramètres chimiques :*

Pour cette étude les différents diagrammes lithium-élément majeur ont été tracés (*figures 3 et 4* : lithium-calcium et lithium-sodium). Les différents coefficients de corrélation linéaire totale ont été également calculés afin d'apprécier l'intensité des liaisons lithium-cation majeur. Les résultats avec les alcalins et alcalino-terreux sont les suivants :

	Li-Na	Li-K	Li-Ca	Li-Mg
r coeff. de corrélation	0,67	0,49	0,30	0,56
Intervalle de confiance (risque 5 %)	0,75 - 0,59	0,60 - 0,36	0,43 - 0,16	0,66 - 0,45

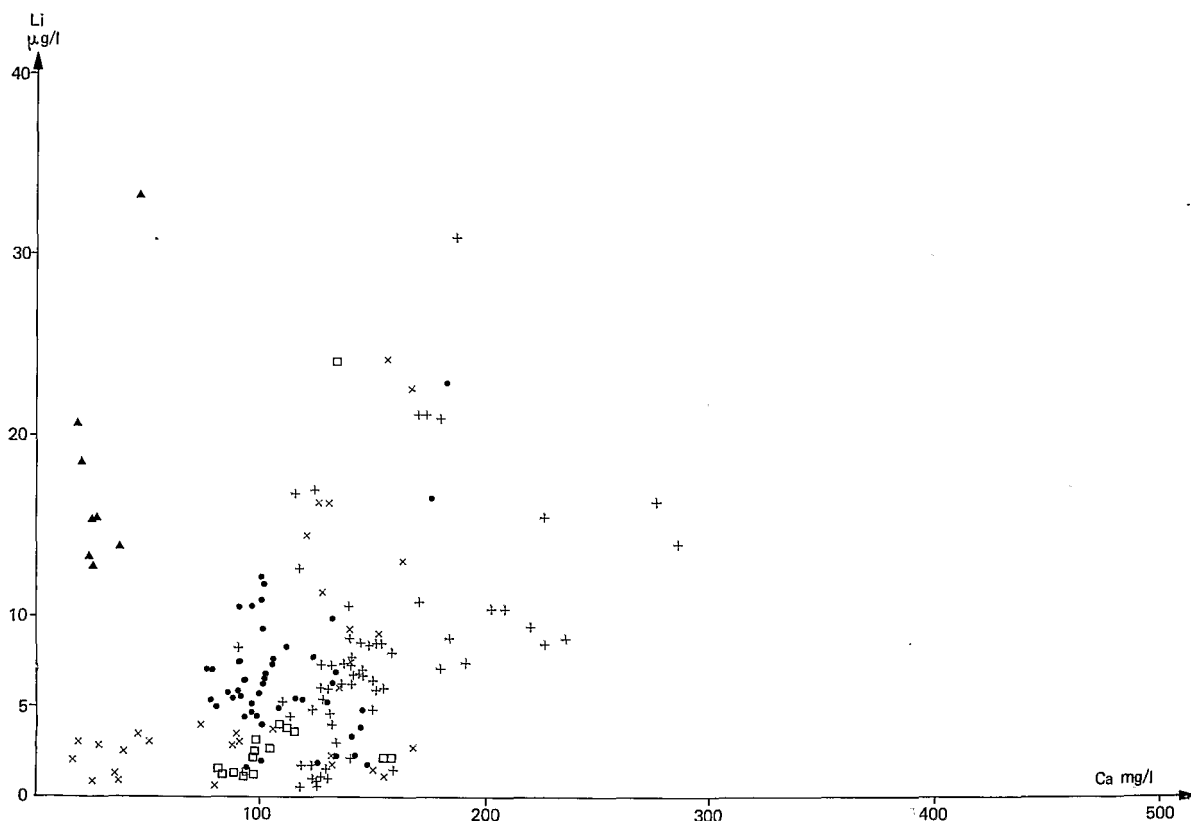


FIGURE 3
Relation lithium/calcium

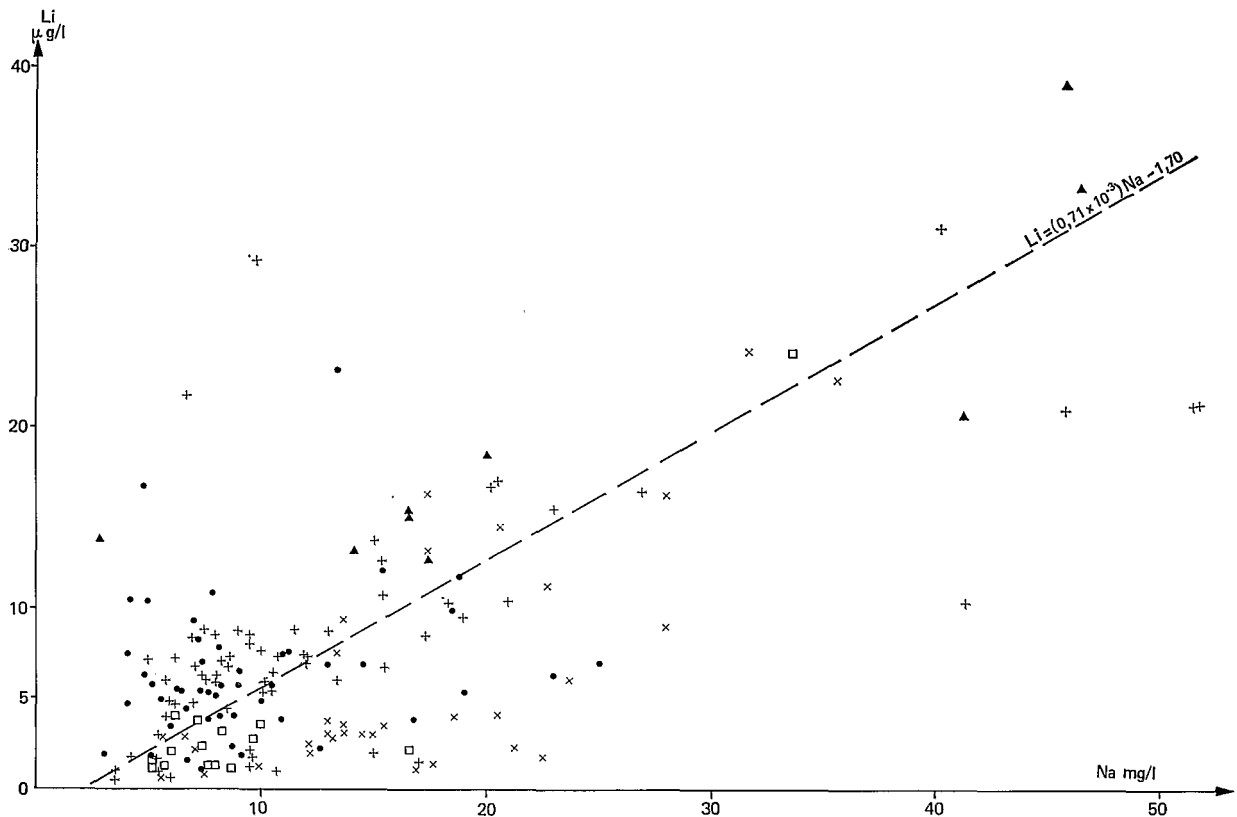


FIGURE 4

Relation lithium/sodium

Certaines relations privilégiées sont donc mises en évidence. Si nous reportons ces résultats sur le tableau de classification des éléments

famille du fer s'explique par une mobilité et une origine pétrographique différentes.

Existence des liaisons...

LE LITHIUM DANS LES EAUX DE CINQ NAPPES DE LA RÉGION PARISIENNE

des différentes nappes, l'étude des rapports lithium/extrait sec et lithium/magnésium nous permet de tirer la conclusion suivante : quelque soit la nature de la roche environnante siliceuse (Sables de Fontainebleau,...), carbonatée ou sulfatée calcique (Calcaires de Brie,...) nous n'assistons pas à un enrichissement des eaux en lithium.

L'étude des diagrammes lithium-rapport magnésium/calcium pour un niveau aquifère homogène donné montre une augmentation des teneurs en lithium en fonction du temps de parcours des eaux et de la présence d'échanges de base : par exemple pour le niveau du Calcaire de Brie $r_{Li-Mg/Ca} = 0,9$ (de 0,78 à 0,96), cette relation peut cependant être très fortement perturbée par des apports d'ions magnésium provenant de la dissolution de dolomies ou de magnésie.

Ceci nous permet d'envisager l'hypothèse d'un enrichissement progressif des eaux en lithium au niveau des sédiments argileux de

La teneur des sédiments sableux, carbonatés ou sulfatés calciques varie de moins de 1 à 10 ppm suivant la pureté de la roche, pour les argiles celle-ci est beaucoup plus élevée la teneur en lithium varie de 50 à 300 ppm.

VII — Conclusions

Le lithium est présent en quantité variable dans les 176 prélèvements effectués dans les eaux souterraines de la région parisienne. Les teneurs sont en général faibles, la moyenne est de 7,4 µg/l et n'entraînent donc aucun inconvénient pour la potabilité des eaux, la teneur maximale conseillée étant de 5 mg/l.

Le lithium dans les eaux est lié à certains éléments alcalins ou alcalino-terreux en l'occurrence le sodium et le magnésium, alors qu'il se montre indépendant vis-à-vis des éléments de la famille du fer. L'étude des variations du lithium en fonction de certains paramètres (par exemple Mg/Ca) et sa détermination dans les sédiments nous permettent de préciser l'origine

3) *L'origine du lithium présent dans les eaux.* L'étude des variations de rapports caractéristiques dans certains niveaux aquifères ainsi qu'une détermination des traces de la roche réservoir nous permet d'envisager un enrichissement des eaux au contact de la fraction argileuse du sédiment par altération ou échanges de base.

This is a study of the geochemical cycle of lithium in the waters of the Paris Basin, and is divided into three parts :

1) *Lithium in rainfall and underground water. Content is low, the median values for rainwater and underground water are 0.3 and 6 micrograms per litre, and the water may thus be used for drinking.*

2) *The geochemical action of lithium in the water. There are associations with alkaline and clay-alkaline elements. Sodium has comparable mobility, and magnesium, comparable ionic size, and both associate in preference with lithium (see coefficients of total linear correlation). However lithium remains independent of all those elements whose dissimilarities are shown on the Mendeleev classification tables, e.g. iron.*

3) *The origin of the lithium present. Study of characteristic ratios in some water-tables, and identifications of trace elements in the water-bearing rocks have produced the following conclusion : the water has been enriched through contact with the clay content in the sediment, through which alteration and exchange of bases took place.*

DISCUSSION

M. MORETTE remercie l'orateur et ouvre la discussion.

M. MAZOIT évoque les eaux des Fontaines Salées de Saint-Père-sous-Vézelay qui renferment 23 mg/litre de lithium et sont en Europe

M. FRUCHART pense que si l'hypothèse suggérée par M. MAZOIT était exacte, les argiles seraient très riches en lithium.

M. MAZOIT fait remarquer que s'il s'agit d'argiles primitives, les volumes doivent être

LE LITHIUM DANS LES EAUX DE CINQ NAPPES DE LA RÉGION PARISIENNE

M. MORETTE fait remarquer que de nos jours il devient très difficile de faire de la géochimie, car il y a dans les eaux naturelles de très nombreuses substances résultant de la pollution.

Il ajoute qu'on utilise maintenant les sels de lithium en thérapeutique, notamment en psychiatrie.

M. FRUCHART signale que les doses préconisées sont de l'ordre de 10 mg en carbonate de lithium et sont très importantes par rapport aux concentrations observées dans l'eau.

M. MORETTE pense que les sels de lithium sont fabriqués à partir des lépidolithes et que

M. FRUCHART indique que M. PINTA a fait des dosages de lithium dans de nombreuses sources françaises.

M. MORETTE fait remarquer que certaines sources peuvent présenter des propriétés thérapeutiques intéressantes, car le lithium est un nucléon relativement petit, donc très réactif. D'après LEPAPE et MOUREUX, cet élément pourrait provenir de désintégrations radioactives très anciennes. C'est notamment ce qui peut se passer dans le cas de la source de Santenay également riche en hélium.

M. FRUCHART indique que le lithium n'est pas très cher sous forme de sels. Il fait part de résultats obtenus en effet à Santenay, indiquant

peuvent guère constituer des nuisances.

M. FRUCHART répond que de toutes façons la source de Vézelay est très salée et donc non potable.

M. MORETTE pense qu'il est souhaitable de continuer un tel travail et s'il s'agit d'un phénomène naturel, cela intéressera aux médecins thermaux.

112 mg/l (soit un peu plus de 10 mg/l en lithium) et des résultats obtenus à Royat indiquent des teneurs en carbonate de lithium de 19 à 24 mg/l.

M. GAUDUCHON signale que certaines eaux des Vosges sont également riches en lithium.

M. MORETTE pense qu'une étude de la répartition du lithium en fonction de la géologie serait sans doute intéressante à faire et conclut en remerciant et complimentant M. FRUCHART.

JOURNAL FRANÇAIS D'HYDROLOGIE

Tome 7 - Fascicule 2

N° 20 - Octobre 1976

SOMMAIRE

Editorial	67
Mécanisme d'action des alginates dans le traitement des eaux de boissons , par J. BONTOUX, P. PERERA, A. RAMBAUD et R. REBOUL	71
Présence et origine du lithium dans les eaux de cinq nappes de la région parisienne , par A. FRUCHART et M. PINTA.....	85
Mises au point analytiques concernant la micropollution organique des eaux , par A. SDIKA et R. CABRIDENC	95
Sur le devenir du fer en milieu marin d'après les données fournies par les minéraux sédimentaires , par G.-S. ODIN...	101