

# 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  $\mu\text{g/l}$ ) et sa précision qui est de  $\pm 5\%$  pour des valeurs  $\geq 5 \mu\text{g/l}$ , l'erreur atteindra cependant 30 % pour des teneurs de l'ordre de 1  $\mu\text{g/l}$ .

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 les précipitations, ces résultats permettent ainsi de mettre en évidence l'apport originel de ces éléments. 15 échantillons furent prélevés en trois points du bassin (Trappes, Paris, Auxerre). Les teneurs en lithium varient de 0,1 µg/l à la station météorologique de Trappes, à 2 µg/l à Paris (Jussieu), où l'on note également de fortes teneurs en fer et en zinc [1] dues à la pollution atmosphérique.

La médiane des valeurs trouvées est de 0,3 µg/l, l'espace interquartile se situe de 0,2 à 0,5 µg/l.

##### 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 µg/l, en effet 75 % des valeurs obtenues sont inférieures à 10 µg/l. Le minimum (0,5 µg/l) est rencontré dans les eaux du Calcaire de Saint-Ouen, le maxima (39 µg/l) est noté pour une eau du Barrémien (niveau sous-jacent à l'Albien). La moyenne effectuée sur l'ensemble des prélèvements est de 7,4 µg/l, la médiane étant de 6 µg/l.

Les eaux de l'Albien-Barrémien se différencient nettement de celles des quatre autres nappes par leur forte teneur en lithium ; on observe donc une nette influence de la profondeur de circulation des eaux. Ceci est d'ailleurs

TABLEAU I

Résultats obtenus suivant les différentes nappes

	moyenne	médiane	Ecart type	Coef. de variation	Résistivité à 18° en Ω . cm minima-maxima	Cations anions dominants	Effectif
	Li µg/l						
Oligocène	6,2	3	6,3	101	950-6 035	Ca, HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>	34
Eocène sup.	8,4	7,3	5,9	70	780-2 220	Ca, Mg, SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>	51
Eocène inf.	6	5,7	2,9	48	980-2 640	Ca, Mg, HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>	50
Craie	3,6	2,1	5,4	150	985-2 345	Ca, HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	16
Albien-Barrémien	20,1	15,3	-	-	1 160-4 610	Ca, HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	9

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

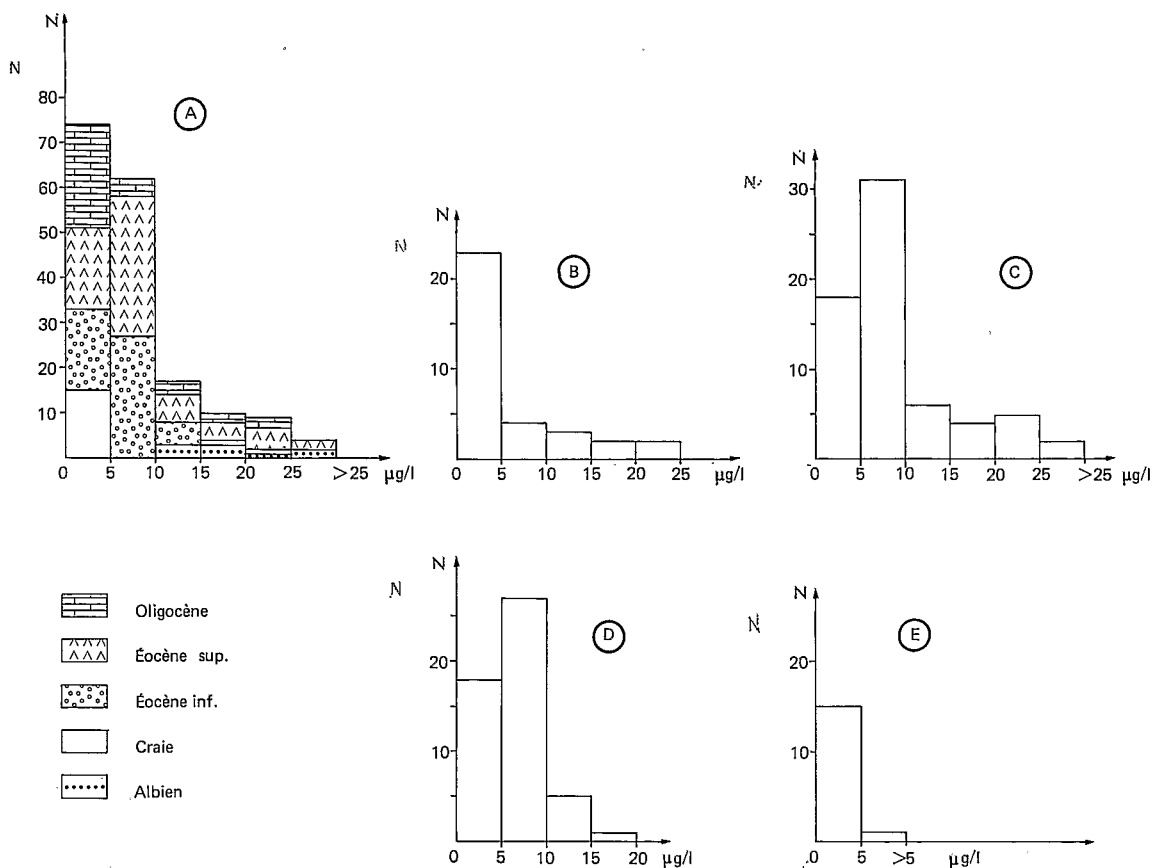


FIGURE I

Histogrammes : nombre d'observations (N) en fonction du lithium (µg/litre)

- A — dans l'ensemble des nappes,
- B — dans l'Oligocène,
- C — dans l'Eocène supérieur,
- D — dans l'Eocène inférieur,
- E — dans la Craie.

confirmé par les faibles valeurs rencontrées au niveau de la nappe de l'Oligocène et de la Craie (à l'affleurement). Les histogrammes des quatre premières nappes (Oligocène à Craie) nous permettent de noter une analogie des distributions des nappes de l'Oligocène et de la Craie d'une part, et des nappes de l'Eocène supérieur et inférieur d'autre part :

- Pour le premier groupe nous sommes en présence d'eaux bicarbonatées calciques, à minéralisation faible et temps de résidence court ; en effet les sables de Fontainebleau et les Calcaires de Brie sont des formations superficielles, de même on note pour la Craie la présence d'écoulements rapides (système karstique).

- Pour le second groupe la minéralisation des eaux est plus élevée (présence de bancs gypseux rencontrés dans le Ludien et le Lutétien supérieur) ; ces nappes étant plus étendues que les précédentes, le temps de parcours des eaux sera plus important.

Pour un même niveau aquifère on peut constater des variations importantes de la teneur en lithium (voir les différents coefficients de variation) ; ceci est notamment le cas pour le Calcaire de Saint-Ouen (0,5 à 31 µg/l) et les Sables de Fontainebleau (0,6 à 11,3 µg/l). Une observation au niveau de la province hydrochimique (même composition des eaux du point de vue des éléments majeurs, fonction d'un milieu géochimique homogène) montre une dispersion restreinte des valeurs : exemple Calcaire de Saint-Ouen et Sables de Beauchamp dans le Multien (région de Meaux) variation de 4 à 8,7 microgrammes par litre.

TABLEAU II

Résultats obtenus suivants les différents niveaux aquifères

	moyenne	médiane	Ecart type	Coef. de variation %	Résistivité à 18° en $\Omega$ , cm minima-maxima	Mg/Ca médian	SO <sub>4</sub> /Ca médian	Effectif
	Li $\mu$ 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  $\mu$ g/l.

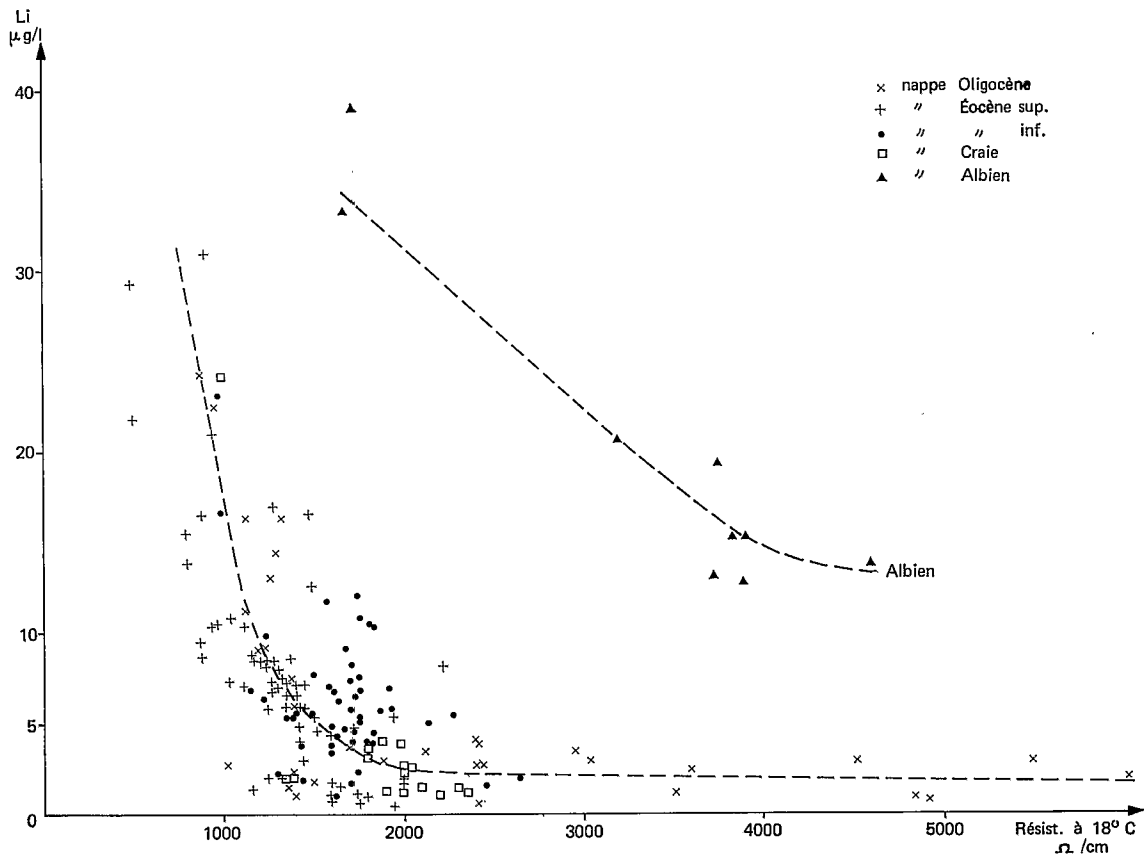


FIGURE 2  
Relation lithium/résistivité

## 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  $\Omega$ /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

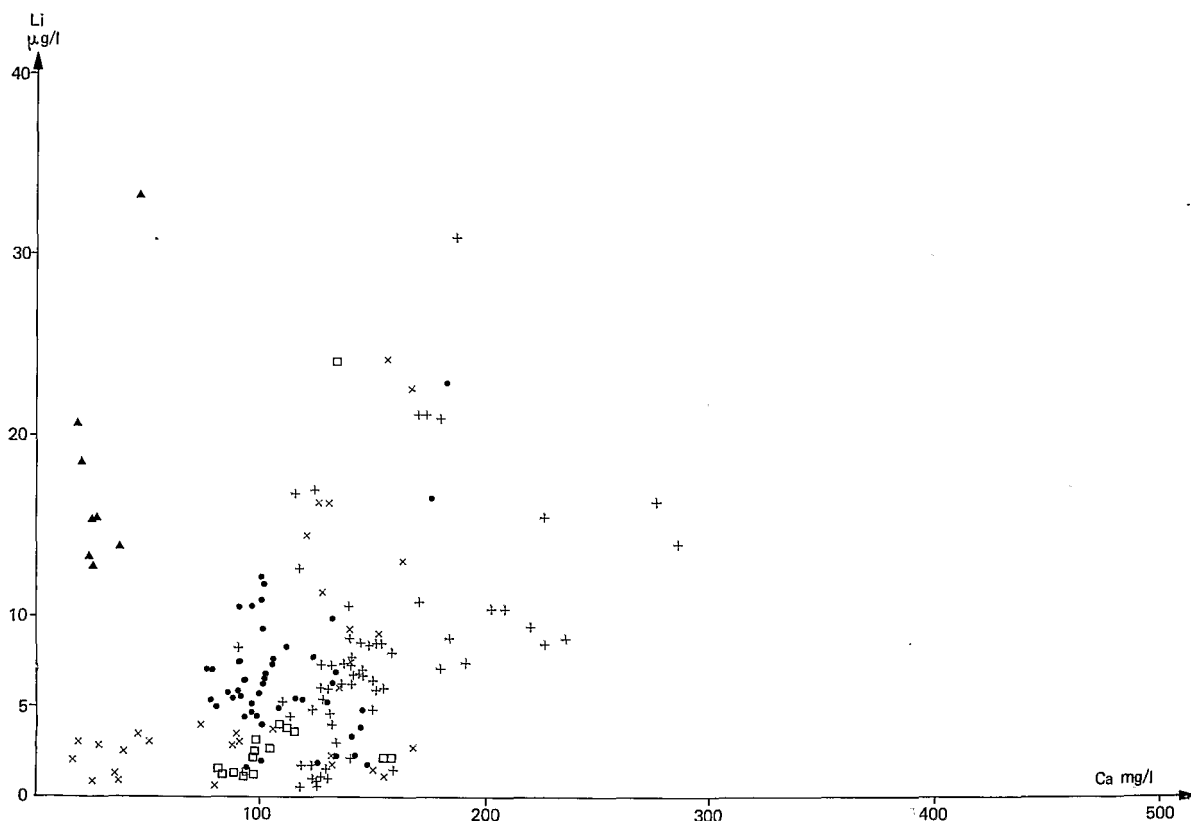


FIGURE 3  
*Relation lithium/calcium*

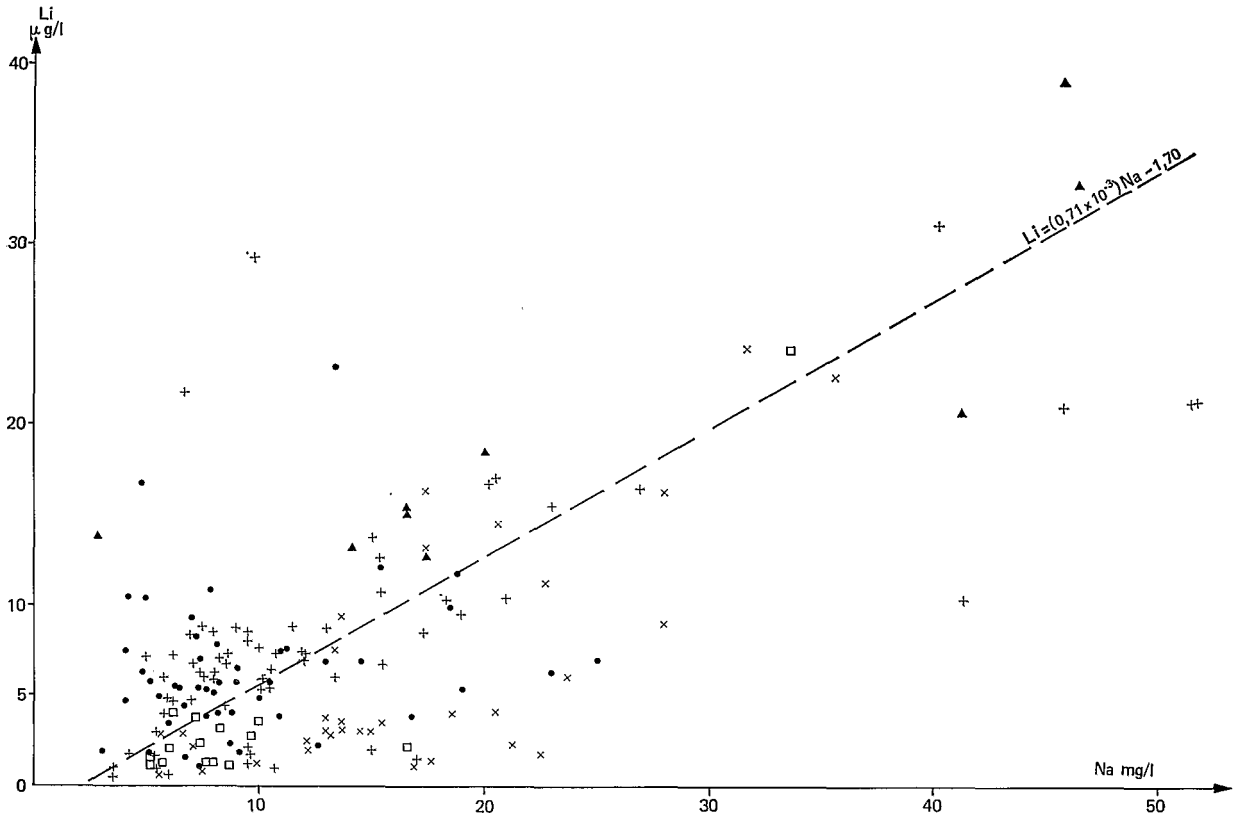


FIGURE 4

Relation lithium/sodium

Certaines relations privilégiées sont donc mises en évidence. Si nous reportons ces résultats sur le tableau de classification des éléments de Mendeleev, il apparaît que :

- le lithium est lié préférentiellement avec ses deux plus proches voisins sur le tableau, le sodium et le magnésium ;
- le coefficient de corrélation décroît avec l'éloignement de l'élément dans le tableau  $r_{\text{Li-Na}} - r_{\text{Li-K}} \text{ et } r_{\text{Li-Mg}} > r_{\text{Li-Ca}}$ .

Les relations positives lithium-potassium et lithium-calcium peuvent s'expliquer par l'intermédiaire des deux relations prépondérantes notées ci-dessus. En effet si nous soustrayons l'influence du sodium et du magnésium respectivement sur les relations lithium-potassium et lithium-calcium nous obtenons  $r_{\text{Li-K/Na}} = 0,24$  (de 0,1 à 0,38) et  $r_{\text{Li-Ca/Mg}} = 0,12$  (non significatif).

Les différentes relations remarquées ci-dessus sont en général retrouvées au niveau des différentes nappes, on peut également noter la présence de relations épisodiques avec le rubidium, le strontium et le baryum. L'indépendance du lithium vis-à-vis des éléments de la

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

L'existence des liaisons positives décrites ci-dessus à savoir avec le sodium et le magnésium provient d'un comportement semblable des éléments :

- les propriétés physico-chimiques du lithium et du sodium sont assez proches ainsi que leur mobilité [5] ;
- le rayon ionique du magnésium (0,78 Å) est voisin de celui du lithium (0,70 Å), permettant ainsi des substitutions dans certains sédiments ; l'altération de ceux-ci provoquerait une mise en solution commune de ces deux éléments.

#### VI — Origine du lithium dans les eaux souterraines

Nous avons pour cela observé les variations du lithium en fonction des différents rapports caractéristiques établis pour les eaux. Il a été également effectué différentes analyses sur les sédiments composant la roche réservoir, ceci afin de confirmer nos hypothèses. Au niveau

## 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  $r \text{Li} - \text{Mg}/\text{Ca} = 0,9$  (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 roche réservoir, soit par altération des minéraux argileux isolés au sein de la roche ou par échanges au niveau des bancs argileux.

La détermination des traces dans un certain nombre de sédiments nous permet de confirmer cette hypothèse [2].

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  $\mu\text{g}/\text{l}$  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 de cet élément.

Lié à la fraction argileuse de la roche réservoir le lithium passera dans les eaux soit par altération des minéraux argileux isolés au sein de la roche, par échanges de base au niveau des bancs argileux ou par conjugaison de ces deux phénomènes.

### BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. CHANUT. — Contribution à l'étude géochimique du zinc dans les eaux souterraines de la région parisienne. Thèse de Doctorat 3<sup>e</sup> cycle, Université de Paris VI, fév. 1976.
- [2] A. FRUCHART. — Contribution à l'étude géochimique du lithium dans les eaux souterraines de la région parisienne. Thèse de Doctorat 3<sup>e</sup> cycle, Université de Paris VI, oct. 1974.
- [3] C. MÉGNIEN. — Atlas des nappes aquifères de la région parisienne, B.R.G.M., 1970.
- [4] M. PINTA. — Spectrométrie d'absorption atomique. Application à l'analyse chimique. Tomes I et II, Masson et Cie, Paris, 1971.
- [5] H. SCHOELLER. — Les eaux souterraines. Masson, 1962.
- [6] Y. TARDY. — Mém. Serv. Carte Géol. Als.-Lorr., 1965.

### R É S U M É

Cette étude sur la géochimie du lithium dans les eaux du bassin de la région parisienne se subdivise en trois parties principales :

1) *La mise en évidence de cet élément dans les précipitations et les eaux souterraines.* Les teneurs sont faibles, les valeurs médianes pour les eaux de pluies et souterraines sont respectivement de 0,3 et 6  $\mu\text{g}/\text{l}$ , ce qui n'entraîne aucun inconvénient pour la potabilité des eaux.

2) *Le comportement géochimique du lithium dans les eaux.* Cet élément montre des relations avec certains alcalins et alcalino-terreux. En effet le sodium, par une mobilité du même ordre, et le magnésium, par un rayon ionique proche, sont liés préférentiellement au lithium (voir les différents coefficients de corrélation linéaire totale). Le lithium se montre par contre indépendant vis-à-vis des éléments éloignés de lui sur le tableau de classification des éléments de Mendeleev, par exemple le fer.

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 les eaux les plus riches en cet élément. Ces eaux sont également très riches en sodium et magnésium et il semble que le rapport soit plus faible que celui indiqué par M. FRUCHART.

Il demande si ce phénomène est dû au fait qu'il s'agit d'eaux plus minéralisées ou s'il s'agit d'une anomalie.

M. FRUCHART confirme que ces eaux ont été effectivement très étudiées par M. MENIEU.

M. MAZOIT signale que, d'après M. MENIEU, le lithium proviendrait d'argiles primaires.

M. FRUCHART répond qu'il s'agirait du lessivage du terrain triasique.

M. MAZOIT s'en montre étonné et pense quant à lui qu'il s'agit d'argiles plus anciennes.

M. FRUCHART confirme qu'il s'agit effectivement des eaux les plus riches en lithium d'Europe.

M. MAZOIT fait remarquer que plusieurs analyses ont été faites mais qu'on n'a pas retrouvé le griffon d'autrefois, lequel a été saccagé par les gallo-romains, puis à l'époque de la gabelle ; il ajoute qu'il s'agit d'une eau assez fortement minéralisée, puisque le résidu sec est de 5 à 7 g par litre.

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 primaires les volumes doivent être considérables du fait de l'importance du lessivage. Il pense qu'il y aurait une étude intéressante à faire car il y a probablement une résurgence dans la Cure, et que leur étude au moyen de la résistivité permettrait de retrouver et capter les sources d'origine. Il ajoute qu'il peut exister des rejets clandestins.

M. FRUCHART indique que des concentrations de 7 à 10 µg/l sont observées dans la Seine-et-Marne.

M. MORETTE demande quelle peut être l'origine de ces concentrations et s'il peut s'agir de pollutions localisables.

M. FRUCHART répond que, dans les nappes, on peut observer des concentrations de l'ordre de 7 µg/litre et que le lithium entre dans la composition des aciers spéciaux mais qu'il n'a aucune indication quant aux tonnages utilisés et aux sources de pollution.

M. MORETTE s'informe des lieux de prélèvement.

M. FRUCHART répond que les prélèvements ont été fait dans les nappes, les sources et les puits.



## 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 les concentrations observées dans les eaux ne 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.

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 LÉPAPE 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 des teneurs en chlorure de lithium de 92 à 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.

*(Séance de l'Association du 27 février 1976)*

# 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
Compte rendu de la séance du 21 mai 1976 de l'Association Pharmaceutique Française pour l'Hydrologie.....	109
Informations .....	111
Bibliographie .....	112
Table des articles parus (numéros 11 à 20) .....	113
Liste des Membres de l'Association et Abonnés.....	119

9 NOV. 1977

O. R. S. T. O. M.

Collection de Référence  
no B 8864 Pedro