

GÉOCHIMIE DES EAUX. — *Origine géochimique du lithium dans les eaux souterraines de la région parisienne.* Note (\*) de **Alain Fruchart** et **Maurice Pinta**, présentée par M. Louis Glangeaud.

L'étude de certains paramètres caractéristiques établis dans les eaux ainsi que les travaux pétrographiques nous permettent de préciser l'origine du lithium dans les eaux de cinq nappes. On montre que celle-ci est essentiellement liée à la fraction argileuse de la roche réservoir.

Cette Note fait suite aux études portant sur la mise en évidence et le comportement géochimique du lithium qui ont fait l'objet de deux Notes (\*). Nous nous attacherons, ici, à déterminer son origine géologique. Ces recherches sont entreprises sur les cinq nappes suivantes : Albiens, Craie, Éocène inférieur, Éocène supérieur et Oligocène.

*The study of certain characteristic parameters drawn up from subterranean water and petrographic investigations determined precisely the origin of lithium in the subterranean waters of fine sheets. It was shown that the origin of lithium was tied, essentially, to the clayed fraction of the reservoir rock.*

ÉTUDE GÉNÉRALE. — Conjointement à l'observation des variations des teneurs en lithium, trois paramètres sont également étudiés :  $r\text{-Mg}^{++}/\text{Ca}^{++}$ ,  $r\text{-Li}^+/\text{Mg}^{++}$  (éléments exprimés en milliéquivalents par litre) et Li/extrait sec (élément exprimé en poids). La figure montre l'évolution verticale des différentes variables; plusieurs remarques peuvent être faites. Aucun lien ne semble exister entre le lithium et  $r\text{-Mg}^{++}/\text{Ca}^{++}$  caractéristique du temps de parcours des eaux pour un niveau aquifère donné. Cependant, l'Albien, nappe profonde, se distingue par un rapport élevé et une teneur plus forte en lithium.  $r\text{-Li}^+/\text{Mg}^{++}$  varie peu et se situe entre 0,5 et  $1 \cdot 10^{-3}$ , excepté pour l'Albien et le Calcaire grossier Lutétien où la dolomie est présente. Li/extrait sec permet de comparer la proportion de l'élément étudié dans la minéralisation des eaux et la roche réservoir; ce paramètre varie peu, excepté pour les nappes de la Craie et de l'Albien (valeur respective 3,2 et  $50,4 \cdot 10^{-6}$ ). Les deux derniers rapports, montrent que nous n'assistons pas à un enrichissement sélectif des eaux en lithium.

L'apparition de la dolomie au niveau du Lutétien ne provoque aucune modification du rapport Li/extrait sec; cependant, on note pour la Craie, roche assez pure ( $\text{CaCO}_3$ , entre 97 et 98 %), une légère décroissance du troisième rapport alors que  $r\text{-Li}^+/\text{Mg}^{++}$  est comparable à celui des niveaux aquifères sus-jacents.

#### ÉTUDE DES DIFFÉRENTS NIVEAUX AQUIFÈRES.

*Nappe de l'Oligocène.* — La chimie des eaux permet d'individualiser deux populations. La première, à teneur faible en lithium ( $\leq 3 \mu\text{g/l}$ ) et  $r\text{-Mg}^{++}/\text{Ca}^{++} > 0,2$ , correspond aux eaux des Sables de Fontainebleau de la zone nord de la région parisienne où subsistent des buttes témoins. La seconde montre une relation étroite entre les deux paramètres, et est constituée des échantillons prélevés dans les niveaux du calcaire de Brie et des Sables de Fontainebleau de la zone sud où cette couche est surmontée par le Calcaire de Beauce. Ces deux groupes sont également différenciables par certains rapports alors que  $r\text{-Li}^+/\text{Mg}^{++}$  semble indépendant.

TABLEAU I  
Rapports caractéristiques médians

	$r\text{-Ca}^{++}/r\text{s}^+$ (*)	$r\text{-Mg}^{++}/\text{Ca}^{++}$	$r\text{-Li}^+/\text{Mg}^{++}$ (10 <sup>3</sup> )
I. Sable de Fontainebleau Nord.	0,65	0,27	0,88
II. Sable de Fontainebleau Sud.	0,84	0,10	0,77
Calcaire de Brie.....	0,78	0,15	0,98

(\*)  $r\text{s}^+$  = cations en milliéquivalents par litre.

Le coefficient de corrélation linéaire totale  $\text{Li-r-Mg}^{++}/\text{Ca}^{++}$ , pour le second groupe, est de 0,9, l'intervalle de confiance étant 0,78-0,96 (risque pris 5 %). Cette relation indique nettement une minéralisation progressive des eaux en fonction du parcours mais également la présence d'échanges avec la fraction argileuse du sédiment.

	Stampien	Sannoisien
Sable de Fontainebleau....	$\bar{m}$ 5.10 <sup>-6</sup>	Calcaire de Brie..... $\bar{m}$ 3.10 <sup>-6</sup>
Argile des Sables de Fontainebleau.....	60.10 <sup>-6</sup>	Argile verte..... 100.10 <sup>-6</sup>

On peut remarquer la mobilité de l'ion lithium,  $\text{Li}/\text{extrait sec}$  étant 11,3 pour les eaux du calcaire de Brie. La présence de bancs discontinus de calcaire dans les sables de Fontainebleau (groupe I), rend hétérogène cette formation et explique l'absence de relation  $\text{Li}^+ \text{-} r\text{-Mg}^{++}/\text{Ca}^{++}$ .

*Nappe de l'Éocène supérieur : Calcaire de Saint-Ouen, Sables de Beauchamp.*

TABLEAU II  
Rapports caractéristiques médians

	$r\text{-Ca}^{++}/r\text{s}^+$	$r\text{-Mg}^{++}/\text{Ca}^{++}$	$r\text{-Na}^+/\text{Ca}^{++}$	$r\text{-Li}^+/\text{Mg}^{++}$ (10 <sup>3</sup> )
Calcaire de Saint-Ouen:	0,76	0,23	0,06	0,59
Sable de Beauchamp...	0,77	0,21	0,05	0,65

La relation  $\text{Li-r-Mg}^{++}/\text{Ca}^{++}$  est plus faible que précédemment,  $r = 0,52$  (intervalle de confiance 0,27-0,70). Ce coefficient peut s'expliquer par l'apparition des phénomènes suivants :

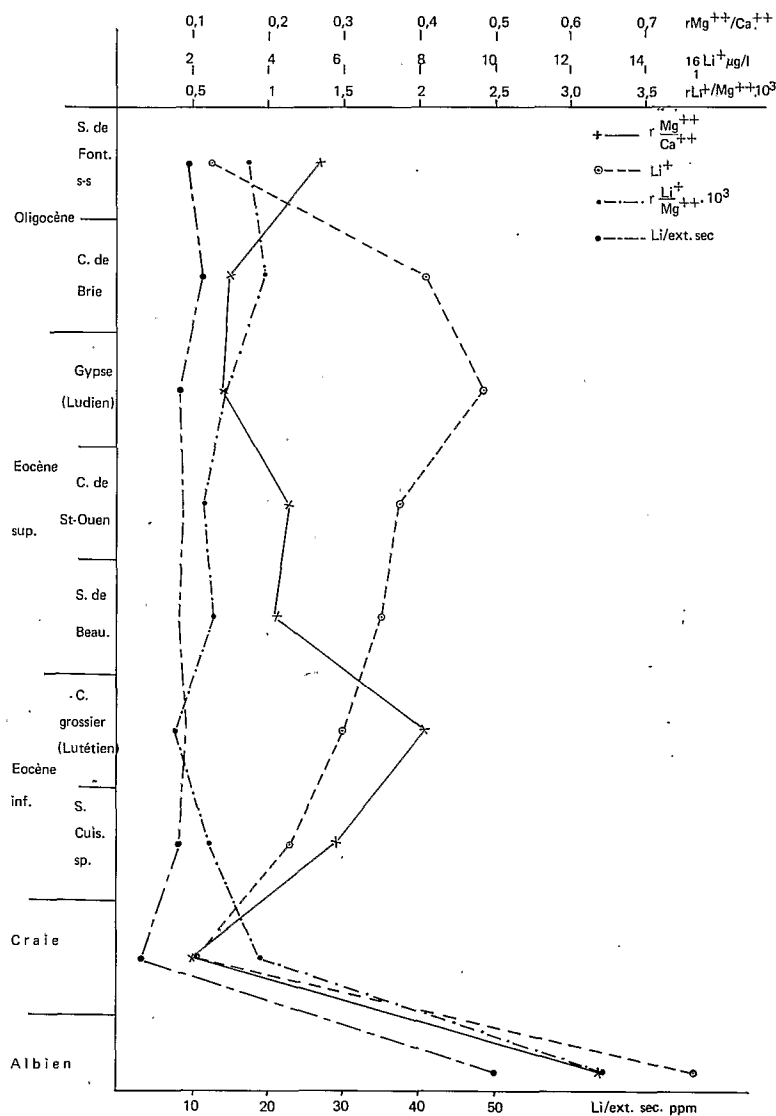
— les eaux riches en sodium ou  $r\text{-Na}^+/\text{Ca}^{++}$  peut atteindre 0,26. Le lithium étant très lié au sodium dans cette nappe ( $r = 0,85$ ), on aura donc superposition d'un deuxième phénomène au processus d'enrichissement progressif, celui d'un apport plus ou moins ponctuel par les argiles sodiques. Si nous exceptons ces quelques points  $r\text{-Li-Mg}^{++}/\text{Ca}^{++}$  prend à nouveau une valeur très significative (0,88);

— la présence de petits bancs discontinus de magnésie, signalés au sommet du calcaire de Saint-Ouen, peut perturber localement  $r\text{-Mg}^{++}/\text{Ca}^{++}$ . Le lithium est donc lié essentiellement à la fraction argileuse de la poche réservoir (attapulгите, sépiolite). Les analyses donnent les valeurs suivantes : Sable de Beauchamp,  $\text{Li}$  1 à 15.10<sup>-6</sup>; argile des Sables de Beauchamp,  $\text{Li}$  100.10<sup>-6</sup>.

Ces résultats sont à rapprocher des travaux de Y. Tardy (2) sur les argiles du Bassin Parisien.

*Nappe de l'Éocène inférieur : Calcaire grossier Lutétien, Sables yprésiens.*

Le niveau aquifère du Lutétien ne montre aucune relation  $\text{Li}^+ - r\text{-Mg}^{++}/\text{Ca}^{++}$ . Le lithium n'entrant pas dans la structure de la dolomite, celle-ci perturbe fortement la relation par apport d'ion magnésium dans les eaux. Pour l'Yprésien, cette relation est faible  $r = 0,59$



Variations verticales des différents paramètres étudiés (valeurs médianes). S. de Font., sables de Fontainebleau; C. de Brie, calcaires de Brie; S. de Beau., sables de Beauchamp; S. Cuis. Sp., sables Cuiso-Sparnaciens.

(intervalle de confiance 0,28-0,8), la présence d'infiltrations d'eaux lutétiennes sus-jacentes en est la cause majeure.

L'observation de  $r\text{-Li}^+/\text{Mg}^{++}$  ainsi que les variations des teneurs en lithium en fonction de  $r\text{-Mg}^{++}/\text{Ca}^{++}$  permet donc de remarquer ces infiltrations, l'élément étudié jouera un rôle de traceur.

Les analyses pétrographiques donnent, pour ces niveaux, les résultats suivants : Lutétien calcaire,  $m 3 \cdot 10^{-6}$ ; Lutétien marneux,  $50 \cdot 10^{-6}$ ; Sables sparnaciens,  $m 4 \cdot 10^{-6}$ ; Argile sparnacienne,  $50 \cdot 10^{-6}$ .

TABLEAU III  
Rapports caractéristiques médians

	$r\text{-Ca}^{++}/r\text{s}^+$	$r\text{-Mg}^{++}/\text{Ca}^{++}$	$r\text{-Li}^+/\text{Mg}^{++}$ ( $10^3$ )
Calcaire grossier lutétien.....	0,67	0,41	0,40
Sables yprésiens.....	0,74	0,29	0,62

Le lithium provient donc des impuretés argileuses au niveau des calcaires (glauconies) ou des sables mais aussi des échanges avec des bancs argileux (argile plastique) : Li/extrait sec Lutétien,  $9,1 \cdot 10^{-6}$ ; Li/extrait sec Yprésien,  $8,1 \cdot 10^{-6}$ .

CONCLUSIONS. — Les variations du lithium dans les eaux souterraines sont indépendantes du milieu calcaire ou siliceux environnant. Cet élément n'entre pas dans la structure de la calcite ou de la dolomite (substitution magnésium par lithium difficile dans les carbonates, quoique présent dans le quartz et certains minéraux lourds); il sera difficilement libéré par altération et solubilisé. La liaison constante du lithium avec le rapport  $r\text{-Mg}^{++}/\text{Ca}^{++}$  indique nettement une minéralisation au contact des sédiments argileux soit par altération des minéraux isolés au sein de la roche ou échanges au niveau des bancs argileux (les phénomènes observés pour les trois premières nappes peuvent être étendus aux nappes de la Craie et de l'Albien.) Cette relation peut cependant être perturbée par l'apparition d'argiles sodiques de bancs de magnésie ou de dolomie; dans ce dernier cas, le rapport  $r\text{-Li}^+/\text{Mg}^{++}$  peut servir de traceur pour les niveaux sous-jacents.

(\*) Séance du 3 janvier 1977.

(<sup>1</sup>) A. FRUCHART et M. PINTA, *Comptes rendus*, 281, série D, 1975, p. 93-96 et 1669-1672.

(<sup>2</sup>) Y. TARDY, G. KREMPP et N. TRAUTH, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 36, 1972.

A. F. :  
Laboratoire de Géologie dynamique,  
Université Pierre-et-Marie-Curie,  
place Jussieu,  
75230 Paris Cedex 05;

M. P. :  
O.R.S.T.O.M.,  
70-74, route d'Aulnay,  
93140 Bondy.