



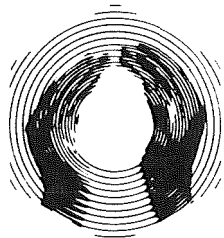
AGENCE FRANÇAISE
POUR LA MAÎTRISE DE L'ÉNERGIE

INSTITUT MIXTE
DE RECHERCHES GÉOTHERMIQUES

valorisation des fluides géothermaux contenant du lithium en vue d'une production industrielle

recherches financées
en partie par la Commission
des Communautés Européennes

sous-programme : "Matières premières primaires
(métaux et substances minérales)"



AGENCE FRANÇAISE
POUR LA MAÎTRISE DE L'ÉNERGIE

INSTITUT MIXTE
DE RECHERCHES GÉOTHERMIQUES

valorisation des fluides géothermaux contenant du lithium en vue d'une production industrielle

recherches financées
en partie par la Commission
des Communautés Européennes

sous-programme : "Matières premières primaires
(métaux et substances minérales")

H. Pauwels
M. Lambert
A. Genter

septembre 1991
R 33 547

Contrat
n° MA1M-0023-F (CD)

Coordinateur

C. Fouillac
BRGM/IMRG
BP 6009
45060 ORLÉANS CEDEX 2

Co-contractants

Monsieur Niccolini
EUROMIN s.r.l.
Via Donata, 1
TRIESTE

A. Marabini

CNR
Via Bologna, 7
00318 ROMA

Collaborateurs scientifiques

M. Brach
C. Cozza
S. Detoc
P. Falguère
J.-C. Foucher
P. Passariello
P. Plescia

*Les auteurs de ce manuscrit ont aussi bénéficié
des commentaires de J.-M. Matray.
Malgré les fortes salinités des fluides de cette étude,
G. Révoil, E. Melon et J.-P. Misseri
ont assuré des analyses chimiques de qualité.
Au cours de son passage à l'IMRG, P. Falguère
a bénéficié de l'encadrement de I. Ignatiadis.
B. Gayet avec l'aide de J. Rabian et de N. Gaillard
ont assuré la présentation de ce document.*

RESUME

Cette étude s'intègre dans le cadre des projets de recherche de trois équipes européennes: l'Institut mixte de recherches géothermiques, (BRGM, France), l'Istituto per il trattamento dei minerali (CNR, Rome) et EUROMIN (Trieste). Elle a bénéficié du soutien financier conjoint du BRGM et de la CCE (DG XII, contrat MALM-0023F(CD)).

Les travaux présentés au cours des 6 chapitres de ce rapport visent à étudier le potentiel de production de lithium à partir de fluides géothermaux présents sur le territoire des Communautés Européennes. Ils ont été menés selon une triple approche: chimique, géologique et de modélisation.

Une réflexion sur les différentes techniques d'extraction du lithium proposées dans la littérature a été menée. Il s'agit de :

- l'extraction par précipitation d'aluminium,
- l'adsorption sur des échangeurs minéraux,
- l'extraction sur résine classique,
- l'extraction par solvant organique, dont une technique dérivée serait de faire passer sélectivement le lithium à travers une membrane, des éthers couronnes assurant le transfert du lithium.

Un certain nombre de fluides susceptibles d'être intéressants ont été répertoriés (chapitre 1). Les critères de sélection chimique sont : la teneur en lithium, les rapports Li/Na, Li/Ca et la concentration en silice. Selon la composition chimique des fluides, on a regardé quelle technique d'extraction lui serait plus particulièrement adaptée. Parmi les fluides situés sur le territoire des Communautés Européennes, six fluides paraissent plus particulièrement intéressants : les fluides du champ géothermique de Cesano en Italie (Li=350 mg/l), les fluides du Trias alsacien (Buntsandstein, Li=220 mg/l), des eaux prélevées à South Crofty Mine en Grande-Bretagne (Li=125 mg/l), et des eaux du Massif Central français : le forage de la Croix Neyrat (Li=81,1 mg/l) et la source de Coren (Li=26,7 mg/l).

Au chapitre 2, l'exploitation du lithium des aquifères profonds riches en lithium de l'Alsace du Nord, zone à fort potentiel géothermique, est abordée. Les informations nécessaires à cette étude (paramètres géométriques, physico-chimiques et hydrodynamiques) proviennent de

Production de lithium à partir de fluides géothermaux

données pétrolières qui sont traitées de façon à proposer une interprétation des réservoirs potentiels de lithium. Cette étude a montré par exemple, que sur une zone de 15 km sur 15 km centrée sur le champ de Merkwiller-Pechelbronn, les deux réservoirs du Muschelkalk et du Buntsandstein devraient contenir autour de 300 000 t de lithium métal en place, la quantité mobilisable dépendant des productivités locales des horizons producteurs.

Les réserves potentielles en lithium de quatre champs géothermiques italiens sont étudiées au chapitre 3 : Torre Alfina, Latera, Cesano et Campeï Flegrei.

A Torre Alfina, les fluides sont peu minéralisés et contiennent donc peu de lithium.

Les paramètres nécessaires à l'évaluation des réserves des trois autres champs proviennent essentiellement de la littérature. Une estimation prudente mène à environ 10 000 tonnes de lithium pour l'ensemble des trois réservoirs.

La première partie de l'étude expérimentale de ce projet (chapitre 4) a consisté à sélectionner une électrode spécifique du lithium adaptée aux solutions géothermales. Elle était destinée à suivre en continu l'extraction du lithium. Le composé ionophore de l'électrode retenue est un éther couronne ; la 6,6 dibenzyl-14-couronne 4. Si cette électrode donne de bons résultats en milieu dilué, il est nécessaire d'utiliser une technique d'ajouts dosés lorsque l'on travaille à force ionique élevée. Elle a donc très peu été utilisée au cours de ce travail.

Des essais d'extraction du lithium contenus dans les fluides de Cesano et de Cronenbourg par entraînement lors de la précipitation d'aluminium ont été effectués (chapitres 4 et 5). L'aluminium est ajouté à la solution sous forme de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ et le pH de la solution est ajusté par ajout d'une base. Différentes conditions physico-chimiques ont été testées. Il s'avère que des taux d'extraction élevés sont obtenus en très peu de temps à température élevée et à un pH voisin du pH initial du fluide géothermal (pH = 6 à 9). Il s'agit de résultats intéressants dans le cadre de la valorisation secondaire de fluides géothermiques puisque le fluide peut être traité sans refroidissement initial et être réinjecté en état.

L'aluminium précipite sous forme d'hydroxyde amorphe qui adsorbe le lithium, les autres éléments entraînés dans la phase solide peuvent être facilement lessivés. Le lithium peut être désorbé par l'acide fluorhydrique.

Le schéma d'un pilote de microfiltration tangentielle adapté aux conditions particulières de la géothermie est présenté avec les résultats de quelques essais au chapitre 6. Cet outil peut être utilisé pour traiter les fluides avant et au cours de la procédure d'extraction du lithium.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

- 1 - PRODUCTION DE LITHIUM A PARTIR DE FLUIDES GEOTHERMAUX : LES FLUIDES DES COMMUNAUTES EUROPEENNES**
- 2 - LES RESERVES EN LITHIUM DES AQUIFERES DU TRIAS DE LA ZONE NORD ALSACE**
- 3 - LES RESERVES EN LITHIUM DES AQUIFERES GEOTHERMIQUES ITALIENS**
- 4 - EXTRACTION DU LITHIUM A PARTIR DE FLUIDES GEOTHERMAUX : ETUDE EXPERIMENTALE**
- 5 - EVOLUTION DES GELS D'HYDROXYDE D'ALUMINIUM APRES ENTRAINEMENT DU LITHIUM : COMPLEMENT A L'ETUDE EXPERIMENTALE**
- 6 - TRAITEMENT DE FLUIDE GEOTHERMAL EN VUE DE L'EXTRACTION DU LITHIUM : LA MICROFILTRATION TANGENTIELLE**
- 7 - CONCLUSIONS GENERALES**
- 8 - ANNEXES**

INTRODUCTION

De nombreux travaux concernant la géothermie ont été accomplis ces dernières années, dans différents domaines tels que la basse enthalpie, la haute énergie ou les roches chaudes sèches. Les recherches publiées concernent essentiellement la connaissance des réservoirs, les problèmes liés à l'exploitation (dépôts de minéraux, corrosion), ou des problèmes industriels spécifiques.

Cependant, des recherches sur l'extraction de métaux tels que Fe, Mn, Pb, Zn contenus dans les fluides géothermaux fortement salés ont débuté, il y a quelques temps, afin de coupler cette ressource aux ressources plus classiques de la géothermie (production d'électricité, chauffage...).

Le lithium est un élément dont les nombreuses utilisations industrielles (climatisation, énergie, céramiques, graisses, alliages légers...) rendent intéressante sa récupération dans les fluides géothermaux.

L'objectif de ce travail est d'étudier, dans le cadre d'une valorisation secondaire de solutions géothermales, le potentiel en lithium de fluides géothermiques européens. Cet objectif repose sur une approche pluridisciplinaire menée dans les domaines suivants : chimie, modélisation, géologie. Les travaux ont été réalisés par trois équipes européennes : l'Institut mixte de recherches géothermiques (BRGM, France), l'"Istituto per il trattamento dei minerali" (CNR, Roma) et Euromin (Trieste). Ce rapport rassemble les résultats obtenus, il se présente en 6 chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une étude approfondie de la composition chimique de fluides présents sur le territoire des Communautés Européennes et des diverses techniques d'extraction du lithium généralement proposés dans la littérature. Cette approche nous a permis d'effectuer une sélection de fluides et de proposer des techniques d'extraction qui leur seraient plus particulièrement adaptées.

Le second chapitre concerne l'étude des réservoirs triasiques d'une zone à fort potentiel géothermique située en Alsace du Nord (France). L'essentiel de l'information nécessaire est issu de données pétrolières. Une base de données de forages profonds, situés sur la zone choisie, comportants les paramètres géométriques, physico-chimiques et hydrodynamiques à partir des données pétrolières a été constituée. Ces données ont alors été traitées et analysées afin de proposer une interprétation des réservoirs potentiels de lithium de l'Alsace du Nord.

Le troisième chapitre, les ressources lithinifères des réservoirs géothermiques italiens sont estimées en utilisant la méthode des volumes. L'essentiel des données chimiques, géologiques et hydrologiques nécessaires à cette étude proviennent de la littérature.

Les quatrième et cinquième chapitres décrivent les travaux expérimentaux menés sur les aspects chimiques du projet. Tout d'abord, une étude bibliographique a été réalisée pour sélectionner une électrode spécifique du lithium qui a ensuite été testée dans des saumures géothermales.

Des essais d'extraction du lithium ont été effectués sur deux fluides géothermaux riches en lithium sélectionnés au chapitre 1 : celui de Cronembourg (Alsace, France) et celui de Cesano (Italie). L'entraînement du lithium se fait lors de la précipitation d'aluminium après ajout de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à la solution géothermale. Les conditions optimales d'extraction ont été étudiées en fonction des impératifs de la production géothermique. L'étude a porté sur les phases aqueuses et solides.

Le sixième chapitre aborde une technique de traitement de fluides à adapter à l'extraction du lithium ; la micro-filtration tangentielle (MFT). Les caractéristiques de la MFT appliquée à la géothermie sont décrites. Des résultats de micro-filtration tangentielle de fluides géothermaux sont présentés.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE 1 - PRODUCTION DE LITHIUM A PARTIR DE FLUIDES GEOTHERMAUX : LES FLUIDES DES COMMUNAUTES EUROPEENNES

1 - LITHIUM : UTILISATION ET PRODUCTION	9
1.1 - Propriétés et utilisations	9
1.2 - Production traditionnelle de lithium	10
1.3 - Nouvelles ressources de lithium : production à partir de fluides géothermaux	11
2 - LES DIFFERENTES TECHNIQUES D'EXTRACTION ENVISAGEES	13
2.1 - Extraction du lithium sur résine organique	13
2.2 - Entrainement du lithium lors de la précipitation d'aluminium	13
2.3 - Adsorption du lithium sur des échangeurs minéraux	16
2.4 - Extraction du lithium par des solvants organiques	18
3 - LES RESSOURCES POSSIBLES DANS LA COMMUNAUTE EUROPEENNE	23
3.1 - Provenance et concentration en lithium	23
3.2 - Sélection de fluides : influence du chimisme	27
4 - CONCLUSIONS	31

CHAPITRE 2 - LES RESERVES EN LITHIUM DES AQUIFERES DU TRIAS DE LA ZONE NORD ALSACE

1 - DOCUMENTS UTILISES	35
1.1 - Documents pétroliers	35
1.2 - Documents géothermiques et géochimiques	36
2 - CONTEXTE GEOLOGIQUE	39
2.1 - Les traits géologiques majeurs	39
2.2 - Les formations géologiques	39
2.3 - La cible géologique retenue	41
2.4 - La compartimentation des formations géologiques	41
2.5 - Conclusion	42
3 - PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES	43
3.1 - Données de température	43
3.2 - Données de pression	46
3.3 - Données chimiques	49

4 - PARAMETRES HYDRODYNAMIQUES	53
4.1 - Hauteurs production	53
4.2 - Porosité	53
4.3 - Transmissivité, perméabilité	54
4.4 - Débits observés	55
5 - TRAITEMENT DES DONNEES	57
5.1 - Création d'une base de données synthétique	57
5.2 - Modèle interprétatif de réservoir	58
6 - CONCLUSION	67

CHAPITRE 3 - LES RESERVES EN LITHIUM DES AQUIFERES GEOTHERMIQUES ITALIENS

1 - MATERIEL ET METHODE	71
2 - TORRE ALFINA ET LATERA	73
3 - CESANO	75
4 - CAMPI FLEGREI	77
5 - CONCLUSION	79

CHAPITRE 4 - EXTRACTION DU LITHIUM A PARTIR DE FLUIDES GEOTHERMAUX : ETUDE EXPERIMENTALE

1 - PRESENTATION	83
2 - DOSAGE DU LITHIUM DANS LES SOLUTIONS : CONSTRUCTION D'UNE ELECTRODE	85
2.1 - Sélection d'une électrode	85
2.2 - Résultats	86
2.3 - Conclusion	88
3 - EXTRACTION DU LITHIUM PAR PRECIPITATION D'ALUMINIUM	91
3.1 - Méthodologie	91
3.2 - Résultats	93
3.3 - Entraînement du lithium	95
3.4 - Précipitation de l'aluminium	96
3.5 - Influence de la température	99
3.6 - Influence du rapport Al/Li	101
3.7 - Influence du pH de la solution	101
3.8 - Pourcentage d'extraction : comparaison entre Cronenbourg et Cesano	104
3.9 - Quantité de lithium adsorbé	106
3.10 - Les points forts des fluides considérés	108
3.11 - Recommandation supplémentaire	109
3.12 - Considérations générales - perspectives	109
3.13 - Conclusion	115

CHAPITRE 5 - EVOLUTION DES GELS D'HYDROXYDE D'ALUMINIUM APRES ENTRAINEMENT DU LITHIUM : COMPLEMENT A L'ETUDE EXPERIMENTALE	
1 - DESCRIPTION DES ECHANTILLONS	119
2 - ETUDE DES ECHANTILLONS BRUTS	121
2.1 - Analyses chimiques	121
2.2 - Mesure de la perte en eau	123
2.3 - Diffraction des rayons X	123
3 - ETUDE DES GELS APRES CHAUFFAGE	125
4 - CONCLUSION	127
CHAPITRE 6 - TRAITEMENT DE FLUIDE GEOTHERMAL EN VUE DE L'EXTRACTION DU LITHIUM : LA MICROFILTRATION TANGENTIELLE	
1 - EXTRACTION DU LITHIUM : TRAITEMENT DE FLUIDES	131
2 - PROCEDE DE MICROFILTRATION TANGENTIELLE	133
2.1 - Principe	133
2.2 - Mécanismes de transfert	134
2.3 - Domaines d'application	139
3 - DESCRIPTION DU PILOTE DE MICROFILTRATION TANGENTIELLE	141
3.1 - Présentation du pilote	141
3.2 - Contrainte de conception du pilote	141
3.3 - Description du pilote	144
3.4 - Fonctionnement du pilote	145
4 - ETUDE EXPERIMENTALE	151
4.1 - Site d'étude	151
4.2 - Choix de la membrane	151
4.3 - Résultats	152
4.4 - Conclusion et perspectives	156
7 - CONCLUSIONS GENERALES	157
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	163

1 PRODUCTION DE LITHIUM A PARTIR DE
FLUIDES GEOTHERMAUX : LES FLUIDES DES
COMMUNAUTES EUROPEENNES

H. PAUWELS, C. FOUILLAC

1 - LITHIUM : UTILISATION ET PRODUCTION

1.1 - PROPRIETES ET UTILISATIONS

Le lithium est le métal alcalin le plus réactif et qui a la plus faible densité. Son poids atomique est égal à 6,94 ; c'est le plus léger des éléments solides. Sa température de liquéfaction est de 180°C, celle de fusion est de 1400°C. Sa forte réactivité explique qu'il existe sous une grande variété de composés.

La première utilisation de cet élément date du 19ème siècle, lorsque des eaux minérales riches en lithium étaient consommées pour leurs propriétés toniques. Depuis, il est utilisé par l'industrie pharmaceutique comme antidépresseur.

L'industrie du verre et des céramiques a aussi été très tôt consommatrice de lithium ; il permet de fabriquer des produits légers, chimiquement stables et résistants aux chocs thermiques.

La plus grande consommation de lithium provient de l'industrie de l'aluminium ; lors de l'électrolyse de l'aluminium, l'ajout de carbonate de lithium permet d'abaisser la température de fusion et améliorer la conductivité du mélange.

Des alliages légers d'aluminium et de lithium sont une source supplémentaire d'utilisation du lithium. L'emploi de ces alliages dans l'industrie aéronautique peut devenir très importante d'ici quelques années.

Dans le domaine de l'énergie, le lithium a aussi son importance ; les batteries et accumulateurs au lithium occupent une place de plus en plus importante du marché du stockage de l'énergie, il est aussi utilisé pour la fusion nucléaire où il est producteur de tritium.

Les lubrifiants à base de lithium résistent à des températures élevées et à l'eau et sont donc utilisés par l'industrie automobile, aérienne ou maritime.

D'autres domaines utilisent des dérivés du lithium. Par exemple, le chlorure et le bromure de lithium sont employés dans les systèmes de climatisation ou de réfrigération, l'hydroxyde de lithium monohydraté par les équipements de purification d'air. L'hypochlorite de lithium est incorporé aux produits sanitaires des piscines et de l'industrie alimentaire.

1.2 - PRODUCTION TRADITIONNELLE DE LITHIUM

La part la plus importante de la production de lithium provient des Etats-Unis. Cependant, l'URSS, la Chine et le Chili sont trois producteurs importants de lithium. La production est beaucoup plus faible au Brésil, au Zimbabwe et en Australie. L'essentiel de cette production provient de minéraux des pegmatites et de saumures.

a - Production à partir de minéraux

La majorité du lithium est produit à partir de pegmatites. Les principaux minéraux contenant le lithium sont : le spodumène ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), la lépidolite ($\text{K}(\text{Li},\text{Al})_3(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$), l'amblygonite (LiAlPO_4), la pétalite ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) et l'eucryptite (LiAlSiO_4). Il est cependant intéressant de noter que certains minéraux argileux contiennent des quantités appréciables de lithium (certaines montmorillonites, l'hectorite trouvée près de Hector en Californie).

b - Production de lithium à partir de saumures

Certaines saumures très riches en métal (Tab.1) sont exploitées pour leur teneur en lithium. Il s'agit par exemple de Silver Peak dans le Nevada (277 à 416 ppm), de Searless lake en Californie (83 ppm), de Great Salt Lake dans l'Utah (60 ppm) ou de Salar de Atacama au Chili (1250 ppm). Les solutions sont d'abord soumises à l'évaporation solaire afin de concentrer et précipiter les impuretés. Les principaux composés précipitants sont NaCl , KCl , $(\text{K},\text{Mg})\text{Cl}$ et MgCl_2 . Un traitement chimique est alors nécessaire pour ôter le magnésium restant et les autres impuretés (introduction de $\text{Mg}(\text{OH})_2$). Le lithium est extrait sous forme de carbonate (LiCO_3) après ajout de carbonate de sodium.

	Li mg/l	Na g/l
Great Salt Lake (Utah)	60	70
Silver Peak (Nevada)	300	62
Searless Lake (Californie)	83	152
Salar de Uyuni (Bolivie)	250	91
Salar de Atacama (Chili)	1250	692
Mer Morte	20	30

Tableau 1 - Concentrations moyennes en lithium et sodium de quelques saumures

1.3 - NOUVELLES RESSOURCES DE LITHIUM : PRODUCTION A PARTIR DE FLUIDES GEOTHERMAUX

Depuis plusieurs années, on a cherché d'autres sources de lithium que celles citées précédemment. L'eau de mer- qui contient au total $2 \cdot 10^{14}$ Kg de lithium- et l'eau de la mer Morte qui est déjà exploitée en Israël pour les alcalins majeurs ont été les plus étudiées parmi des fluides non géothermaux pour leur éventuelle production de lithium.

La richesse en lithium de certaines eaux géothermales a amené quelques pays à envisager des protocoles d'extraction et à étudier les quantités extractibles. Le tableau 2 récapitule la liste des principaux fluides retenus et leur composition chimique respective. La composition de l'eau de mer est mentionnée pour mémoire. Les fluides étudiés sont situés au Japon, aux Etats-Unis, au Mexique et en Nouvelle Zélande.

	Sigle	Na g/l	Li mg/l	SiO ₂ mg/l	Ca mg/l
ONIKOUBE	oni	1,45	1,3	694	201
HATCHOBARU	hat	1,75	12	809	42
OTHAKE	oth	1,04	4,7	480	28
ARIMA	ar	7,73	26	115	1110
SALTON SEA	ss	62	210	400	28000
SMACKOVER	sma	67	173		34534
BROADLANDS	bro	1,07	11	849	2,9
WAIRAKEI	war	1,2	12	641	23
CERRO PRIETO	cp	12,21	30	1123	473
EAU DE MER	sw	10,8	0,17	6,14	400

Tableau 2 - Composition chimique moyenne (en ppm) de sources potentielles de lithium : eaux géothermales et eau de mer

2 - LES DIFFERENTES TECHNIQUES D'EXTRACTION ENVISAGEES

Différentes techniques d'extraction du lithium sont proposées dans la littérature. Cette documentation résulte de travaux menés sur les eaux géothermales japonaises, de Salton Sea, de Smackover, sur l'eau de mer ou des solutions de sels de lithium.

2.1 - EXTRACTION DU LITHIUM SUR RESINE ORGANIQUE

La plupart des résines cationiques classiques adsorbent préférentiellement le sodium et le potassium au lithium. Cependant, des essais d'extraction utilisant ce type de produit, trouvés dans le commerce, ont tout de même été effectués (Koyanaka et al., 1981; Feng et al., 1984). Les solutions naturelles étant plus riches en sodium qu'en lithium de plusieurs ordres de grandeurs, d'autres techniques ont dues être trouvées. Ce type de procédé peut cependant venir compléter une autre technique d'extraction.

2.2 - ENTRAINEMENT DU LITHIUM LORS DE LA PRECIPITATION D'ALUMINIUM

Il s'agit d'une des techniques les plus étudiées. Elle a été testée sur des eaux géothermales japonaises (Yaganase et al., 1983; Yoshinaga et al., 1986), sur les fluides de la Vallée Impériale en Californie (Schultze, 1984; Schultze et Bauer, 1984), sur les eaux de Wairaikei en Nouvelle Zélande (Rothbaum et Middendorf, 1986). Des essais ont aussi été effectués sur les eaux de la mer morte (Pelly, 1978; Epstein et al., 1981). On peut aussi trouver un certain nombre de brevets sur ce sujet.

Le principe du procédé est d'entraîner le lithium lors de la précipitation d'un composé d'aluminium induite par l'ajout d'aluminium à la solution contenant le métal. Le lithium peut alors être soit coprécipité, soit adsorbé. Le principe de l'extraction est représenté dans la figure 1 ; l'aluminium peut être ajouté à la solution sous forme de chlorure d'aluminium ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ou d'aluminate de sodium

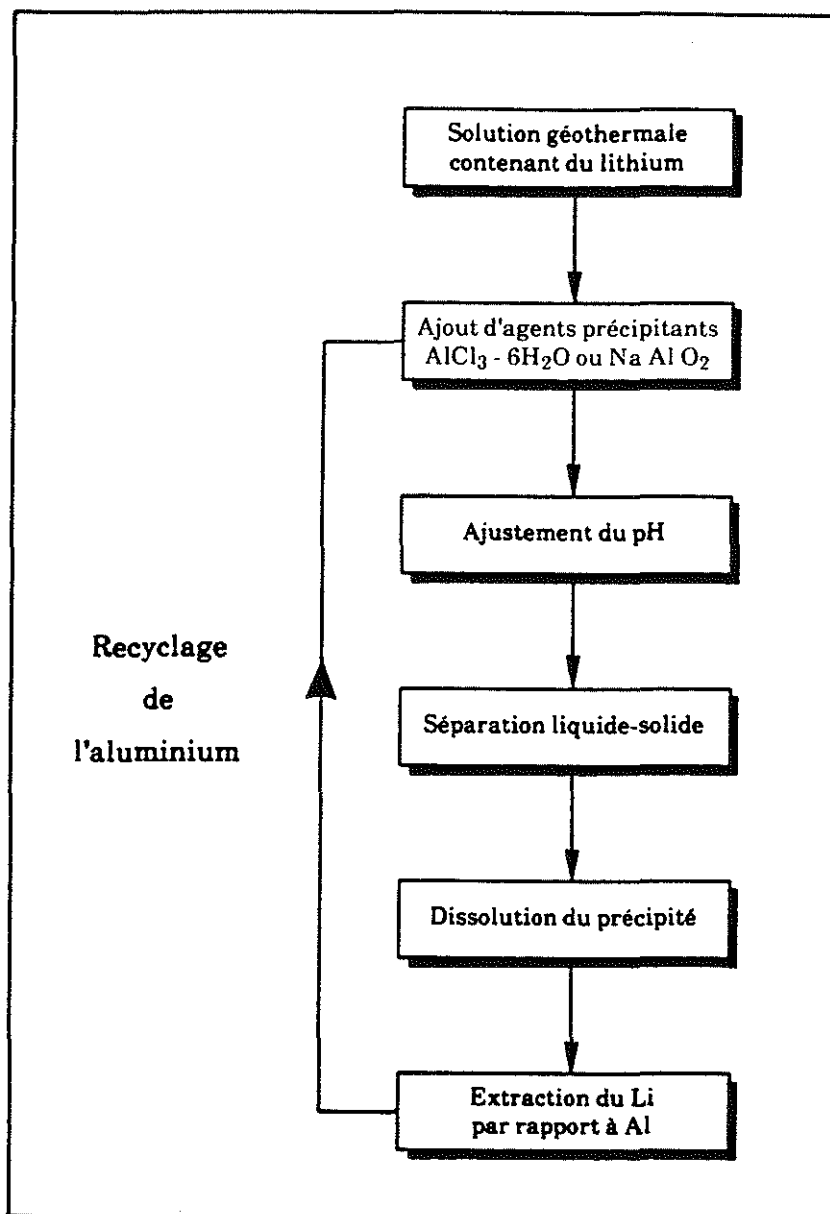


Figure 1 - Principe de l'extraction du lithium par précipitation d'aluminium

(NaAlO_2), Yaganase et al (1983) ont constaté une augmentation de l'efficacité lors de l'utilisation d'aluminate de sodium. L'ajustement du pH est nécessaire pour effectuer l'extraction dans des conditions optimales. Après précipitation, le composé solide doit être séparé de la phase aqueuse. Il faut alors séparer le lithium de l'aluminium et des autres composés qui ont précipité en même temps que l'aluminium. Cette étape peut être effectuée par mise en solution du solide. Le lithium doit être traité et conditionné sous la forme désirée, l'aluminium doit pouvoir être recyclé afin que la technique soit économiquement viable.

Le pH d'extraction optimale varie suivant les auteurs. Pour Rothbaum et Middendorf (1986), il se situe autour de $\text{pH}=10$. Yoshinaga et al. (1986) montrent que le pH idéal varie entre $\text{pH}=10$ et $\text{pH}=13$ suivant la quantité d'aluminium ajoutée, la valeur de pH nécessaire étant d'ailleurs proportionnelle à l'ajout d'aluminium à cause de la solubilité de l'hydroxyde d'aluminium. Schultze et Bauer (1984) trouvent de très bons résultats d'extraction entre $\text{pH}=6$ et $\text{pH}=8$ en travaillant avec des concentrations élevées d'aluminium.

La présence de silice semble affecter l'extraction du lithium. Yoshinaga et al (1986) montrent que l'entraînement est très fortement abaissé lorsque la solution contient 100 ppm de silice, Rothbaum et Middendorf (1986) ainsi que Schultze et Bauer (1984) ont effectué leurs essais à partir de solutions dont la silice a été ôtée.

Yaganase et al. (1983) et Yoshinaga et al. (1986) constatent une chute très importante de l'extraction lorsque la solution contient du calcium en travaillant à $\text{pH}=11$. Par contre, Rothbaum et Middendorf (1986) notent un effet beaucoup plus faible dû à la présence de calcium. Schultze et Bauer (1984) obtiennent de très bons résultats d'extraction entre $\text{pH}=6$ et $\text{pH}=8$ alors que leur solution aqueuse contenant initialement 25g/l de calcium est traitée à la chaux avant l'extraction du lithium. La présence de calcium est donc beaucoup mieux tolérée à pH voisin de la neutralité. L'entraînement serait affecté parce que le calcium précipite sous forme d'aluminate. Il est donc nécessaire de séparer le calcium du lithium et de l'aluminium, un certain nombre de méthodes sont proposées par Schultze et Bauer (1984).

La présence de magnésium semble aussi perturber le bon déroulement de l'entraînement du lithium à pH basique. Il semblerait qu'il y ait occlusion des ions magnésium dans les précipités d'aluminates de lithium et/ou adsorption sur des hydroxydes d'aluminium.

L'influence du sodium est beaucoup plus faible mais n'est pas négligeable pour autant, il ralentit la cinétique d'entraînement (Yoshinaga et al., 1986).

Les différentes expériences menées s'accordent pour affirmer que le taux d'extraction du lithium diminue lorsque la température augmente. Toutefois, elle aurait une influence bénéfique sur les conditions de pH puisqu'elle déplacerait le pH d'extraction optimale vers des valeurs moins basiques (Yaganase et al., 1983). L'influence de la

température sur l'efficacité de l'extraction pourrait être due au degré de cristallinité du composé.

Puisque l'extraction de lithium nécessite de grandes quantités d'aluminium, il est absolument indispensable que le lithium et l'aluminium soient séparés et l'aluminium recyclé. Ceci peut être réalisé grâce à une extraction par solvant.

2.3 - ADSORPTION DU LITHIUM SUR DES ECHANGEURS MINERAUX

Cette technique d'extraction du lithium a surtout été étudiée par les japonais. Certains essais ont cependant été réalisés par les Chinois et les Soviétiques. De nombreux composés ont été proposés, ils sont constitués de titane, de manganèse, d'étain, d'antimoine ou de niobium... Ils sont sous forme d'oxyde, d'hydroxyde ou de phosphate. Certains composés ont plus particulièrement été étudiés:

- L'extraction du lithium par adsorption sur l'antimonate de titane (TiSbA) a été testée sur l'eau de mer et sur des eaux géothermales japonaises. C'est un composé fortement spécifique du lithium dont l'influence des autres espèces chimiques a été étudiée (Abe et Chitrakar, 1987). L'effet des ions sodium sur l'extraction du lithium peut être abordé en déterminant les coefficients de distributions K_d des deux espèces sodium et lithium lors de l'interaction TiSbA-solution:

$$K_d = \frac{\text{Qté de métal sur échangeur}}{\text{Qté de métal dans solution}} * \frac{\text{vol solution (ml)}}{\text{poids échangeur (g)}}$$

Les coefficients de distribution K_d du sodium et du lithium diminuent lorsque la teneur en ces deux éléments augmente (fig. 2) et le coefficient K_d du lithium diminue plus vite que celui du sodium. Le rapport de ces deux K_d qui est égal à la sélectivité du lithium par rapport au sodium décroît donc lorsque les concentrations augmentent. Ainsi, la sélectivité de l'échangeur pour le lithium par rapport au sodium est d'autant plus importante que le rapport Na/Li est élevé. En d'autres termes, cela signifie que le lithium est d'autant mieux séparé du sodium que la solution est pauvre en lithium et riche en sodium.

Si la teneur en silice n'influence pas la réaction, la présence, en teneur importante, de calcium et de magnésium perturbe l'extraction du lithium.

La cinétique de l'échange est favorisée lorsque la température augmente.

Il s'agit donc d'une technique a priori adéquate pour extraire le lithium de solutions géothermales (température élevée) ayant un rapport Na/Li élevé et contenant peu d'alcalino-terreux.

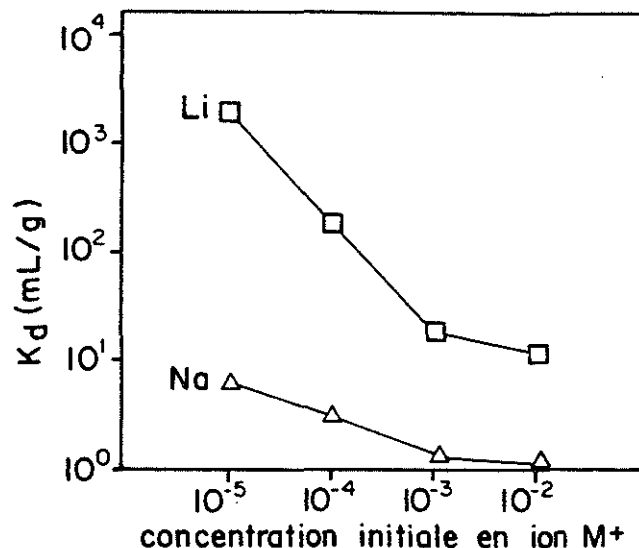


Figure 2 - Coefficient de distribution de Na et Li en fonction de leur concentration en solution (d'après Abe et Chitrakar, 1987)

- L'extraction du lithium sur des oxydes ou hydroxydes de manganèse a largement été étudiée (Shen et Wang, 1981; Deguchi et al., 1986; Miyay et al., 1986, 1987, 1988; Oi et al., 1986). Il semble que la réaction soit lente et bien que sa cinétique croisse avec la température, plusieurs jours sont nécessaires pour atteindre un équilibre entre la quantité adsorbée et la concentration en solution à 80°C (Miyai et al., 1986). Pour une bonne extraction, la solution doit être faiblement basique à basique. Sodium, Potassium et Calcium sont entraînés en même temps que le lithium; il est alors nécessaire de séparer les éléments. La récupération du lithium peut se faire par élution d'acide.

- L'adsorption du lithium sur l'oxyde d'étain (Ooi et al., 1983) est plus efficace à basse température. La présence dans la solution de sodium affecte légèrement l'adsorption, celle de calcium est très gênante.

- L'extraction du lithium sur l'hydroxyde de titane s'effectue à haute température.

- Des composés à base d'antimoine (Abe et Mitsuo, 1983; Ube Industries, 1985), de phosphates (Etain, Zirconium...) (Agency of Industrial Sciences and Technology, 1983) ont aussi été étudiés.

2.4 - EXTRACTION DU LITHIUM PAR DES SOLVANTS ORGANIQUES

a - Les solvants classiques

Il s'agit d'une des techniques les plus éprouvées et anciennes bien que les alcalins soient généralement peu touchés par les complexants. La séparation est basée sur le fait que le chlorure de lithium est plus soluble dans certains solvants organiques que les chlorures des autres alcalins. Plusieurs solvants ont été proposés : le dipivaloyméthane (Dang et Steinberg, 1978), des dérivés phénol (Boukine et al., 1987) ou des produits à base de cétone (Machida et al., 1978 ; Umetani et al., 1987). Cette technique est préconisée pour les solutions riches en lithium et présentant un faible rapport Na/Li, sinon le sodium doit être séparé de la solution avant l'extraction du lithium. L'extraction par solvant peut être une technique très appropriée pour compléter une autre technique d'extraction, par exemple pour séparer le lithium de l'aluminium si on extrait le lithium par précipitation d'aluminium.

b - Les éthers couronnes

Depuis la découverte de la première éther couronne en 1967 par Pedersen, nous avons pu assister au développement de ces produits et notamment de celles spécifiques du lithium.

L'éther couronne est un polyéther cyclique (R-O-R) qui peut capter en son centre des ions alcalins généralement peu affectés par les complexants traditionnels. La taille de l'anneau dépend du nombre de groupes éthers constituant le composé. Les composés les plus petits, contenant 4 atomes d'oxygène (= 4 groupes éthers) sont les plus spécifiques du lithium, le plus simple d'entre-eux est le 12C4 (= l'anneau est constitué de 12 atomes dont 4 d'oxygène), sa formule est $C_8H_{16}O_4$, elle est semi-développée figure 3.

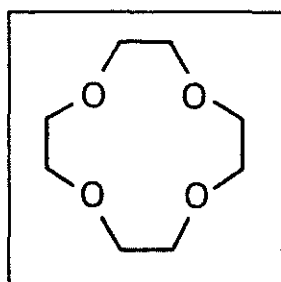


Figure 3 - Représentation de l'éther couronne 12C4

Il existe beaucoup de dérivés de ce 12C4 spécifiques du lithium. En annexe 1, nous présentons une liste non exhaustive de 83 spécimens trouvés dans la littérature. Les variations par rapport au 12C4 portent essentiellement sur :

- la taille de la couronne (par exemple, ajout d'atomes de carbone)

Production de lithium à partir de fluides géothermaux

- la greffe de divers produits organiques (chaînes, cycles aromatiques) sur les sites du carbone constituant l'anneau
- la formation de composés bicycliques
- le remplacement des atomes d'oxygène de l'anneau par d'autres atomes (azote, par exemple)
- l'ouverture de la couronne.

Ces composés ont été proposés pour être utilisés à l'instar de solvant organique classique pour extraire le lithium (Olsher et Jagur-Grodzinski, 1981; Bartsch et al., 1985).

c - Transport des ions lithium à travers une membrane sélective

Cette technique est une version modifiée de l'extraction par solvant qui fait intervenir trois phases au lieu de deux.

C'est un procédé très attrayant qui a déjà été proposé dans la littérature pour extraire le lithium en utilisant des composés couronnes (Jagur-Grodzinsky et Shori, 1985; Sakamoto et al., 1987), son principe est dérivé du transport à travers les membranes biologiques. Un tel système consiste en une phase hydrophobe (=la membrane) séparant deux phases aqueuses (Fig. 4). La membrane est imbibée d'un produit transportant spécifiquement les ions souhaités d'une solution à l'autre, comme le font les antibiotiques dans les systèmes biologiques. Suivant les propriétés physico-chimiques du produit qui gouverne l'extraction, la nature du transport varie : il peut être passif ou actif (couplé).

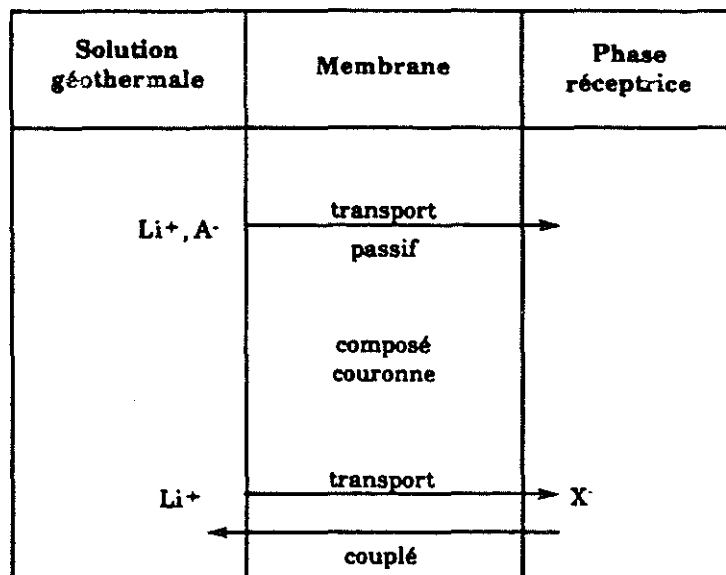


Figure 4 - Représentation des différents processus de transport membranaire

- *Le transport passif*

Dans ce cas, l'ion métal complexé au niveau de l'interface solution géothermale-membrane est transporté vers la solution réceptrice par diffusion. L'énergie nécessaire à l'extraction est fournie par le gradient de concentration de l'élément à extraire existant entre les deux phases aqueuses. Lors de son extraction le cation est accompagné d'un anion.

L'efficacité du transport passif dépend de différents paramètres qui doivent être testés lors d'une mise au point expérimentale:

- la concentration de l'agent complexant dans la membrane.
- la valeur du gradient de concentration existant entre les deux solutions
- la nature lipophile de l'anion accompagnant le cation
- la température qui influence la diffusion et la stabilité du complexe
- la diffusion à travers la couche de Nernst située des deux côtés de la membrane
- l'agitation du milieu
- la stabilité du complexe de lithium; Des études cinétiques ont montrés que la vitesse de formation du complexe à la première interface ainsi que la vitesse de libération de l'ion à la seconde interface, sont deux paramètres déterminants.

Le transport passif étant gouverné par le gradient de concentration de l'espèce à transporter entre les deux phases aqueuses, pour extraire plus de 50% du lithium contenu dans la solution géothermale, il est nécessaire de le retirer continuellement de la solution réceptrice. Cette manipulation peut par exemple être effectuée en utilisant une résine organique.

- *Le transport actif*

Dans ce cas, le transport à travers la membrane n'est plus dicté par le gradient de concentration du métal entre les deux phases aqueuses. Il peut alors être dirigé par de l'énergie électrique ou lumineuse ou selon le gradient de concentration d'une autre espèce chimique.

L'ion à extraire peut alors se déplacer contre son gradient de concentration, des teneurs les plus faibles vers les plus élevées, alors qu'une autre espèce chimique est mobilisée vers la solution géothermale. Ainsi, si le composé qui transporte le lithium a des propriétés acido-basiques, les protons libérés du composé couronne au contact de la solution géothermale sont remplacés par des ions lithium, qui seront eux-mêmes expulsés près de la solution réceptrice acide.

Parmi les 83 composés que nous avons répertoriés, certains peuvent être utilisés dans le cas d'un transport passif, alors que d'autres qui possèdent des propriétés acido-basiques peuvent intervenir pour un transport couplé du lithium.

Production de lithium à partir de fluides géothermaux

Tous ces composés ne captent pas exclusivement le lithium mais entraînent aussi d'autres ions (alcalins, alcalino-terreux, NH_4^+ ...). Nous avons indiqué les propriétés acido-basiques des composés que nous connaissons. Il est préférable d'utiliser une éther couronne ayant un pKa tel que l'on ne soit pas obligé d'alcaliniser trop fortement la solution géothermale.

Des coefficients de sélectivité au lithium par rapport aux autres éléments ont été déterminés pour l'utilisation de certaines couronnes dans des électrodes spécifiques au lithium. Les valeurs peuvent être observées dans les articles d'où sont tirés les composés présentés en annexe. Cependant, ce ne sont pas des valeurs spécifiques à 1 couronne particulière puisque le coefficient de sélectivité dépend aussi du solvant constituant la membrane de l'électrode.

3 - LES RESSOURCES POSSIBLES DANS LA COMMUNAUTE EUROPEENNE

Afin d'évaluer le potentiel lithium des fluides de la Communauté Européenne, nous avons collecté les concentrations en lithium de fluides français, britanniques et italiens.

3.1 - PROVENANCE ET CONCENTRATION EN LITHIUM

Les données chimiques des différents fluides sont présentées dans les tableaux 3 à 9. Certaines proviennent de la littérature, d'autres de prélèvements et d'analyses effectués au B.R.G.M., d'autres encore nous ont été fournies par la société EUROMIN.

	Sigle	Na mg/l	Li mg/l	SiO ₂ mg/l	Ca mg/l
SOUTH CROFTY (GB)	sc	4299	124,9	25,7	1850
CESANO (I)	cs	63452	349,9	130	43
CROIX NEYRAT (F)	cn	10920	81,2	75	1,8
COREN (F)	cr	2460	26,4		216

Tableau 3 - Composition chimique de divers fluides géothermaux

a - Italie

La société EUROMIN nous a procuré les données chimiques du champ géothermique de Latera, ainsi que des échantillons de fluides triasiques de forages pétroliers appartenant à la SNIA BPD.

Les premiers fluides, plus salés sont plus riches en lithium que les seconds et ont des concentrations voisines de celles des fluides non européens pour lesquels l'extraction du lithium est envisagée.

Les fluides du Trias italien sont les plus pauvres en lithium de tous les fluides répertoriés dans cette étude.

Production de lithium à partir de fluides géothermaux

La concentration en lithium des fluides du champ géothermique de Cesano atteint une valeur très élevée (350 mg/l, Calamai et al., 1975).

	Temp. °C	Na mg/l	Li mg/l	SiO ₂ mg/l	Ca mg/l
LATERA L3D	238	2676	13,5	390	6,7
LATERA L2	209	2127	9,2	358	17,3
LATERA L4	200	1762	10,0	258	15,3
LATERA V2	120	1698	7,5	342	25,4
LATERA GR1	186	2079	4,9	232	11
LATERA GR2	187	2120	8,3	250	12
LATERA L14		74	0,8	99	614
LATERA L10	350	718	11,8	27	0,08
LATERA L10	350	367	5,7	26,2	2,9

Tableau 4 - Composition chimique des fluides du champ géothermique de LATERA (Italie) (Données EUROMIN)

	Na mg/l	Li mg/l
TORR. SACCIONE	10093	0,8
TORR. MANNARA	10093	1,1
LAURETTA	10299	0,8
TORR. MANNARA	8897	1,3
FIUME BASENTO	15794	1,2
TORR. SACCIONE	9587	0,6
LAURETTA	7380	0,5
TORR. CIGNO	10093	0,6
LAURETTA	4092	0,2
LAURETTA	8805	1,2
CALDERELLA	1977	0,2
CAMPANA	6690	14,3
FIUME BASENTE	10690	0,6
TORR. SALSOLA	10299	1,2
TROIA 4 DIRECZION	2506	0,1
TROIA	6805	3,5
TROIA	6989	3,6
TROIA	8092	1,4
TROIA	6805	0,9
FIUME BASENTO	12598	1,2
TORR. CIGNO	10001	2,0

Tableau 5 - Concentrations en Na et Li des fluides du Trias italien (échantillons fournis par EUROMIN)

b - France

Nous avons pu recueillir de nombreuses données de fluides triasiques (tableau 6): Keuper et Rhétien du Bassin de Paris dont les concentrations varient entre 10 et 50 mg/l (Matray, 1988), Buntsandstein et Muschelkalk d'Alsace du Nord. Certains fluides d'Alsace sont peu minéralisés et par conséquent contiennent peu de lithium, tandis que d'autres fluides sont très riches en sels et notamment en lithium. Nous pensons que les premiers fluides proviennent des Vosges tandis que les seconds ont infiltré au niveau de la forêt noire, ont circulé plus longtemps et plus profondément dans le fossé Rhénan (Fouillac et al., en cours). Par exemple, le forage des Hélicons (Li=30mg/l) appartient au premier groupe tandis que celui de Cronembourg (Li=220mg/l) appartient au second.

	Temp. °C	Na mg/l	Li mg/l	SiO ₂ mg/l	Ca mg/l
KEUPER DU BASSIN DE PARIS					
ACHERE 1	78,6	29657	35,5	30	6832
ACHERE 2	78	30117	35,0	47	6376
CERGY	77	28048	28,0		7060
MELLERAY	73,9	11035	10,6	37	1236
CHEMERY	54	13334	2,4	25	59
ROMORANTIN	64	1149	1,4	29	35,8
CHAUNOY	105	32646	44,5		7200
VERT LE GRA		20231	33,3		
MONTARGIS 1	105	31036	50,0	39	5280
MONTARGIS 2	95	25519	34,0	42	2638
MONTARGIS 3	80	17242	17,0	42	1340
RHETIEN DU BASSIN DE PARIS					
COURDEMANCE	80	48279	11,1	31,9	3200
GRANDVILLE E	92	48279	13,2	36,3	2600
GRANDVILLE	92	64831	16,5	42,5	3100
ST JUS SAUV.	80	80464	23,5	46,9	3600
SOUDRON	87	66900	18,9	34,4	2900
TRIAS ALSACIEN					
<i>LC-16</i> 46-46 al 1	123	28048	141,6	110	6920
CRONENBOURG al 2	160	32186	220,0	235	4600
LES HELIONS		5200	29,6	37,4	1508

Tableau 6 - Composition chimique des fluides géothermaux du Trias français

Production de lithium à partir de fluides géothermaux

Les fluides du Dogger du Bassin Parisien (tab. 7) ont des concentrations en lithium tout à fait modestes (0,5 à 3 mg/l).

	Temp.	Na mg/l	Li mg/l	SiO ₂ mg/l	Ca mg/l
ACHERES	56	4046	1,4	26,4	317,9
ALFORTVILLE	38	5862	2,0	36	877
AULNAY 3	66,5	7702	1,4	32	953
AULNAY 4	65	7954	0,5	36	1028
BEAUVAIS	37,1	7518	2,2	25	788
BONDY	58,5	5357	1,9	30,8	663,3
CACHAN SUD 1	65,5	5012	1,7	37,4	767
CACHAN SUD 2	68	4851	1,7	37,4	733
CERGY 2	51	4299	1,7		393
CHATENAY MAL	61,5	4276	1,5	36,3	577,5
CHAMPIGNY	70,5	7748	2,2	37	1200
CLICHY 1	63	6069	1,8	35	812
COULOMMIERS	63	9840	2,9	46	1760
COURNEUVE SUD	57	6414	2,0	28,2	810
COURNEUVE NORD	58,4	7954	1,8	32	972
CREIL	56,6	8667	2,4	34	1380
CRETEIL 1	75	7380	2,2	42	1100
CELLE ST CLOUD	59	3701	1,4	30,8	342,1
EPERNAY 1	58,4	2690	0,9	36	220
EPINAY/SENART	62,5	4391	1,5	34,1	576,4
EVRY 1	71	3035	1,3	33,5	293
FONTAINEBLEAU	68,8	1862	0,7	40	152
GARGES LES GON.	60,5	10161	2,9	33	1124
HAY LES ROSES	67	5058	1,7	38,5	772
IVRY S/SEINE	62	5862	1,9	35,2	933,9
MAISONS ALFORT	60,2	6690	2,1	37,4	1072
MEAUX 3	60,2	10391	2,5	42	1680
MEAUX 1	74,1	9196	4,4		1780
MEAUX 6	74,1	10047	3,0	42	1700
MEAUX 7		10828	2,1	46	1720
MEE/SEINE	72,2	3931		42	560
MELUN	70,9	3678	1,4	45	577
MONTGERON	70,6	3655	1,3	36,3	454
ORLY 1	70,6	4759	1,7	44	780
PORTE ST CLOUD	55,6	4621	1,6	33	585
RIS-ORANGIS	72	3334	1,3	36,3	289,3
SEVRAN	58,3	6759	1,9	34	800
SUCY EN BRIE	76,4	8069	2,4	38,5	1337
TREMBLAY	66,9	8897	2,6	35	1060
VAUX LE PENIL	66,2	3908	1,4	38,5	588,5
VIGNEUX	68	3977	1,5	40	830
VILLENEUVE GAR	68	8460	2,1	30	930
VILLETTE	53	5472	1,8	35	659
VILLIERS LE BEL	48,2	8391	2,3	31,9	1232

Tableau 7 - Composition chimique des fluides géothermiques du Dogger du Bassin de Paris

Dans le Massif Central (la Croix Neyrat, Coren), des fluides ayant circulé en milieu cristallin ont acquis des teneurs en lithium élevées (tab. 3).

c - Grande Bretagne

Ici aussi, nous avons trouvé des données de fluides du Trias (Downing et al., 1984, 1985) dont les concentrations en lithium varient entre 2 et 35 mg/l (tab. 8).

	Temp °C	Na mg/l	Li mg/l	Ca mg/l
BUSHEY FARM	75	94718	33,3	
BOURNEMOUTH	69	79545	35,9	
CHILWORTH	73	50807	30,9	
CLEETHORPES SUP.	44	117018	2,2	1170
CLEETHORPES MOY.	49	28277	4,9	2080
MARCHWOOD	73,6	33105	22,6	3670
SOUTHAMPTON	76	41152	30,9	4240

Tableau 8 - Composition chimique des fluides géothermaux du Trias anglais

A South Crofty Mine, les fluides bien que peu minéralisés sont très riches en lithium (tab. 3).

3.2 - SELECTION DE FLUIDES : INFLUENCE DU CHIMISME

En répertoriant les différentes techniques d'extraction proposées dans la littérature, nous avons constaté que la teneur en lithium n'est pas le seul paramètre à prendre en considération pour estimer le potentiel d'extraction de lithium d'une eau, puisque certains éléments chimiques peuvent interférer et ainsi gêner l'extraction. C'est la composition chimique globale d'un fluide qui aide à déterminer la technique d'extraction qui lui est appropriée.

a - Concentration en sodium

L'efficacité de la plupart des techniques d'extraction dépend de la teneur en sodium. En général, cet élément a un effet néfaste, cependant l'adsorption sur l'antimonate de titane est favorisée à forte teneur en sodium. Nous avons donc représenté nos données dans un diagramme ($\log(\text{Na}/\text{Li})$, $\log(\text{Li})$) (figure 5), nous pouvons les comparer aux fluides géothermaux japonais, américains ou néozélandais dont l'extraction du lithium est envisagée.

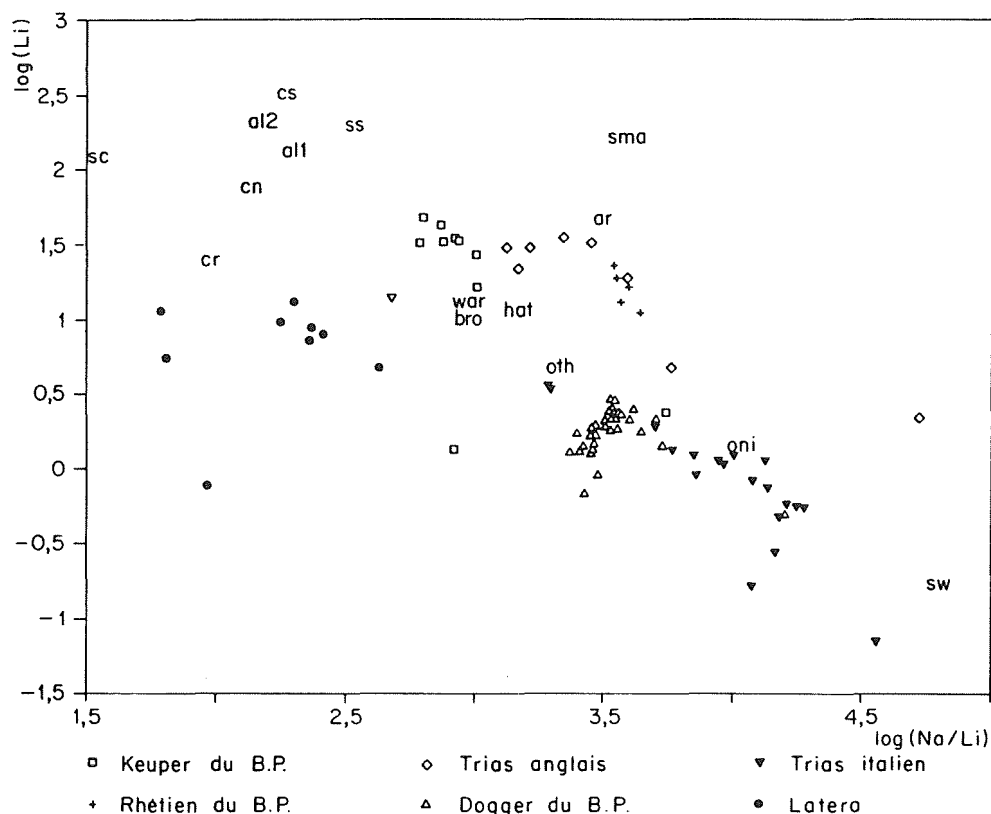


Figure 5 - Concentration en lithium en fonction du rapport Na/Li de fluides géothermaux. Les sigles se rapportent aux tableaux 2, 3 et 6

Les fluides situés en haut à gauche du diagramme sont a priori les plus intéressants puisqu'ils sont les plus riches en lithium comparativement au sodium ; ce sont les fluides du Trias alsacien (all et al2), ceux du champ géothermique de Césano en Italie (cs), ceux de South Crofty Mine en Angleterre (sc) et ceux de la Croix Neyrat et de Coren (cn et cr) dans le Massif Central français.

Bien que moins riches en lithium que les fluides précédents, les fluides du champ géothermique de Latero ont des rapports Na/Li qui les rendent plus intéressants que les eaux japonaises.

On constate, sur ce diagramme, que les fluides du Trias anglais et ceux du Trias du Bassin de Paris ont des rapports Na/Li du même ordre de grandeur que la plupart des fluides hors Communauté. Vis-à-vis du sodium, ils sont tout à fait compétitifs.

Les fluides du Dogger du Bassin de Paris sont moins riches en lithium et donc moins attractifs.

Les fluides du Trias italien, de part leur faible teneur en lithium par rapport au sodium semblent plus adaptés à l'extraction du lithium par adsorption sur l'antimonate de titane. Etant naturellement chauds, les fluides sont plus adaptés à cette technique que l'eau de mer.

b - Concentration en silice

En présence de silice, l'adsorption du lithium par précipitation d'aluminium est beaucoup moins efficace. C'est certainement dû à la formation de silicate d'aluminium plutôt que d'hydroxyde d'aluminium amorphe. La présence de silice oblige à procéder en milieu basique, ce qui est défavorable pour la réinjection des fluides. Les fluides que nous avons étudiés, sont dans l'ensemble moins chauds donc moins riches en silice que les fluides japonais, néozélandais ou américains. Seuls les fluides du champ géothermique de Latera présentent un handicap dû à leur concentration en silice.

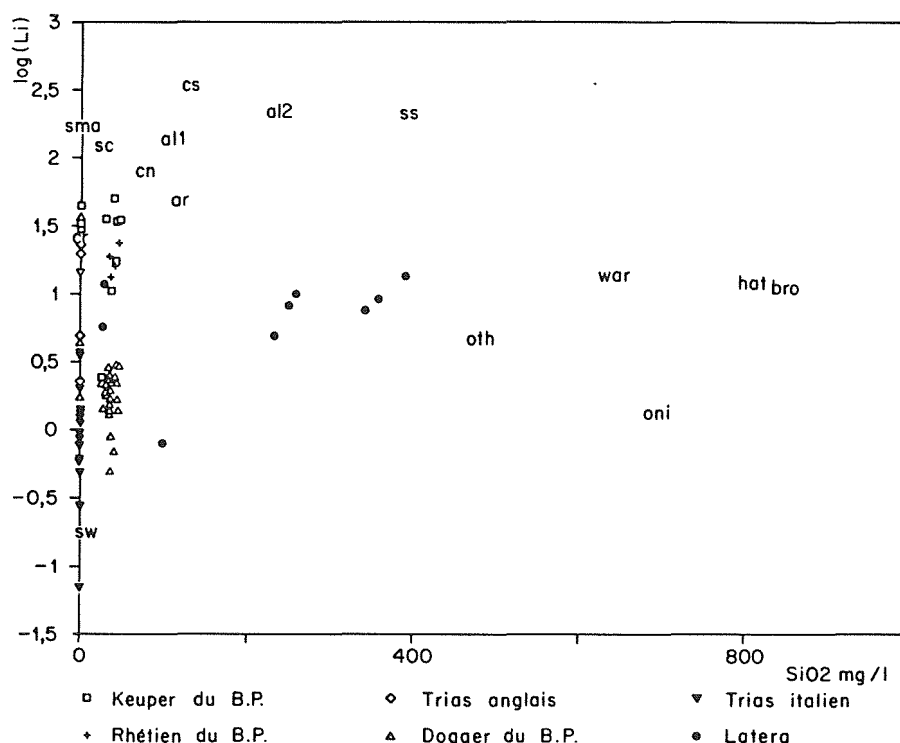


Figure 6 - Concentration en lithium en fonction de la teneur en silice de fluides géothermaux

c - Concentration en calcium

L'adsorption du lithium lors de la précipitation d'aluminium peut être très affectée par la présence de calcium en milieu basique. Sauf les fluides de Latera et ceux de Coren, les fluides géothermaux considérés présentent, dans l'ensemble, des concentrations en calcium élevées (figure 7), mais les faibles teneurs en silice laissent supposer qu'il est possible de procéder en milieu voisin de la neutralité et ainsi s'affranchir des teneurs en calcium.

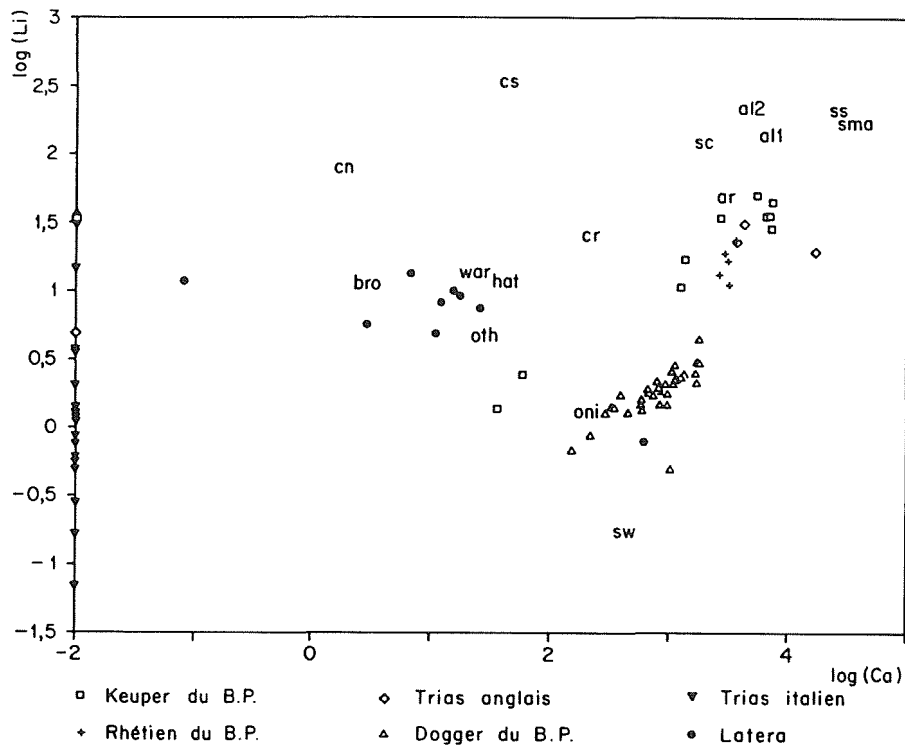


Figure 7 - Concentration en lithium en fonction de la teneur en calcium de fluides géothermaux

Nous pouvons déduire de cette étude que certains fluides des Communautés Européennes présentent des caractéristiques chimiques très favorables pour appliquer des techniques d'extraction où le rapport Na/Li doit être faible.

Par exemple, on peut envisager d'extraire le lithium des eaux de South Crofty Mine par échange avec une résine organique classique.

L'utilisation de composés couronnes pourrait être appliquée aux fluides alsaciens, aux fluides du Massif Central ou à ceux de Cesano. Pour ces types de fluides, le taux d'extraction devrait être supérieur à celui obtenu par les fluides japonais, néozélandais ou américains. Les fluides du Trias du Bassin de Paris devraient donner des résultats identiques aux fluides étrangers. De part leur teneur en silice, des fluides présents sur le territoire des Communautés Européennes semblent tout à fait appropriés à une extraction par adsorption sur un composé d'aluminium.

Les fluides du Trias alsacien semblent plus adaptés à une extraction par adsorption sur l'antimonate de titane ; ils présentent l'avantage par rapport à l'eau de mer d'être chauds et ainsi d'accélérer la réaction d'adsorption.

4 - CONCLUSIONS

Il existe sur le territoire des Communautés Européennes, des fluides exploités géothermiquement ou à fort potentiel géothermique qui sont riches en lithium. Une valorisation secondaire de ces fluides par extraction du lithium semble envisageable.

Certains ont une composition chimique qui les rend tout à fait compétitifs par rapport aux fluides néozélandais, japonais ou américains dont l'extraction du lithium a été envisagée.

D'autres fluides ont des compositions chimiques beaucoup plus favorables à l'extraction du lithium que ceux précédemment cités, il s'agit : des fluides du champ géothermique de Cesano, des fluides des réservoirs triasiques d'Alsace du Nord, de ceux de South Crofty Mine en Grande Bretagne et des fluides du Massif Central (la Croix Neyrat et Coren).

Compte tenu de la composition chimique particulière de ces 4 types de fluides, plusieurs techniques d'extraction du lithium peuvent leur être appliquées : extraction sur résine organique classique pour les fluides de South Crofty Mine, extraction par précipitation d'aluminium, extraction par solvant organique, en utilisant les propriétés des éthers couronnes. Les fluides du champ géothermique de Latera sont extrêmement intéressants si on leur applique une technique où la silice ne gêne pas.

Les autres fluides (Trias et Dogger du Bassin de Paris, Trias anglais) ont des compositions chimiques moins attirantes, cependant les techniques proposées devraient pouvoir donner des résultats intéressants.

Les fluides du Trias italien semblent adaptés à l'extraction du lithium par adsorption sur l'antimonate de titane.

2

**LES RESERVES EN LITHIUM DES AQUIFERES
DU TRIAS DE LA ZONE NORD ALSACE**

M. LAMBERT, A. GENTER, H. PAUWELS

1 - DOCUMENTS UTILISES

A part quelques forages géothermiques ou d'exploitation d'eaux thermo-minérales, l'essentiel des informations est issu de rapports de fin de sondages pétroliers et de synthèses à l'échelle du fossé rhénan.

1.1 - DOCUMENTS PETROLIERS

a - Origine

Nous avons consulté :

- La Dhyca (Direction des Hydrocarbures) qui centralise tous les rapports de fin de sondages pétroliers et les archive dans une base de données informatisée.
- Les archives du Service Géologique Régional (SGR) d'Alsace qui possède plusieurs centaines de rapports de fin de sondages pétroliers (et géothermiques), ainsi que les analyses chimiques quand elles existent.
- La Banque de données du Sous-Sol (BSS), en cours d'actualisation, qui réalise un archivage thématique informatisé de toutes les informations de forages disponibles au SGR Alsace.

b - Type

- Fiches Dhyca : chaque forage est résumé sous la forme d'un log synthétique commenté, comprenant les éventuels résultats des tests effectués. Nous avons extrait environ 200 forages dans la zone Bas-Rhin, parmi lesquels nous avons retenu environ 50 forages profonds en Alsace du nord ayant atteint le Trias profond.
- Rapports de fin de sondages : malheureusement peu nombreux, plusieurs ont été consultés à la Dhyca mais l'essentiel était archivé au SGR Alsace. Leur contenu est très variable en précision et diversité, suivant la date de réalisation et le succès du forage. Nous avons pu collecter environ 25 rapports à peu près complets.

- Analyses chimiques du SGAL : nous avons extrait tout ce qui concernait les analyses d'eau du Trias de la zone Alsace nord (30 analyses environ).
- Interrogations de la Banque de Données du Sous-Sol : en début d'année 1990, 20 forages atteignant le Trias avaient été saisis et ont donc été consultés, pour seulement 6 forages présentant des analyses d'eau profonde.
- Synthèse : les synthèses pétrolières sur les différents champs alsaciens sont rarement consultables ou alors trop anciennes pour être utilisées comme source de données chimiques notamment. Nous avons cependant consulté pour la géologie la monographie de R. Schnaebele (1948) sur le champ de Pechelbronn.

1.2 - DOCUMENTS GEOTHERMIQUES ET GEOCHIMIQUES

a - *Origine*

- Archives du SGR Alsace : rapports de fin de sondage et analyses chimiques des forages de Soultz et Cronembourg, ainsi que les analyses de forages d'exploitation d'eaux thermominérales.
- Documents IMRG parmi lesquels toutes les études récentes portant sur la zone de Soultz, la synthèse Maget 1979 et Plöthner 1988 (voir bibliographie).
- Banque de données du sous-sol.

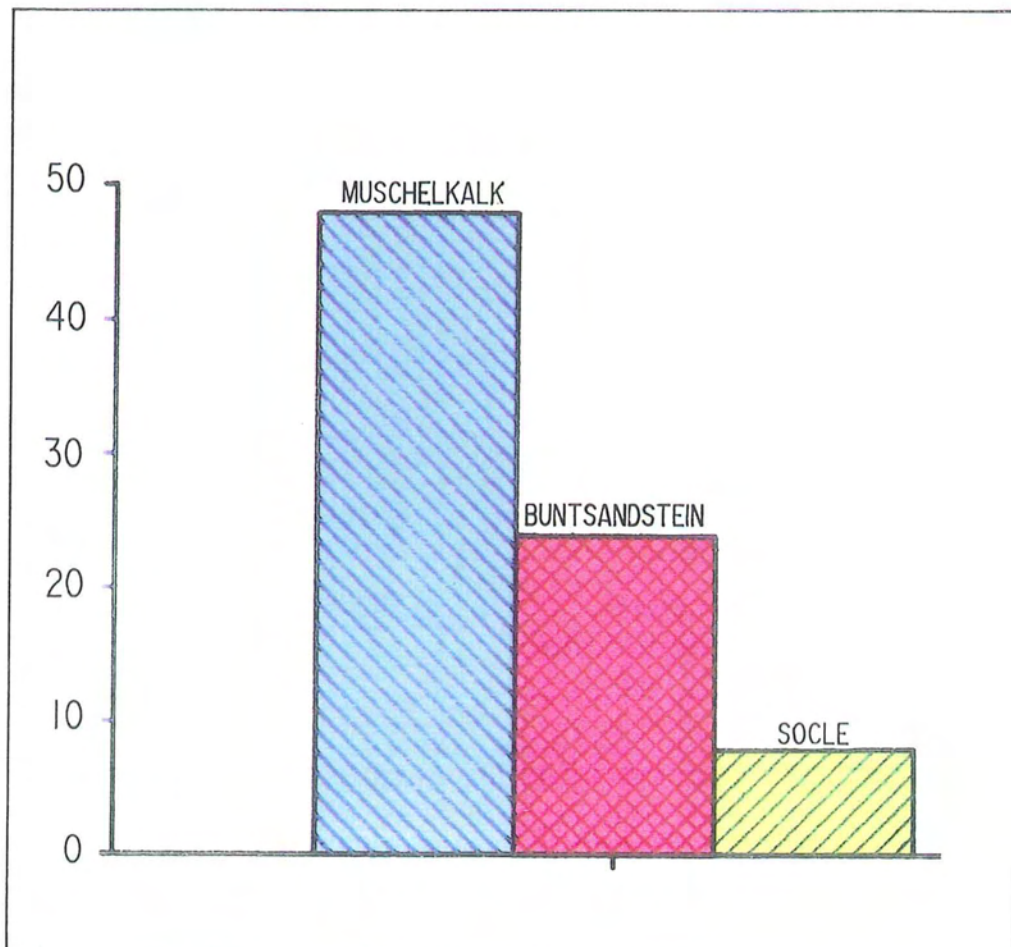
b - *Type*

- Rapports de fin de sondages détaillés, notamment pour les forages géothermiques de Soultz et Cronembourg.
- Etudes IMRG comprenant des données géométriques précises sur la zone de Soultz suite aux travaux de JP. Cautru et A. Menjоз (dans Menjоз et al., 1988).
- Synthèse géothermique du fossé rhénan supérieur (Maget et al., 1979) qui constitue à ce jour le document de référence le plus complet sur le sujet et dans lequel nous avons puisé l'information nécessaire à l'interprétation géométrique du réservoir en dehors de nos points de données de forages profonds.
- Synthèse géochimique du BGR Allemand (Plöthner, 1988) sur les eaux depuis la surface jusqu'au socle du fossé rhénan. Nous y avons retrouvé l'essentiel des analyses chimiques issues des archives du SGR Alsace ce qui nous a permis de fiabiliser le nombre malheureusement faible de points de mesure.

Production de lithium à partir de fluides géothermaux

- Atlas des températures du sous-sol de la Communauté Européenne (CCE, 1979) où nous avons trouvé des renseignements sur les gradients géothermiques locaux en Alsace du nord.
- Quelques autres rapports et thèses : Thèse géothermie roches chaudes sèches par A. Genter, 1989 (sur le granite de Soultz). Thèse de médecine sur les eaux thermominérales de Pechelbronn par D. Coinchelin, 1985).
- Analyses chimiques extraites de la banque de données du sous-sol et des archives non saisies du SGR Alsace.

L'histogramme ci-dessous résume la répartition par étage géologique atteint des forages sélectionnés dans la base de données.



2 - CONTEXTE GEOLOGIQUE

2.1 - LES TRAITES GEOLOGIQUES MAJEURS

L'Alsace du nord constitue une partie de la vaste plaine alluviale du Rhin. La structuration d'ensemble de cette région a été conditionnée par l'évolution du rift rhénan lors de la phase tectonique distensive d'âge oligocène. En effet, la création de ce fossé d'effondrement a favorisé la formation de failles normales parallèles à l'axe du fossé. Ces accidents cassants d'extension variable compartimentent les formations géologiques à l'intérieur du graben en une série de blocs basculés.

La coupe géologique W-E (Cautru, 1988) subperpendiculaire à l'axe du fossé rend compte de l'organisation du sous-sol alsacien depuis la surface actuelle (formations tertiaires) jusqu'au substratum primaire dans cette portion du fossé (fig. 1). Ses bordures sont matérialisées par des structures tectoniques d'extension régionale : en France, il s'agit des failles vosgienne et rhénane occidentale. Vers le coeur du graben, l'épaisseur croissante des dépôts met en évidence l'enfoncement progressif du socle anté-mésozoïque.

2.2 - LES FORMATIONS GEOLOGIQUES

Dans cette région, la série géologique type rencontrée se décompose comme suit (fig. 2) :

- à la base, sur le socle cristallin, repose la trilogie classique du Trias germanique qui caractérise les séries d'ouverture des stades précoces de rifting. Il s'agit des grès roses du Buntsandstein, auxquels succèdent les calcaires et les dolomies du Muschelkalk, eux-mêmes recouverts par les marnes et grès à roseaux du Keuper.
- ensuite, les formations rhétiennes (grès, schistes noirs) et jurassiques (marnes et calcaires), largement érodées, constituent les derniers témoins de l'ère secondaire.
- enfin, les formations tertiaires débutent par des marnes et calcaires d'âge éocène peu épais sur lesquels repose la très puissante série oligocène.

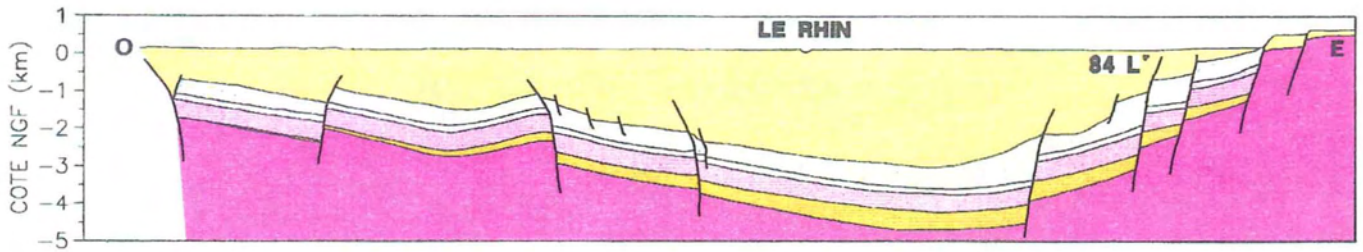


Figure 1 - Coupe géologique schématique transversale du fossé rhénan (rapport d'activités IMRG, 1989)

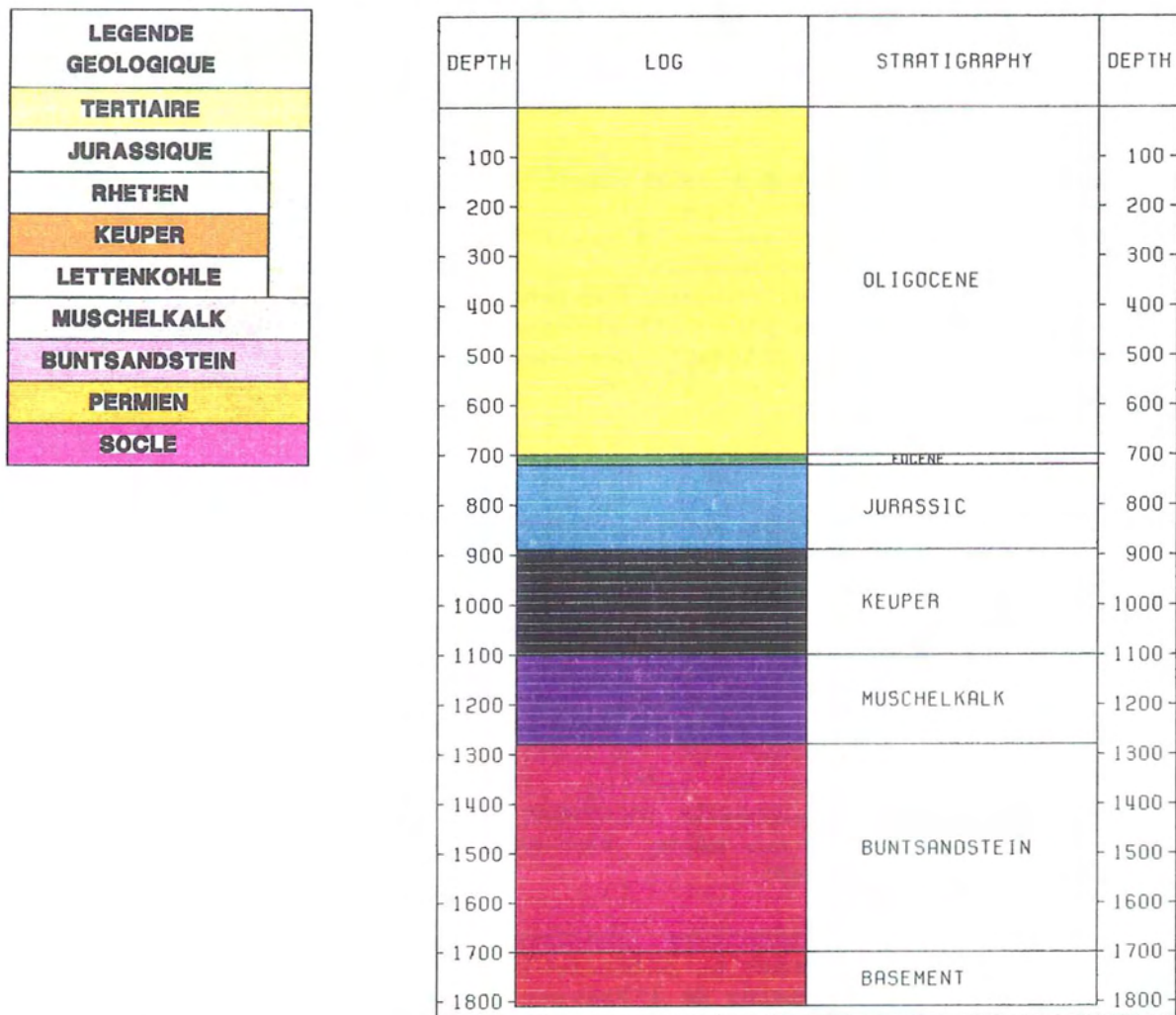


Figure 2 - Log synthétique des formations géologiques d'Alsace du Nord

2.3 - LA CIBLE GEOLOGIQUE RETENUE

Les données hydrochimiques montrent un enrichissement significatif en lithium dans les aquifères profonds du Trias. Les niveaux favorables retenus sont ceux du Buntsandstein et du Muschelkalk.

a - Le Buntsandstein

Il se compose de grès micacé à argileux à la base (grès d'Annweiler). Au-dessus, le grès vosgien inférieur présente des faciès plus grossiers. Le grès vosgien supérieur montre une structure plus régulière. Le conglomérat principal qui succède est peu représenté dans cette région. Enfin, la partie sommitale du Buntsandstein comprend deux sous-ensembles : des grès argileux micacés ou "couches intermédiaires" et des alternances de marnes et des grès fins argileux micacés ou "grès à Voltzia".

La puissance cumulée du Trias inférieur dans ce secteur est supérieure à 450 mètres excepté dans les compartiments tectonisés où elle est réduite.

b - Le Muschelkalk

Le Trias moyen comprend de bas en haut :

- des grès coquilliers et dolomies gréseuses ;
- des marnes bariolées et le niveau de dolomies à Lingules ;
- des calcaires à entroques et des couches à Cératites.

L'ensemble du Muschelkalk avoisine 170 mètres.

2.4 - LA COMPARTIMENTATION DES FORMATIONS GEOLOGIQUES

La tectonique rhénane a morcelé tous les terrains sédimentaires à l'intérieur du graben. Des blocs de dimensions plurikilométriques s'individualisent à la faveur de mégastructures de type faille normale. Les formations du Trias inférieur à moyen ont enregistré ces déformations à différentes échelles. En effet, leur lithologie (grès et calcaires) favorise le développement de fractures sous l'action de contraintes tectoniques (propriétés de compétence). Les collines sous-vosgiennes ou "champs de fractures" illustrent ce phénomène de compartimentation généralisée même à l'échelle de la mésofracturation.

2.5 - CONCLUSION

Les propriétés de roches réservoirs du Trias alsacien sont liées à leur géométrie. Celle-ci contrôle le couple porosité-perméabilité qui est lui-même réglé par l'intensité de la fracturation naturelle. Dans ces formations, bien que la porosité matricielle existe (dissolution minérale, espace poreux), c'est la porosité de fracture qui semble contribuer le plus à la qualité de ces réservoirs sédimentaires profonds.

3 - PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES

3.1 - DONNEES DE TEMPERATURE

- Types de mesures

- BHT : mesure de température de la boue de forage en fond de trou après arrêt de la circulation. La valeur enregistrée est très inférieure à la réalité (jusqu'à 15°C).
- BHT corrigé : il est possible de corriger la température BHT quand on dispose par endroit des différents types de mesures permettant d'évaluer le décalage vers le bas des BHT.
- DST : mesure - lors d'un test en forage pétrolier - de la température du fluide au niveau de la formation. C'est le plus précis, surtout lorsque la mesure est faite en test de production où la température a le temps de se stabiliser (température plus élevée de 1 à 2 °C).
- log thermique : thermométrie systématique, à l'équilibre ou hors équilibre le long de tout ou partie du forage permettant une valeur interpolée précise à une profondeur donnée.

- Relation température-profondeur

Nous nous sommes intéressés uniquement aux mesures de température effectuées dans les réservoirs du Trias profond, à savoir les étages du Muschelkalk et du Buntsandstein, nous avons donc moins de données de température que les synthèses allemandes ou du SGR Alsace, ce qui diminue la précision des ajustements effectués.

Les régressions établies ci-dessous fournissent des estimations des gradients intra-formations dans le Muschelkalk et le Buntsandstein et doivent donc être considérées relativement aux isogradients connus en Alsace du nord pour les couches au-dessus.

D'autre part, la localisation de nos mesures de température, essentiellement groupées autour du champ de Pechelbronn, nous empêche de généraliser la loi température/profondeur obtenue à toute l'Alsace du nord.

Enfin, nous n'avons retenu dans l'estimation des relations température/profondeur, que les températures DST, les données BHT étant trop entachées d'erreurs et impossibles à corriger de façon satisfaisante.

Les rares données BHT corrigées recueillies ont été prises en compte dans un premier temps pour le calcul du gradient en Alsace du nord.

Cinq régressions ont été établies (voir tableau 1)

- Ensemble des températures en Alsace du nord (fig. 3A),
- Ensemble des températures DST et log thermique en Alsace du nord (fig. 3A),
- Relation température-profondeur dans le champ de Soultz-Pechelbronn (fig. 3A),
- Relation température-profondeur dans le Muschelkalk (fig. 3B),
- Relation température-profondeur dans le Buntsandstein (fig. 3B).

La valeur du gradient Alsace nord calculée à partir de nos données est proche du gradient calculé par Maget (tableau 1). La valeur élevée de la température au sol que nous obtenons a peu de signification dans la mesure où elle a été calculée pour deux formations seulement et à partir d'une concentration importante de l'information au droit de l'anomalie de Soultz (fig. 3A).

L'amélioration de l'ajustement obtenu en otant les valeurs de BHT corrigées nous a conduits à ne faire les calculs suivants qu'avec les données de type DST ou log thermique. La loi obtenue en Alsace du nord n'est pas sensiblement modifiée.

Le gradient calculé pour la zone de Soultz (Tableau 1, fig. 3A) est en accord avec les résultats des nombreuses études antérieures (Haas et Hoffmann 1928, Maget 1979, Schellschmidt et Schulz, 1988) qui mettent en évidence l'existence d'une anomalie thermique locale importante.

Le calcul par formation montre des valeurs légèrement supérieures au gradient Alsace nord moyen calculé par Maget sur l'ensemble des formations, mais il convient d'être prudent sur l'interprétation en raison du peu de mesures dont nous disposons et qui ne prennent pas en compte les formations supérieures.

	T = aZ _{sol} +b		Nombre de mesures	Coefficient de corrélation
	a	b		
Alsace nord (Trias inf. et moy.)	0,0660	22,812	50	0,83
DST + log thermique	0,0681	19,845	44	0,86
Zone de Soultz	0,0927	0,0562	34	0,88
Muschelkalk	0,0711	25,186	22	0,86
Buntsandstein	0,0686	10,925	22	0,92
DST (synthèse Maget)	0,067	3,44	58	0,92

Tableau 1 - Analyses des corrélations température - profondeur dans les aquifères profonds du Trias alsacien

CORRELATION TEMPERATURE- PROFONDEUR

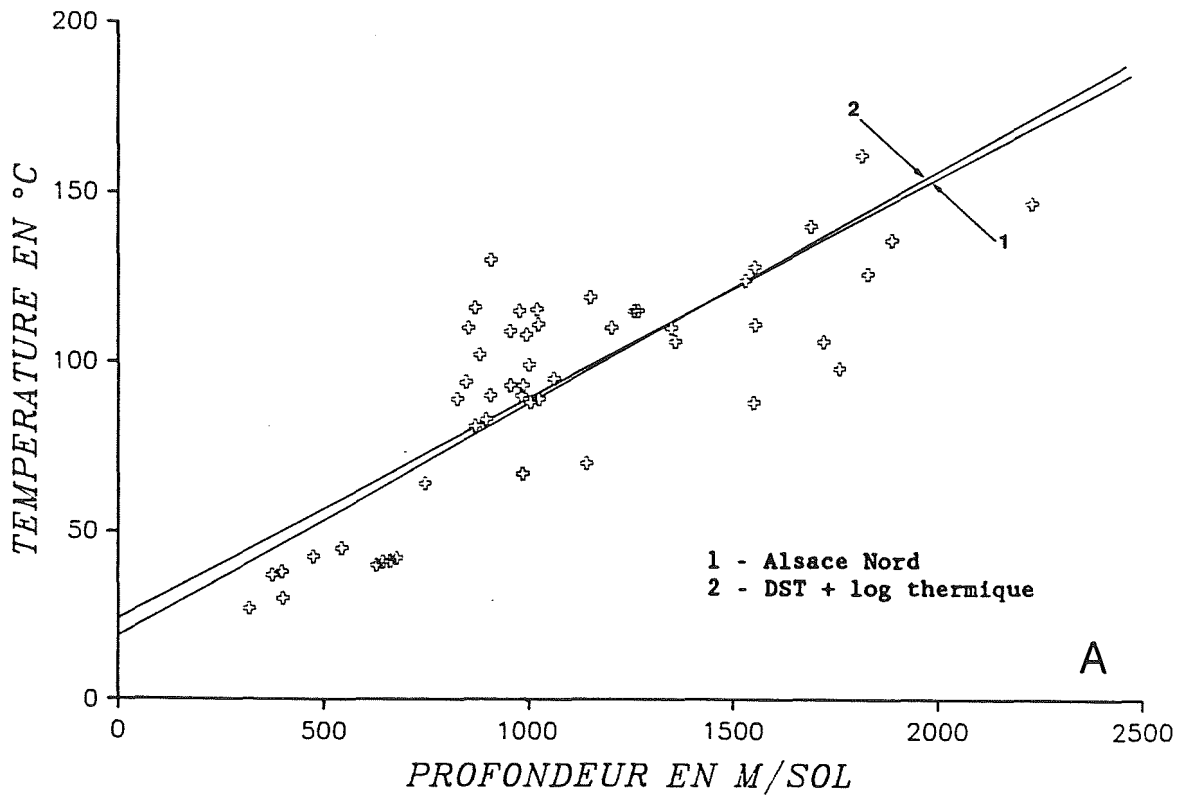
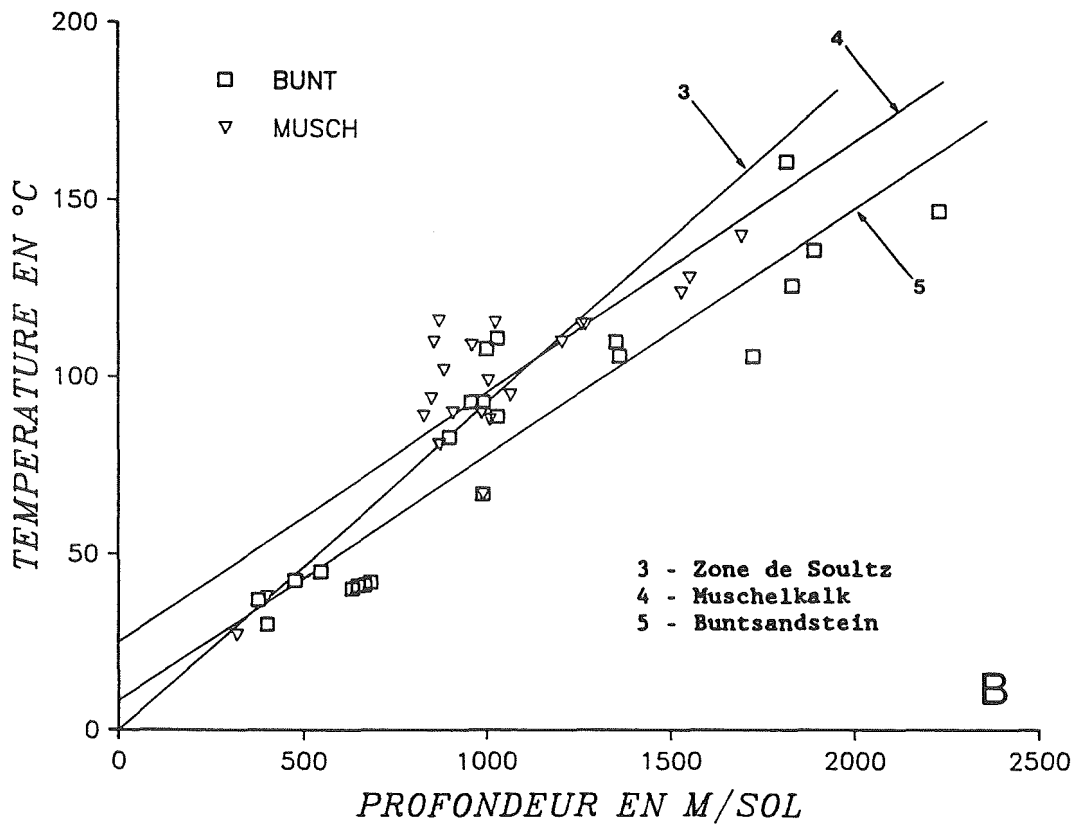


Figure 3 - Relations température - profondeur



3.2 - DONNEES DE PRESSION

- Types de pression

Les données de pression proviennent des tests DST et RFT (Repeated Formation Test). Le dépouillement des rapports de fin de sondages nous a livré essentiellement des données de pression mesurée lors de tests DST. Les courbes de pression sont souvent ininterprétables lorsqu'elles existent (Maget, 1984). De ce fait, nous n'avons retenu que la pression de gisement extrapolée et la profondeur de la mesure par rapport au sol.

- Relation pression - cote NGF

Au total, 29 mesures de pression extraites de la documentation pétrolière, nous ont permis d'examiner la relation pression - cote NGF (fig. 4A). L'ensemble de ces mesures définit une droite (tab. 2) qui nous renseigne sur l'état hydrostatique moyen de ces formations triasiques profondes.

Cinq relations ont été établies (voir tableau 2) :

- Ensemble des données pressions de gisement en Alsace du nord (fig. 4A),
- Ensemble des données de pressions corrigées en Alsace du nord (fig 4A),
- Ensemble des données de pression sur l'aire de Soultz (fig. 4A),
- Ensemble des données de pression dans le Muschelkalk (fig. 4B),
- Ensemble des données de pression dans le Buntsandstein (fig. 4B).

L'essentiel des données de pression dont nous disposons pour ces formations provient du champ de Pechelbronn, à des cotes NGF autour de -1200 m (fig. 4A). Les autres mesures, à plus faible ou plus forte profondeur, correspondent à des zones limites de notre aire d'étude.

Il n'est pas possible d'évaluer précisément une densité moyenne du fluide intra Buntsandstein ou Muschelkalk jusqu'aux affleurements du fait de l'importante compartimentation de cette zone, du manque de données de salinité et d'affleurements. Par conséquent, on peut difficilement comparer la pression hydrostatique à nos valeurs recueillies.

Le diagramme de dispersion effective sur l'Alsace du nord (fig. 4A) précise l'existence d'une corrélation linéaire ; la valeur de l'ordonnée à l'origine (terme A_0) nous indique la pression de référence moyenne à la cote zéro NGF c'est-à-dire 20,699 kg/cm².

L'altitude du sol conditionne l'artésianisme des forages dans les conditions statiques, tous les puits situés à une cote sol inférieure à environ 200 mètres devant être artésiens.

Production de lithium à partir de fluides géothermaux

Lorsqu'on élimine les valeurs de pression trop dispersées (droite de régression Alsace nord corrigée), la valeur de terme A_0 augmente (tab. 2).

Le traitement statistique de ces données pétrolières montre que le gradient de pression (terme A_1) est le plus élevé sur la zone correspondant à l'aire de Soultz. Cette tendance pourrait être mise en parallèle avec l'anomalie de température connue dans ce secteur. Cependant, d'autres mesures seraient nécessaires afin de confirmer cette tendance.

La valeur élevée de la pression à la cote 0 NGF pour les forages concernant le Muschelkalk (tab. 2) est confirmée par les résultats des études antérieures par formation (Maget et al., 1979) qui indiquent une piézométrie de 170 à 250 m.

Par contre, la valeur de $10,95 \text{ kg/cm}^2$ au 0 NGF pour les puits atteignant le Buntsandstein est probablement imprécise compte tenu de la distribution très localisée (13 mesures sur 16) dans la zone de Soultz. En effet, Maget et al., fournissent une piézométrie supérieure à 200 m pour l'Alsace du nord. Cette concentration de données explique aussi les écarts importants sur les pentes des droites de régression. Ce coefficient A_1 étant égal à la masse volumique moyenne du fluide le long des trajectoires entre le domaine d'étude et les affleurements, sa validation supposerait de connaître les longueurs et les directions d'écoulements (depuis les deux versants du fossé), ainsi que les caractéristiques de salinité et température des fluides en tout point sur ces trajectoires, ce qui dépasse le cadre de notre étude.

Zone	Etage	Nombre de puits	A_0 P(kg/cm ²) à Z=0 NGF	$A_1 \times 10^4$ $\Delta P/\Delta Z$ (kg/m ³)	Coefficient de corrélation
Alsace nord	Bunts. + Muschel.	29	20,699	953,94	0,97
Alsace nord corrigée	Bunts. + Muschel.	27	24,371	939,29	0,98
Soultz	Bunts. + Muschel.	16	13,183	1057,11	0,87
Alsace nord	Bunts.	16	10,957	1000,06	0,87
Alsace nord	Muschel.	9	26,339	905,70	0,98

Tableau 2 - Analyse statistique de la relation pression-cote NGF dans les formations profondes du Trias alsacien

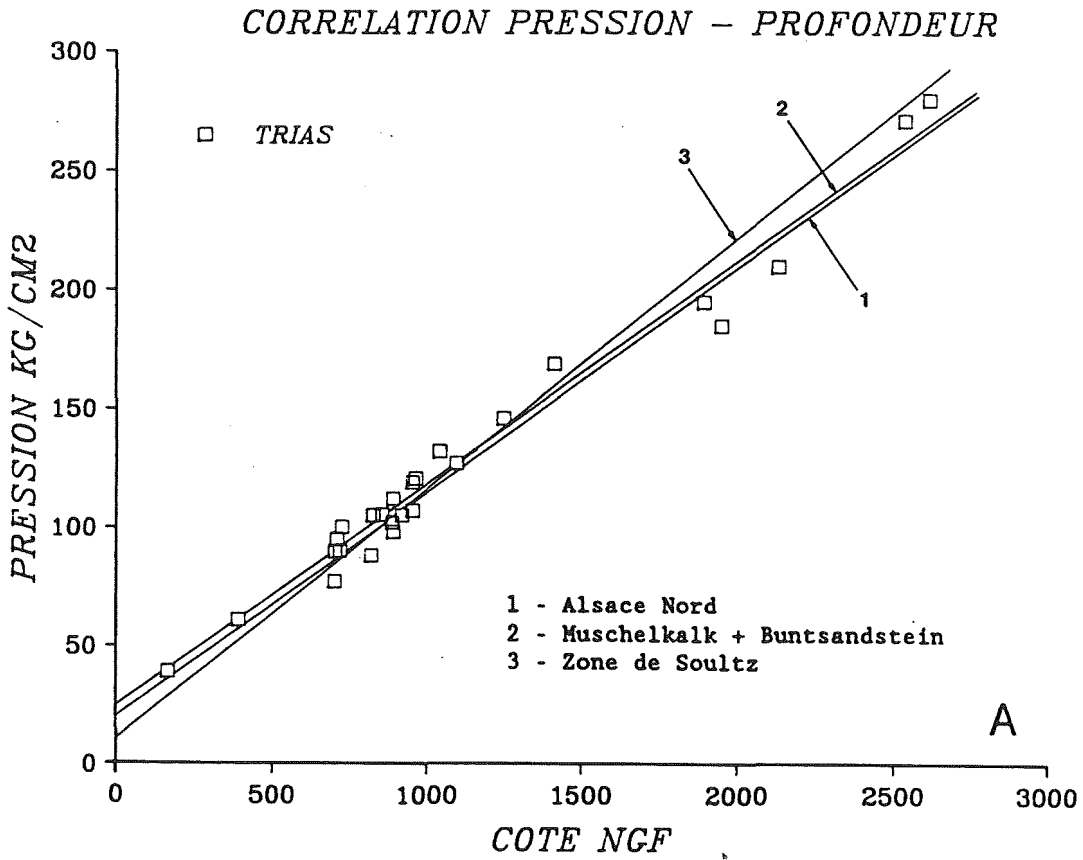
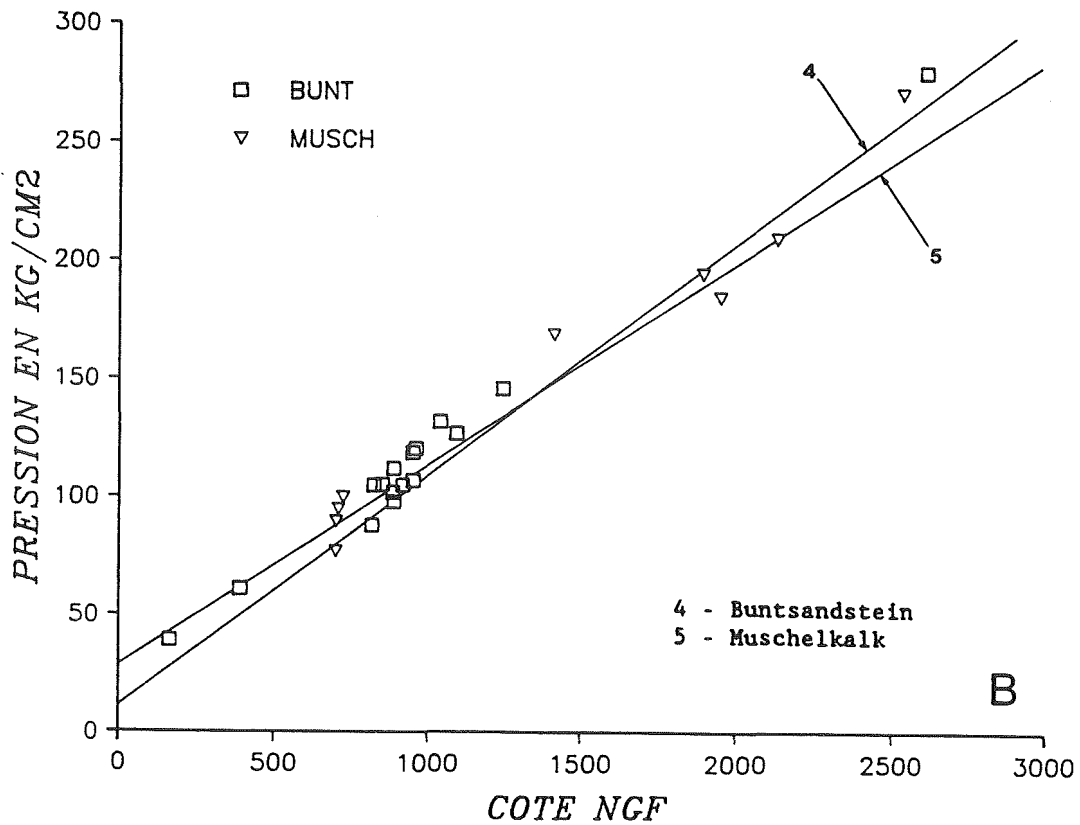


Figure 4 - relations pression - profondeur



3.3 - DONNEES CHIMIQUES

Après dépouillement de l'intégralité des documents d'analyse chimique disponible, nous ne disposons que d'une trentaine de mesures dans le Trias profond de la région Nord Alsace, parmi lesquelles peu contiennent des mesures de teneur en lithium.

Pour estimer globalement les quantités de lithium dans la zone nord Alsace, compte tenu du peu de mesures disponibles, nous avons dû utiliser les propriétés chimiques connues du lithium.

Le rapport Na/Li varie, dans un environnement donné, avec la température. Ainsi Fouillac et Michard (1981), en compilant des données chimiques de fluides ayant circulés en milieu cristallin ont pu déterminer deux équations de droite liant le rapport sodium/lithium à la température. Suivant la concentration en chlorures des solutions, le rapport Na/Li est lié à la température selon l'une ou l'autre des deux équations :

$$\log (\text{Na/Li}) = \frac{1195}{t - 273,15} + 0,65 \quad \text{quand } \text{Cl}^- > 11\text{g/kg} \quad (1)$$

$$\log (\text{Na/Li}) = \frac{1000}{t - 273,15} + 0,14 \quad \text{quand } \text{Cl}^- < 11\text{g/kg} \quad (2)$$

La validité de ces équations, déterminées en milieu cristallin, n'a pas pu être vérifiée en milieu sédimentaire. Ainsi Kharaka et Mariner (1989) ont déterminé une troisième relation :

$$\log (\text{Na/Li}) = \frac{1590}{t + 273,15} - 0,779 \quad (3)$$

La composition chimique des eaux répertoriées pour étudier leur contenu en lithium et notamment les fluides du Trias alsacien ne suivent aucune de ces trois relations. Ces divergences montrent que d'autres paramètres que la température fixent la valeur du rapport Na/Li.

Nous avons donc recalculé la relation liant la concentration en lithium à la concentration en sodium et à la température des fluides considérés.

Si on considère tous les fluides provenant des réservoirs sédimentaires susceptibles d'être intéressants pour l'exploitation du lithium (Dogger, Keuper, Rhétien) (chapitre 1), la corrélation trouvée entre Na, Li et T est assez faible, elle s'écrit :

$$\log (\text{Na/Li}) = \frac{1720}{t + 273,15} - 1,64 \quad (4)$$

où le coefficient de corrélation $\rho = 0,70$

Production de lithium à partir de fluides géothermaux

La faible valeur du coefficient de corrélation, oblige à traiter les données par région ou par couche géologique pour préciser la relation. Compte tenu du nombre restreint d'analyses chimiques obtenues lors de nos investigations, des données de fluides du Trias de régions avoisinantes ont dûes être utilisées. Les fluides considérés pour ce calcul sont donc :

- Keuper du Bassin de Paris
- Cronenbourg
- Soultz-sous-forêts, forage 46-16

L'équation obtenue est alors :

$$\log (\text{Na/Li}) = \frac{1690}{t + 273,15} - 2,09 \quad (5)$$

où le coefficient de corrélation $\rho = 0,89$

La concentration en lithium des fluides dont la composition chimique est suffisamment connue a pu être calculée en utilisant cette relation (tableau 5). La concentration en sodium, lorsqu'elle manque a été remplacée par la salinité totale (TDS) ou la concentration en chlorures selon les deux équations établies avec les données complètes existantes :

$$\text{Na} = 0,28 \text{ TDS}$$

$$\text{Na} = 0,47 \text{ Cl}$$

En utilisant l'équation (5), il est possible d'estimer les teneurs en lithium en tout point des réservoirs considérés si la salinité et la température sont connues ou estimées. Cependant se pose la validité de l'équation utilisée. Les études effectuées sur les fluides profonds de cette partie de l'alsace du Nord montrent qu'ils ne sont pas à l'équilibre avec l'encaissant à la température de mesure; les valeurs de températures calculées à partir des géothermomètres (tab. 3) sont, le géothermomètre à silice excepté, supérieures de plusieurs dizaines de degrés à la température réellement rencontrée.

	Temp. mesurée	SiO2	Na/K a	NaKCa b	NaKCaMg c	Na/Li d
Cronenbourg	148	158	216	247	230	276
Soultz 46-16	116	143	212	236	205	248

Tableau 3 : Températures calculées à partir des géothermomètres empiriques

(a): Fournier (1979)

(b): Fournier et Truesdell (1973)

(c): Fournier (1981)

(d): Karakha et Mariner (1989)

Il semble donc que ces fluides aient atteint des températures importantes et que l'utilisation de la température de fond de puits pour établir une relation (Li, Na et T) ne soit pas appropriée. Aussi, nous avons établi une nouvelle relation en utilisant les données de température calculées à partir du géothermomètre empirique Na/K. La base de données chimiques utilisée pour effectuer ce calcul a été élargie. Aux fluides précédents ont été ajoutées des données de fluides allemands provenant du B.G.R. ou tirées de l'ouvrage de Carlé (1975) (tab. 4).

Cette relation s'écrit :

$$\log \text{Na/li} = - 0,069 t + 3,8549 \quad (6)$$

La concentration en lithium a été calculée en utilisant cette loi (tab. 5), mais les données chimiques ne sont pas suffisamment complètes pour calculer les températures géothermométriques de chaque fluide. Suivant la position géographique du forage, les valeurs de température utilisées sont déterminées de deux façons différentes :

- Dans la région de Pechelbronn (ensemble des forages localisés à Soultz-sous-forêts), où il y a une anomalie géothermique, à l'instar des fluides étudiés, nous avons choisi d'utiliser une valeur moyenne de température élevée, égale à 200°C.
- Dans les autres zones, la composition chimique et l'origine des fluides sont nettement moins bien connues, nous avons préféré utiliser la valeur de température mesurée sachant que si elle est plus élevée la concentration en lithium calculée est sous-évaluée.

L'ensemble des données calculées est présenté dans le tableau 3. La valeur calculée a toujours été remplacée par la valeur mesurée quand elle est connue. Les estimations sont plus nombreuses en utilisant la deuxième équation puisque nous avons supposé que tous les fluides de la région de Pechelbronn ont une composition chimique témoignant d'un équilibre au voisinage de 200°C. L'examen du tableau 3 montre que dans la région à anomalie géothermique les teneurs estimées de lithium sont plus importantes. Dans cette zone, quelque soit l'équation utilisée, la concentration calculée reste du même ordre de grandeur. Par contre, en dehors de cette zone, les valeurs calculées en utilisant la température mesurée sont toujours supérieures aux évaluations à partir de la température Na/K.

Situation	Na	K	Cl	Li
Keuper	28599	437,9		28,59
	11977,7	250,2		11,31
	20345,9	1220		33,3
Langenbrücken	11325	592,3	20159	3,39
Mainzer Becken	1328	34,65	727,9	2,54
Silz	247,1	15,11	496,7	0,94
Friedrich Quelle	823,3	82,1	1438	8,71
Buggingen	117249	2463	1974256,5	61
Bruchsal BR1	36000	3400	82000	227

Tableau 4 - Composition chimique des fluides utilisés pour calculer les relations (Na, Li et T)

Production de lithium à partir de fluides géothermaux

Situation	Sigle	Temp.	Na	K	Cl	Li a	Li b	Li c
Ohlungen	OL4477				29285			
Kutzenhausen	K4362				65300			141,0
Merkwiller	M4485		6187	1168	13672			71,9
Soultz/Forêts	S4502		26390	8430	58390			843,0
Soultz/Forêts	M4515B	110	24700	4460	55500		124,6	266,0
		110			58600		131,6	127,0
Soultz/Forêts	S4521				60390			130,0
Soultz/Forêts	S4541		28110	2363	56090			98,1
Soultz/Forêts	S4549				57100			123,0
Soultz/Forêts	S4550	108	27375	3187	56622		120,5	148,6
Soultz/Forêts	S4554	110			60400		135,6	130,0
Soultz/Forêts	S4566-7				59390			128,0
Soultz/Forêts	S4567		26915	2812	52895			125,4
Soultz/Forêts	S4583	111			58600		135,1	127,0
		111			58570		135,0	126,0
Soultz/Forêts	S4619	80			58930		55,8	127,5
Soultz/Forêts	S4620	97			60000		130,0	94,3
Soultz/Forêts	S4642	94			58150		83,9	126,0
Soultz/Forêts	S4616	116	27800	3450	60900	148	148,0	148,0
Soultz/Forêts	GPK1	137	28200	3320	58500	123	123,0	123,0
Soultz/Forêts	S4555	116	29400				163,0	135
Soultz/Forêts	S4500	130	30240				238,0	139
Berstheim-Ohl	B4687	67	10600		16300		10,1	8,6
		67			27690		17,2	10,6
Marienbronn	MAR101	80	220	18	71	0,62	0,6	0,6
		80	890	36	1250		1,2	1,3
Cronenbourg	GCR1		31500	4027	62040	210	210,0	210,0
Les Helions	H1266B	70	5200	564	11280	29,6	29,6	29,6
Scheibenhard		147	37000		58000		318,5	53,0
Meistratzheim	MEI2	82	32000	220	53320		53,8	11,7
Morsbronn	3A	38	1490	164	2750	6,2	6,2	6,2
Morsbronn	MARB	42	1310	142	2300	9	9,0	9,0
Morsbronn	M4804	42,5	1002	127,5	1799,8	5,5	5,5	5,5
Ohlungen	O4487	64	19320				23,0	7,5
Obermodern	O1044		644					0,5
Eschau	E1032	96	19600				63,4	12,6
Lipsheim	LIP2	98	15400				52,7	10,2

Tableau 5 - Composition chimique de fluides profonds d'Alsace du Nord.

Les concentrations sont exprimées en mg/l

a : concentration en lithium mesurée

b : concentration en lithium calculée à partir de l'équation (5)

c : concentration en lithium calculée à partir de l'équation (6)

4 - PARAMETRES HYDRODYNAMIQUES

Afin de quantifier les réserves de lithium exploitables dans ces aquifères, nous avons collecté les paramètres de réservoir tels que hauteurs productives, porosités, perméabilités et transmissivités, nécessaires pour évaluer les ressources en place et mobilisables. Malheureusement, ce sont de loin ceux qui font le plus défaut dans les documents que nous avons consultés. En plus de nos données, nous avons dû reprendre les évaluations proposées par diverses études antérieures (synthèse Plothner, 1988 ; synthèse Maget, 1979 ; étude de Garven et Mac Pherson, 1987 ; étude de faisabilité, Aubertin, 1983).

4.1 - HAUTEURS PRODUCTIVES

- Muschelkalk

- Il ressort de l'étude des synthèses citées ci-dessus qu'une valeur utile moyenne de 20 m est généralement retenue ;
- A partir de notre base de données forage, nous avons estimé cette valeur à 30 m.

- Buntsandstein

- L'épaisseur utile extraite de la bibliographie est de 120 m environ ;
- Nos mesures donnent un minimum de 50 m mais tous les forages retenus n'atteignent pas les niveaux producteurs des grès vosgiens du Buntsandstein moyen.

4.2 - POROSITE

- Muschelkalk

- 5 à 10 %, avec existence fréquemment d'une porosité de fissure et de fracture ;

- Buntsandstein

- L'ordre de grandeur des porosités est sensiblement équivalent et reste inférieur à 11 %.

4.3 - TRANSMISSIVITE, PERMEABILITE

Ces paramètres sont difficilement quantifiables du fait des types de tests de productivité dont nous disposons. Les drillstem tests (DST) ne donnent des résultats exploitables que si la formation testée est (Maget, 1984) :

- continue du point de vue faciès,
- de bonne cohésion,
- sans fractures accidentelles dominantes,
- non compartimentée.

Ces deux derniers points excluent donc toute utilisation généralisée des valeurs d'origine pétrolière issues des rapports de fin de sondages que nous avons consultés.

On citera tout de même quelques valeurs obtenues lors de tests hydrogéologiques ponctuels (forages hydrothermaux) :

- . Maget, 1979 :
Merkwiller, Pechelbronn : $T = 5.10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ Buntsandstein
- . Grandaronsky et al., 1981 :
Morsbronn : $T = 3.10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ Muschelkalk
Morsbronn : $T = 0,85.10^{-3}$ à $1,25.10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ Buntsandstein
Merkwiller : $T = 7.10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ Buntsandstein
- . Daessle, 1981 :
Morsbronn : $T = 3.10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ Muschelkalk
Pechelbronn : $T = 1$ à $2.10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ Buntsandstein
- . Plöthner, 1988 :
Bruchsals : $T = 8.10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ Buntsandstein

Ceci tendrait à montrer malgré le peu de mesures existantes, que la transmissivité du Muschelkalk soit plus importante que celle du Buntsandstein. Mais l'aquifère du Muschelkalk, particulièrement à Morsbronn, présente une perméabilité de fracture importante. D'autre part, des karstifications du Muschelkalk sont également envisageables.

En ce qui concerne les perméabilités, Daessle (1981) propose, compte tenu des conditions de fond du fluide, une perméabilité de 0,06 à 0,12 Darcy pour le Muschelkalk et la zone supérieure des grès du Buntsandstein.

Une détermination précise de ces paramètres, au moins localement, nécessiterait de toute façon des tests hydrogéologiques avec essais de pompage longue durée, prise en compte des différents types de

perméabilité et analyses des limites d'extension du réservoir pompé, morcelé par blocs comme le confirme l'étude géométrique.

4.4 - DEBITS OBSERVES

L'examen des documents disponibles n'a permis de rassembler qu'un faible nombre de valeurs de débits, le plus souvent associées à des tests DST, ne concernant donc à chaque fois qu'une tranche de l'aquifère traversé.

Des valeurs de 50 m³/h pour le Muschelkalk ont été avancées par Grandarowski et al., 1981, ainsi que de 50 à 80 m³/h pour le Buntsandstein (Morsbronn).

Il semble cependant que ces débits concernent des forages moins profonds et situés à proximité de la bordure occidentale du graben. La moyenne des débits artésiens que nous avons obtenue pour ces deux aquifères est de 9 m³/h pour le Muschelkalk et 16 m³/h pour le Buntsandstein au moins dans sa partie sommitale.

Ceci est confirmé par les 20 m³/h exploités depuis 10 ans à Merckwiller (Pechelbronn).

Cependant, sur les 80 forages étudiés, une dizaine environ se sont avérés secs ou très faiblement productifs pour l'un ou l'autre, voire les deux aquifères.

Ceci tendrait à prouver que la compartimentation des formations a pu isoler ou au contraire permettre l'alimentation par le jeu des failles de "blocs" d'aquifères.

En conséquence, la prévision des débits exploitables passe par l'analyse structurale du compartiment étudié et des essais de pompage longue durée de type hydrogéologique.

Le tableau ci-dessous résume les principales valeurs de quelques-uns des paramètres hydrodynamiques cités : épaisseur utile, porosité, débit.

Réservoirs	Epaisseur utile (en m)		Porosité (en %)		Débit (m ³ /h)	
	Littérature	Projet Li	Littérature	Projet Li	Littérature	Projet Li
Muschelk.	20	30	5 à 10	3 à 9	50	9
Buntsands.	120	50	5 à 10	3 à 11	50 à 80	16

Tableau 6 : Paramètres hydrodynamiques des réservoirs du Muschelkalk et du Buntsandstein en Alsace du nord

5 - TRAITEMENT DES DONNEES

5.1 - CREATION D'UNE BASE DE DONNEES SYNTHETIQUE

Le dépouillement des documents pétroliers et géothermiques nous a conduits à élaborer une base de données forage qui regroupe des informations de type géométrique, géologique, thermique et hydrodynamique. Pour chaque forage ayant atteint au moins le Muschelkalk, une fiche signalétique a été réalisée.

INDEX	- Numéro du forage dans la base de données lithium
BSS	- Numéro dans la banque de données du sous-sol
NUMBER	- Nom du forage attribué par les compagnies pétrolières
NAME	- Localité où est implanté le forage
SURNAME	- Numéro DHYCA ou numéro du forage pétrolier
DATE	- Année de réalisation du forage
STAGE	- Etage géologique atteint
TOTAL DEPTH (m/b.g.l.(*))	- Profondeur finale en mètre/sol
GR LEVEL (/altitude)	- Altitude au sol (en m NGF)
XLAMB (km)	- Coordonnée géographique de type Lambert I : axe des X
YLAMB (km)	- Coordonnée géographique de type Lambert I : axe des Y
ZTOP MUCH(**) (m/b.g.l.)	- Profondeur du toit du Muschelkalk
ZTOP BUNT(**) (m/b.g.l.)	- Profondeur du toit du Buntsandstein
ZTOP BAS (m/b.g.l.)	- Profondeur du toit du socle
STAGE TEST	- Etage testé
BEG LEVEL (m/b.g.l.)	- Profondeur de début du test
END LEVEL (m/b.g.l.)	- Profondeur de fin du test
TEMP DEPTH (m/b.g.l.)	- Profondeur de la mesure des températures
TEMP TYPE	- Type de température (DST, BHTC, thermométrie)
TEMP (°C)	- Valeur de la température
KHDST (m ² /s)	- Transmissivité
FLOW RATE (m ³ /h)	- Débit
PRESS MEAS DEPTH (m/b.g.l.)	- Profondeur de la mesure de pression
PRESSURE (kg/cm ²)	- Pression extrapolée

Tableau 7 - Fiche type de la base de données lithium

(*) m/b.g.l. = m/below ground level

(**) FT : faille au toit de la formation, FI : faille intraformation

Le tableau 7 résume l'ensemble des rubriques définissant une fiche type. Au total environ 80 forages ont été intégrés dans une base de données sous la forme d'un fichier informatisé dont un listing est joint en annexe.

5.2 - MODELE INTERPRETATIF DE RESERVOIR

a - Type de traitement des données

Le peu de données sur les forages profonds dont nous disposons (80 environ sur toute l'Alsace du nord) atteignant au moins le Muschelkalk ne suffit pas, compte tenu de l'extrême compartimentage des réservoirs potentiels, à proposer un modèle structural détaillé de notre zone d'étude.

Pour cette raison, nous avons dû reprendre des hypothèses structurales proposées par des études antérieures (Maget, 1979, BGR, 1988) ayant été réalisées à partir des mêmes documents de forages profonds que ceux que nous avons pu réunir, ainsi que de résultats de mesures pétrolières que nous n'avons pu consulter.

A ces documents, nous avons rajouté les résultats de forages plus récents afin de proposer une interprétation actualisée d'une aire de 30 km x 30 km comprise entre le Sud d'Haguenau, le Rhin, la faille rhénane et la frontière allemande au nord.

Nous avons dû limiter la cartographie à ce secteur du fait du manque de données entre Strasbourg et Haguenau, cependant il englobe l'anomalie thermique principale d'Alsace du nord, la plus intéressante d'un point de vue géothermique et géochimique.

Les "données" de départ sont donc :

- les cotes des formations du Trias, atteintes ou extrapolées à partir de points voisins (ou de coupes sismiques) pour chacun des 82 forages profonds étudiés.
- l'interprétation géologique et géométrique des coupes sismiques TOTAL, CFP, de la zone de Soultz (Menjoz et al., 1988).
- des points digitalisés sur les cartes proposées dans la synthèse Maget et la synthèse Plöthner.

Les traitements cartographiques automatiques sont du type interpolation par krigeage sur des secteurs homogènes délimités par les failles majeures signalées dans l'étude de Maget en 1979.

Le principe est (Martin et Menjoz, 1988) d'estimer un paramètre $Z(x)$ en chaque noeud de la grille de 30 km x 30 km choisie, en considérant une moyenne pondérée des valeurs de ce paramètre aux points de données environnants :

$$Z^*(x) = \lambda_1 Z(x_1) + \dots + \lambda_n Z(x_n)$$

Les coefficients λ_i sont obtenus en résolvant un système d'équations linéaires issu des contraintes suivantes que l'on se fixe :

$$\begin{aligned} E \{ [Z^* - Z] \} &= 0 : \text{non biais (absence d'erreur systématique)} \\ E \{ [Z^* - Z]^2 \} &= \text{minimal} : \text{optimalité (erreur minimale au} \\ &\text{sens des moindres carrés)} \end{aligned}$$

Le calcul passe par l'analyse d'un modèle de représentation de la structure régionale du paramètre, le variogramme $1/2 E\{[Z(x+h) - Z(x)]^2\}$, ou la covariance centrée $E\{[Z(x)-m][Z(x+h)-m]\}$. Le détail des calculs ne sera pas développé ici en raison du type de données que nous utilisons, pour la plupart issues d'interprétations proposées dans des études antérieures et dont la précision est difficile à quantifier. Il ne sera donc pas possible de proposer de cartes d'iso écart-type d'estimation.

Les logiciels utilisés étaient essentiellement :

- le logiciel UNIGRID (SGN/IRG(*)) utilisant la bibliographie graphique UNIRAS pour le tracé des cartes en mode raster.
- les logiciels de traitement géostatistique (SGN/ISA(**)).

La principale difficulté a été de discerner les zones structurellement homogènes séparées par des failles et contenant un nombre minimal de valeurs pour l'interpolation. Les logiciels utilisés supposaient de plus que les failles considérées soient verticales, ce qui est une approximation grossière de la vérité mais ne représente pas une hypothèse trop gênante pour une estimation globale de la taille du réservoir (chaque "bloc" ainsi délimité nécessiterait donc un calcul séparé, seules les valeurs contenues à l'intérieur des failles le délimitant devant servir à l'interpolation aux noeuds de la partie de grille incluse).

Les critères d'évaluation du modèle interprétatif ainsi proposé pour les différents paramètres étudiés au 5.2.2 étaient :

- validité de l'interpolation au droit des forages profonds connus,
- correspondance avec les cartes des paramètres fournies par les études antérieures,
- correspondance avec les différentes coupes interprétatives disponibles (Cautru, 1988, Plöthner, 1988, Maget, 1979).

(*) B.R.G.M. Service géologique national, Institut Mixte de Recherches en Géothermie

(**) B.R.G.M. Service géologique national, département Informatique Scientifique Appliquée

Production de lithium à partir de fluides géothermaux

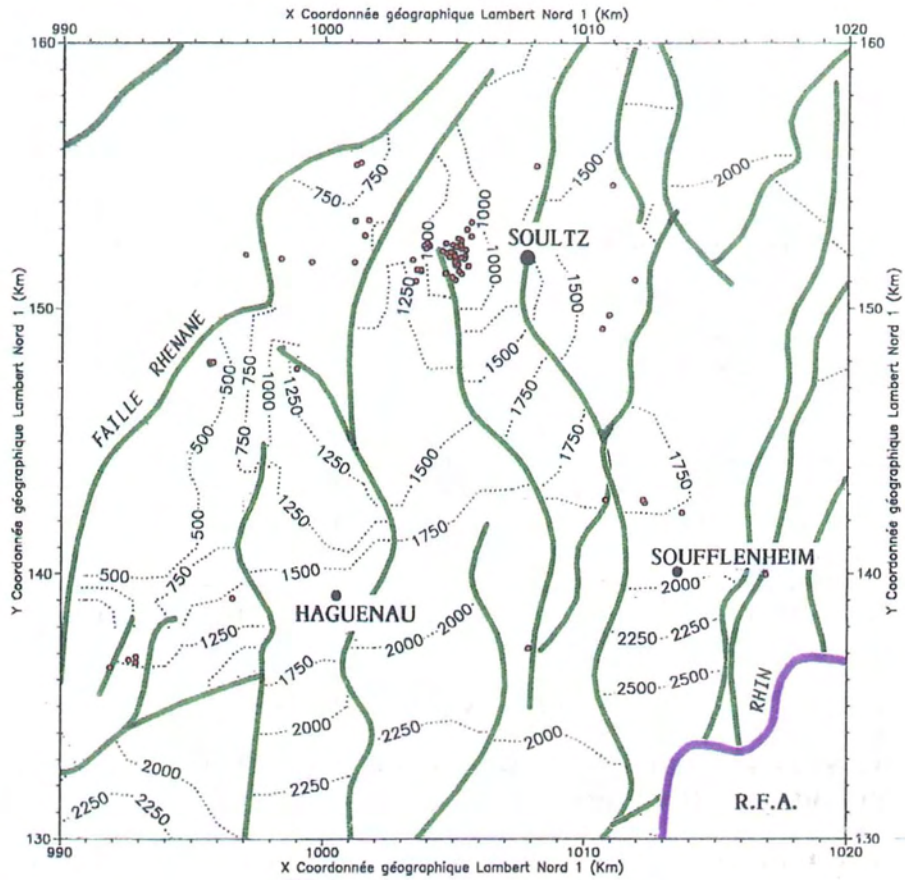


Figure 5 - Cote (m NGF) du toit du Buntsandstein

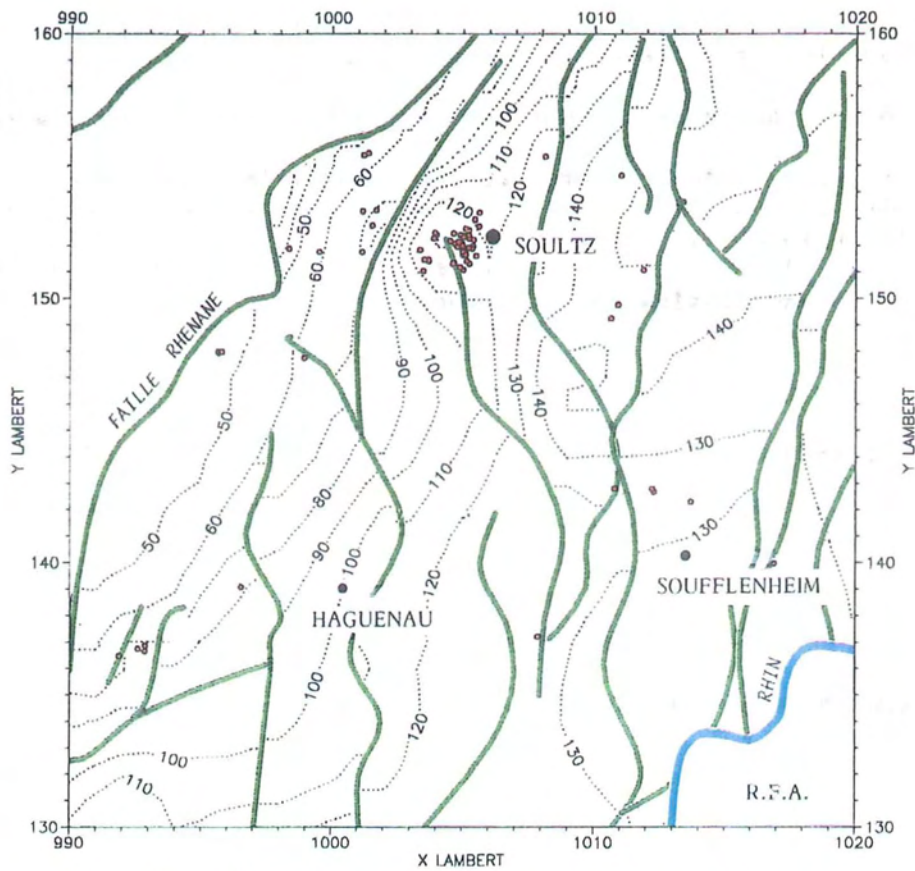


Figure 6 - Température (°C) du toit du Buntsandstein

b - Evaluation de la profondeur des réservoirs potentiels

Les deux aquifères potentiels profonds connus étant ceux des calcaires et dolomies du Muschelkalk supérieur et moyen, et les grès du Buntsandstein ("Grès vosgien") (Aubertin, 1983), nous avons choisi de décrire comme niveau repère pratique l'interface entre ces deux formations, situé respectivement à environ 100 m sous l'aquifère du Muschelkalk et 100 m au-dessus de l'aquifère du Buntsandstein.

L'épaisseur des formations du Muschelkalk peut être considérée comme étant de 150 à 170 m en moyenne sur notre aire d'étude, pour une épaisseur d'environ 400 à 450 m du Buntsandstein.

La carte des cotes NGF proposée (fig. 5), plus représentative de la géométrie du toit du Buntsandstein qu'une carte des profondeurs par rapport au sol, met en évidence les faits suivants :

- très importante compartimentation intra fossé (les failles représentées et stylisées sont issues de Maget, 1979). Les rejets sont de l'ordre de 500 m et plus vers l'Ouest de la zone, à 250 m en moyenne au centre du fossé.
- tendance à l'approfondissement d'Ouest en Est par "marches d'escaliers" successives conformément à la structure d'effondrement connue pour ce secteur du fossé.
- un compartiment surélevé, d'axe nord-sud, à l'aplomb du champ de forages de Pechelbronn (horst de Soultz).
- un seuil d'approfondissement important vers le Sud d'Haguenau.

Pour fixer les idées et traduire la complexité structurale du secteur d'étude, un bloc-diagramme schématique (d'une fenêtre de 15 x 15 km au centre de la carte) est joint (fig. 7) à la représentation. Le compartiment élevé à l'Ouest, le horst de Soultz et l'approfondissement vers le Sud y sont clairement visualisables.

c - Evaluation de la température au toit du Buntsandstein

Le paramètre essentiel pour l'existence d'une salinité élevée d'une part, et d'une concentration en lithium importante est la température.

Afin de suivre les réservoirs potentiels, il est plus utile de représenter la température au toit du Buntsandstein que la température à une profondeur donnée (fig. 6).

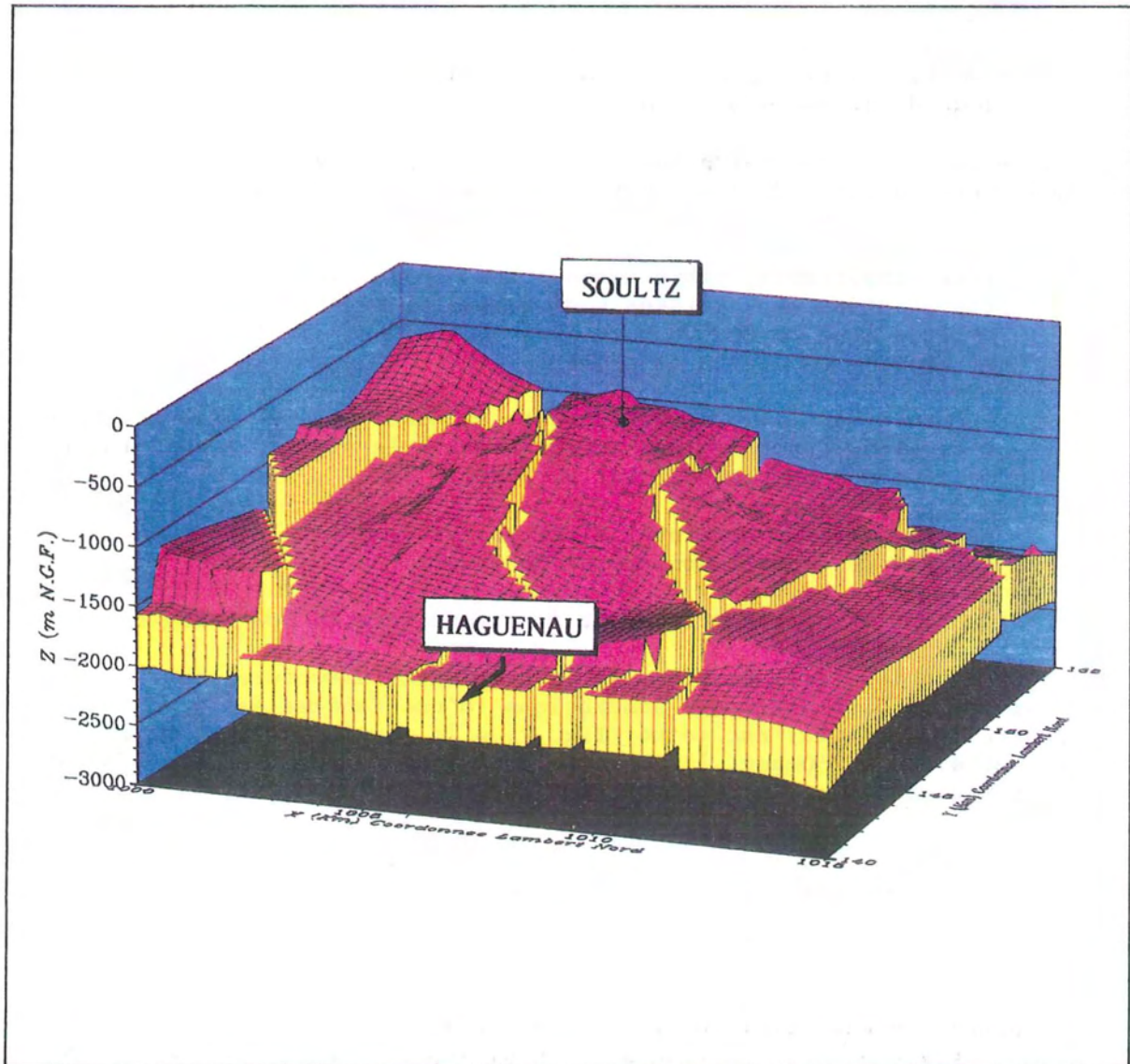


Figure 7 - Bloc diagramme du Buntsandstein dans la région Sultz-Haguenau

On constate :

- une augmentation importante d'Ouest en Est correspondant à l'approfondissement des réservoirs potentiels, qui tend à s'atténuer quand on s'approche du coeur du graben.
- une anomalie thermique positive sur la zone de Soultz, correspondant au champ pétrolifère de Pechelbronn, et ce malgré le horst de Soultz, ce qui confirme le fort gradient géothermique connu dans le secteur (Plöthner, 1988, Atlas géothermique CCE 1980).
- une augmentation de la température vers le sud d'Haguenau correspondant au début de la fosse.

La zone la plus favorable thermiquement reste donc le secteur Nord-Nord-Est et plus particulièrement la zone de Soultz.

d - zonation des concentrations en lithium

A partir de la carte des températures obtenue à l'interface entre les deux formations aquifères et à partir des salinités moyennes observables au Muschelkalk et au Buntsandstein (Maget et al., 1979), une estimation de la répartition des teneurs en lithium a été réalisée grâce à la relation suivante, décrite au paragraphe 3.3 :

$$\log \text{Na/Li} = \frac{1690}{t + 273,15} - 2,09$$

On constate (fig. 8) une très forte augmentation vers le centre du fossé où les teneurs attendues atteindraient et dépasseraient les 300 mg/l, alors qu'au niveau de la faille rhénane ces teneurs restent très faibles, de l'ordre de 5 mg/l.

La loi théorique ajustée sur les mesures disponibles semble correcte et rend compte des teneurs lithium observées entre la faille rhénane et un axe Soultz-Haguenau.

Il convient cependant d'être prudent, compte tenu de l'hypothèse d'allochtonie des fluides présents sur le secteur étudié, et dont le chimisme correspondrait à des équilibres établis à des températures et des profondeurs plus importantes au centre du fossé. La loi ajustée sur des points essentiellement groupés sur l'Est du fossé peut donc s'avérer erronée dans le Nord-Est et l'Est de notre zone d'étude.

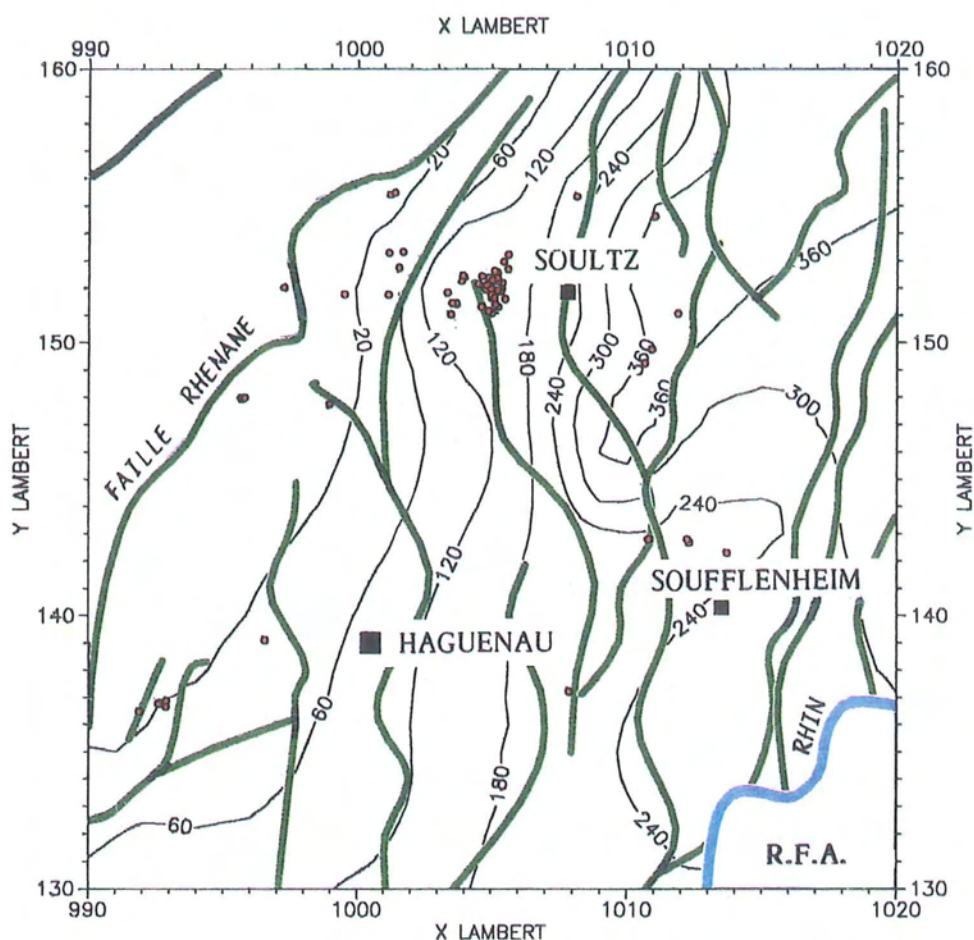


Figure 8 - Répartition du lithium dans la zone Alsace Nord

Sur la base de ces estimations de teneurs et grâce aux ordres de grandeurs des paramètres hydrodynamiques résumés au chapitre 4.4, une évaluation des réserves en lithium des aquifères Muschelkalk et Buntsandstein peut être proposée suivant divers scénarios pour ce secteur de 30 km par 30 km.

Etant donné l'intérêt porté aux ressources potentiellement mobilisables, l'estimation des "réserves" a été réalisée à partir des hauteurs productives et non pas à partir des épaisseurs totales des formations, en effet rien ne permet de supposer que les fluides chargés en lithium issus des zones les plus profondes du fossé, aient pu envahir la totalité des deux étages géologiques.

Il s'agit donc d'une hypothèse restrictive, mais en accord avec l'utilisation possible de la ressource.

Une hauteur productive moyenne a été prise pour chacune des deux formations, les données disponibles ne permettant pas, comme on l'a vu

Production de lithium à partir de fluides géothermaux

au chapitre 4, de cartographier des variations latérales de la hauteur productive. Les calculs de tonnages reposent donc sur une simple prise de moyenne des teneurs locales, pondérées par une valeur constante de la hauteur productive cumulée des deux aquifères de chaque côté de l'interface entre les deux formations où sont cartographiées les teneurs en lithium.

La valeur moyenne des teneurs sur l'ensemble de la zone cartographiée (y compris les valeurs faibles de l'autre côté de la faille rhénane et les valeurs fortes à l'Est et au Nord Est du secteur d'étude) est de 155 mg/l.

Hypothèse pessimiste :

Hauteur utile :

Muschelkalk : 20 m
Buntsandstein : 50 m

Porosité :

Muschelkalk : 3 %
Buntsandstein : 3 %

Le tonnage utile cumulé sur les deux étages est au minimum d'environ 300 000 t de Li métal.

Hypothèse optimiste :

Hauteur utile :

Muschelkalk : 30 m
Buntsandstein : 120 m

Porosité :

Muschelkalk : 9 %
Buntsandstein : 11 %

Le tonnage utile cumulé sur les deux étages est au maximum d'environ 2 200 000 t de Li métal.

Hypothèse moyenne :

Hauteur utile :

Muschelkalk : 25 m
Buntsandstein : 85 m

Production de lithium à partir de fluides géothermaux

Porosité :

Muschelkalk : 6 %
Buntsandstein : 7 %

Le tonnage utile cumulé sur les deux étages est estimable à environ 1 040 000 t de Li métal.

Le manque de données hydrodynamiques fiables pour notre secteur d'étude nous amène à prévoir un intervalle très large pour l'évaluation des ressources en place : de 300 000 à 2 200 000 t dans la partie utile des aquifères du Muschelkalk et du Buntsandstein.

Cependant un ordre de grandeur du million de tonnes est raisonnablement envisageable pour cette zone de 30 km par 30 km, ce qui confirme le fossé rhénan comme étant une réserve importante de lithium à l'échelle des gisements européens. (Pour fixer les idées, cela correspondrait à une réserve de 200 000 à 300 000 t dans le secteur de 15 km par 15 km correspondant au bloc diagramme de la figure 7).

6 - CONCLUSION

L'examen de données pétrolières et géothermiques, de synthèses récentes et de différents rapports géochimiques sur les aquifères profonds français nous a permis de distinguer une zone favorable pour l'extraction du lithium, présent en quantité importante dans le Trias alsacien.

Par opposition au Trias du bassin de Paris, il est nécessaire ici de tenir compte de la structure géologique locale, impliquant pratiquement une approche par blocs de tous les paramètres étudiés.

Nous avons focalisé notre approche sur deux réservoirs potentiels, le Muschelkalk et le Buntsandstein, pour lesquels nous avons retrouvé et précisé la distribution des paramètres géométriques et physico-chimiques observés dans des études antérieures plus générales.

Cependant, la quasi absence de paramètres hydrodynamiques fiables dans les documents que nous avons consultés (essentiellement des documents pétroliers), nous amène à ce double constat :

- pour valider toute modélisation hydrodynamique, il serait nécessaire de réaliser des essais hydrogéologiques puisque les tests pétroliers de type DST ne sont pas interprétables pour ce type d'aquifère (Maget, 1984).
- il faut raisonner à l'échelle d'un bloc en intégrant les porosités matricielles et/ou fissurales des étages testés.

Malgré la connaissance réduite des paramètres permettant de quantifier la part exploitable des aquifères des deux étages étudiés, une réserve de l'ordre du million de tonnes de lithium est envisageable, ce qui confirme le Trias du fossé rhénan comme étant un gisement important à l'échelle européenne.

L'extrême complexité structurale de ces aquifères profonds nécessite néanmoins l'acquisition de nouvelles données hydrogéologiques précises pour pouvoir évaluer la qualité et la pérennité de toute exploitation de cette ressource.

3 LES RESERVES EN LITHIUM
DES AQUIFERES GEOTHERMIQUES ITALIENS

EUROMIN

1 - MATERIEL ET METHODE

Ce chapitre résume les travaux effectués par la société EUROMIN dans le cadre de ce projet tels qu'ils ont été décrits dans un rapport fourni par la société.

Pour évaluer les ressources potentielles en lithium des fluides italiens, la société EUROMIN s'était fixée pour but d'acquérir :

- Les données chimiques des fluides géothermaux (souterrains et émergents) et des fluides associés aux gisements petrolifères que l'on trouve dans la littérature ;

- Après d'instituts de recherche (CNR, université de Pise, de Padoue, de palerme), de sociétés publiques (ENEL-UNG, AGIP, EMS, AQUATER) ou privées (MONTEDISON, SNIA BPD), des données non publiées relatives aux fluides considérés, ainsi que des échantillons supplémentaires afin d'obtenir de nouvelles données de lithium.

Dans la pratique, pour des raisons techniques, seule la société SNIA BPD a pu fournir des échantillons de fluides provenant de zones pétrolières, les résultats sont étudiés au chapitre 1 de ce rapport.

Les données chimiques relatives aux fluides émergents permettent de constituer une base de données, mais les résultats ne sont pas interprétés, aussi ils ne sont pas reportés dans ce rapport.

Sur le territoire italien, en bordure de la mer thyrrhénienne se trouve une zone géothermique majeure (fig. 1). Elle est caractérisée par une température moyenne supérieure à 100°C à 2000 mètres de profondeur. A certains endroits, la température atteint 350-450°C à 3000 mètres de profondeur. Sur cette zone sont localisés les champs géothermiques italiens les plus importants :

- 1 - Larderello- Travale-Radicondoli-Monteciano ;
- 2 - Monte Amiata- Bagnore-Piancastagnio-Radicofani- Pioggo Nibbio ;
- 3 - Torre Alfina ;
- 4 - Latera ;
- 5 - Cesano ;
- 6 - Campeï Flegrei (Mofete- San Vito) ;
- 7 - Vulcano

Les champs de Larderello, Monte Amiata et Vulcano ne produisent que de la vapeur, ils ne sont donc pas intéressants pour cette étude. Seuls les quatre autres sont examinés ici.

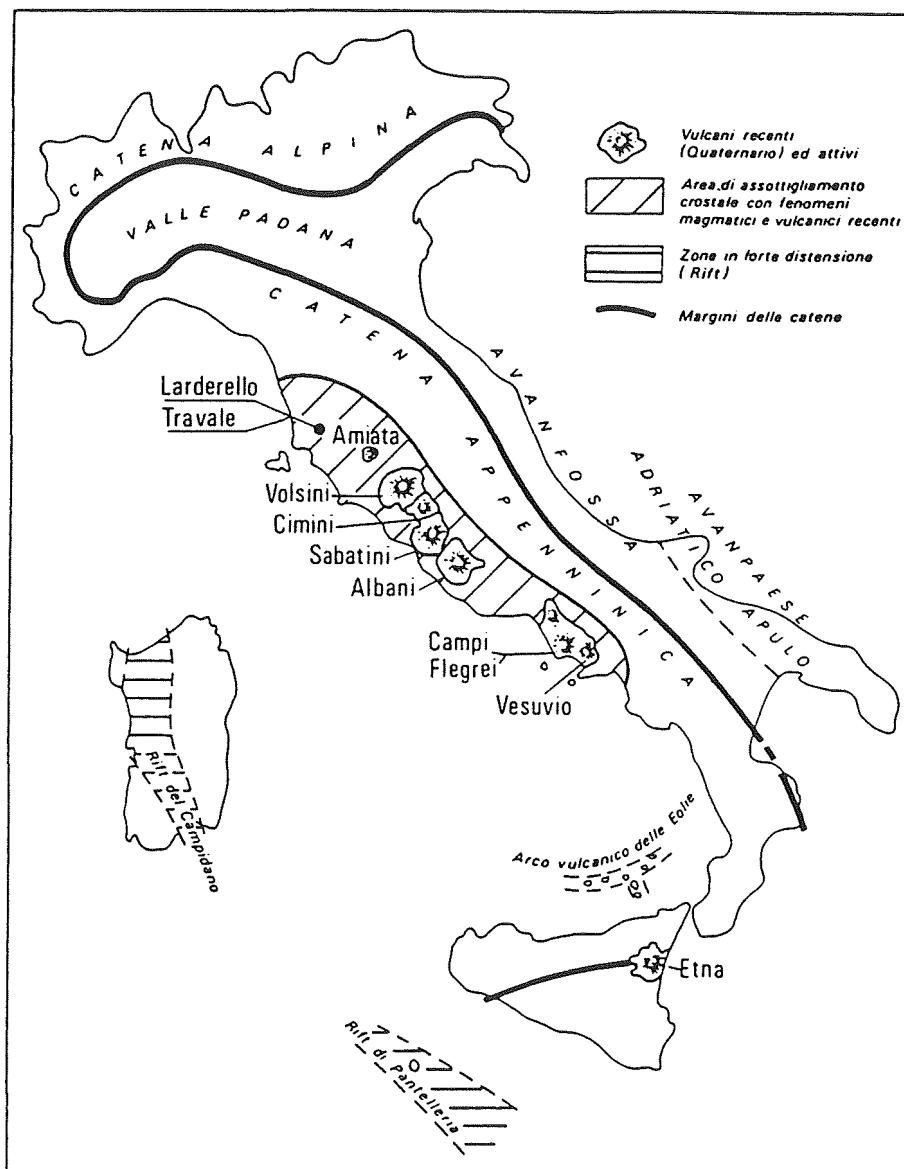


Figure 1 - Localisation des principaux champs géothermiques italiens (d'après Baldi et Cataldi, 1986)

En utilisant des données chimiques, géologiques et hydrologiques, les ressources lithifères des réservoirs géothermiques italiens ont été calculées en utilisant la méthode des volumes. Cette méthode couramment utilisée dans le cadre des problèmes miniers a été appliquée par Cataldi et al. (1978) pour évaluer le potentiel géothermique de la Toscane centro-méridionale. Elle nécessite la quantification des paramètres suivants :

- le volume du réservoir ;
- la porosité efficace du réservoir ;
- le volume de fluide extractible ;
- la teneur moyenne en lithium des fluides.

2 - TORRE ALFINA ET LATERA

Les champs de Torre Alfina et Latera sont situés sur la partie septentrionale des Monts Volsini.

A Torre Alfina, 9 puits géothermiques ont été forés. L'aquifère se situe à 550 mètres de profondeur dans des flysch argilleux et des calcaires dont la porosité efficace est de 2,6%. Son épaisseur est de l'ordre de 400 mètres. Une poche de CO₂ se situe dans la partie supérieure du réservoir. Le fluide a une température de 125 à 150°C et une salinité très faible (5 à 6 mg/l), ce qui induit des teneurs en lithium très basses.

Le champ géothermique de Latera est constitué de 9 puits (Carella et al., 1985) qui ont mis en évidence à 400 mètres de profondeur, un aquifère à la température de 210-220°C, situé sur une épaisseur d'environ 1000 mètres dans des calcaires mésozoïques isolés par des flysch. Les puits produisent 95% de fluide (type Na, Cl, HCO₃, SO₄) et 5% de gaz (CO₂ et un peu de H₂S). Le fluide est faiblement salé (TDS= 12g/l), les données chimiques sont présentées dans le tableau 1.

Puits	L3D	L2	L4	V2	SHG1	G2	L14
T(°C)	238	209	200	120	186	187	75
pH	5,91	5,40	5,84	5,36	5,71	5,0	6,35
Na	2740	2240	1760	1698	2360	2120	74
K	500	320	285	342	153	286	94,5
Ca	2,75	17,3	15,3	25,4	23,6	12	614
Mg	0,22	1,2	1,1	14,8	3,5	2,6	77,5
Li	13,5	9,8	10	7,5	5,7	8,3	0,84
SiO ₂	371	362	257	121	273	250	99
Cl	2890	2940	1840	1531	3315	3000	116
CO ₂	32000	31500	14900	7700	7400	1950	1723
SO ₄	1380	360	585	1150	157	250	1010
H ₂ S	515	505	201	145	193	554	0,05
B	579	262	194	281	126	239	27,6
NH ₄	23,2	25,5	54	16,9	42,6	17,6	33
F	25	10,3	15,3	5,4	6,5	6,8	n.d.

Tableau 1 : Composition chimique des fluides du champ géothermique de Latera (d'après Gianelli et Scandiffio, 1989). Les concentrations sont exprimées en mg/l.

Production de lithium à partir de fluides géothermaux

La concentration en lithium des fluides a tendance à diminuer lorsque la profondeur à laquelle on rencontre le réservoir augmente. Ainsi les fluides lithifères seraient concentrés dans la partie supérieure dont la limite serait située à 800 m de profondeur. Le calcul des réserves a été réalisé sur ce bloc supérieur riche en lithium. La porosité efficace est certainement élevée, elle serait égale ou supérieure à la valeur maximale estimée pour le réservoir de Toscane méridionale (5%).

Les paramètres suivants ont été considérés :

Volume du réservoir : 4 Km³

Porosité efficace du réservoir : 5%

Volume de fluide extractible : 0,2 Km³

Teneur moyenne en lithium des fluides : 10 mg/l

La réserve potentielle est alors de 2000 t

Il s'agit d'une estimation prudente puisque des parties du réservoir n'ont pas été considérées.

3 - CESANO

Le champ géothermique de Cesano est situé dans la zone des monts Sabatini.

13 puits ont été forés depuis 1974 entre 960 et 3219 mètres de profondeur. Certains puits ont été fermés rapidement, la production a été arrêtée en 1986.

Il y a deux zone aquifères dans ce champ géothermique :

- La première est constituée par un complexe carbonaté perméable recouvert de flyshs imperméables. Elle se situe à 450-550 mètres de profondeur.

- La seconde est constituée uniquement de terrains perméables, elle n'est pas homogène et présente de nombreuses variations lithologiques et de porosité. Elle n'est interceptée que par 4 puits.

Il y a très peu de données chimiques disponibles sur les fluides de Cesano. Pour l'ensemble des puits, elle sont présentées dans le tableau 2.

PUITS	FLUIDES				GAZ	
	TDS	Na/K	Cl/SO ₄	Cl/H ₃ BO ₃	CO ₂	H ₂ S
C1	390000	0,69	0,14	3,29	99,63	-
C8	400000	0,89	0,25	1,88	99,81	-
RC1	243000	0,89	1,08	11,8	-	-
C5	112000	1,40	1,08	2,36	88,27	9,85
C7	78500	1,75	2,69	2,21	92,05	7,39
C4	137000	3,08	8,09	4,64	-	-

Tableau 2 : Caractéristiques chimiques des fluides et des gaz produits à Cesano d'après Baldi et al. (1982). Les concentrations sont exprimées en mg/l pour la phase aqueuse et en pourcentage pour la phase gazeuse.

On constate la présence de deux types de fluides :

- ceux qui ont une salinité très élevée et qui ne contiennent pas d'H₂S ;

Production de lithium à partir de fluides géothermaux

- ceux qui ont une salinité élevée et dont la phase gazeuse contient de l'H₂S.

Les fluides produits par le puits C1 ont été plus étudiés (Tab. 3). Ils sont caractérisés par des contenus en lithium et en césium très élevés qui n'ont pu être expliqués par les modèles géothermiques proposés.

pH	FLUIDE INITIAL		FLUIDE STABILISE	
	8,5		7,9	
	(1)	(2)	(3)	(4)
TDS	230000	356000	390000	364000
Ca	43	106	70	200
Mg	12	17	12	20
Na	63570	78930	61000	60000
K	21370	48350	88000	80000
Li	350	380	250	220
Cs	80	-	63	30
Rb	400	450	490	400
NH ₄	12	87	14	30
HCO ₃	1900	5850	12300	2500
Cl	37010	42850	28000	27500
SO ₄	91010	163290	191000	186000
H ₃ BO ₃	13800	15160	8500	7500
SiO ₂	130	132	100	120
F	100	-	140	-

Tableau 3 : Composition chimique des fluides produits par le puits C1 à Cesano. (1) et (2) d'après Calamai et al. (1975); (1) eau filtrée ; (2) filtrat + dépôt solide ; les concentrations sont exprimées en ppm. (3) d'après Baldi et al. (1982) ; (4) d'après Corsi et Di Falco (1980) ; les concentrations sont exprimées en mg/l.

Avec les données disponibles, l'évaluation des réserves potentielles en lithium a pu être effectuée uniquement autour du puits C1. Le réservoir autour du puits C1 a été assimilé à un triangle dont la surface serait égale à 0,5 Km² et l'épaisseur à 1,5 Km. Selon les résultats obtenus au cours d'essais de production (Allegrini et al., 1982), la porosité efficace est certainement élevée ; une valeur de 5% apparaît correcte et néanmoins prudente.

Ainsi, les paramètres suivants ont été considérés :

Volume du réservoir : 0,7 Km³

Porosité efficace du réservoir : 5%

Volume de fluide extractible : 0,03 Km³

Teneur moyenne en lithium des fluides : 250 mg/l

La réserve potentielle de lithium autour du puits C1 est alors de 7500 tonnes.

4 - CAMPEI FLEGREI

La zone géothermique de Campi Flegrei est située à l'ouest de Naples A Mofete, 7 puits ont été forés, le plus profond atteint 2700 mètres. Quatre d'entre-eux sont productifs et deux ont servi à effectuer des injections au cours d'essais divers. Un puits est fermé.

Le modèle hydrologique généralement accepté (Carella et Guglielminetti, 1983) décrit 3 réservoirs.

Dans le reservoir le plus profond, les fluides sont hypersalés (TDS = 516 g/l) et contiennent énormément de lithium (Li= 480 ppm). Le réservoir intermédiaire contient des fluides de salinité égale à 38 g/l. Dans le réservoir superficiel, la salinité totale est égale à 39-76 g/l. Les compositions chimiques plus détaillées sont présentées dans le tableau 4 :

	Réservoir superficiel		Réservoir intermédiaire	Réservoir profond
	Puits n°1 550-896 m	Puits n°1 1273-1606 m	Puits n°2 1275-1989 m	Puits n°5 2310-2699 m
TDS	42960	65509	37880	515902
Na	14320	20860	10600	85160
K	1760	3880	2467	43380
Ca	792	2124	1005	53950
B	178	183	295	231
Li	36	46	28	480
SiO ₂	568	690	938	210
Cl	25304	37800	21169	313850
HCO ₃	116	77	85	traces
SO ₄	72	7	12	traces

Tableau 4 : Composition chimique de la phase liquide produite à Mofete. Les concentrations sont exprimées en ppm.

A San Vito, trois puits ont été forés, deux d'entre-eux ont produits des fluides. Les données chimiques relatives à deux échantillons de fluide prélevés à 25 minutes d'intervalle en juillet 1980, à partir du puits n°1 sont présentés dans le tableau 5.

L'application de la méthode des volumes pour évaluer les réserves potentielles de lithium à Mofete et San Vito pose des problèmes à

Production de lithium à partir de fluides géothermaux

cause du manque de données, notamment pour décrire la forme et les dimensions du ou des réservoirs ou pour quantifier la porosité efficace. De même, il y a peu de données chimiques pour San Vito.

	Echantillon 1	Echantillon 2
pH	3,2	4,38
Ca	3290	1980
Na	11750	6280
K	8000	4025
Mg	1120	540
Cl	37755	20024
Li	47	26
F	5	5
HCO ₃	-	24
SiO ₂	369	246

Tableau 5 : Composition chimique des fluides du puits San Vito 1, d'après Bruni et al. (1983). Les concentrations sont exprimées en mg/l.

Les puits qui ont traversé le réservoir superficiel sont distribués sur une zone de 0,5 Km² que l'on peut considérer comme la surface occupée par le réservoir sur une épaisseur fixée à 0,5 Km. La porosité efficace a été fixée arbitrairement à 5%. Ainsi, les paramètres considérés sont :

Volume de réservoir : 0,25 Km³
Porosité efficace du réservoir : 5%
Volume de fluide extractible : 0,01 Km³
Teneur en lithium des fluides : 25 mg/l

La réserve potentielle serait de 250 tonnes

L'évaluation pour le réservoir profond a été faite, en considérant arbitrairement un volume assez modeste de 0,04 Km³ :

Volume du réservoir : 0,04 Km³
Porosité efficace du réservoir : 5%
Volume de fluide extractible : 0,002 Km³
teneur en lithium du fluide : 480 ppm

La réserve potentielle du réservoir profond est alors évaluée à 1000 tonnes de lithium.

5 - CONCLUSION

La zone géothermique située au bord de la mer tyrrhénienne est constituée de réservoirs ayant des petits volumes ($0,04-4 \text{ Km}^3$) avec des porosités efficaces d'origine secondaire élevées (5-7%). La salinité des fluides est assez variable : de quelques grammes de sel par litre de fluide jusqu'à des valeurs beaucoup plus élevées (300-500 g/l). Les concentrations en lithium aussi varient d'un réservoir à l'autre. Certains fluides sont riches en métal (Li = 10-25 mg/l) et d'autres sont très riches (Li = 250-480 mg/l).

Une estimation prudente effectuée en utilisant la méthode des volumes a permis de calculer pour les réservoirs de Latera, Cesano et Mofete des réserves en lithium de l'ordre de 10000 tonnes.

4 EXTRACTION DU LITHIUM A PARTIR
DE FLUIDES GEOTHERMAUX :
ETUDE EXPERIMENTALE

H. PAUWELS, M. BRACH, C. FOUILLAC

1 - PRESENTATION

Au chapitre 1, nous avons répertorié des fluides du territoire des Communautés Européennes qui pourraient être valorisés par l'extraction du lithium. Nous avons pu classer ces fluides en fonction de leur composition chimique. Il s'est avéré que 4 types de fluides sont plus intéressants que les autres : ceux de South Crofty Mine en Angleterre, ceux du Trias d'Alsace du Nord, ceux du champ géothermique de Cesano en Italie et des fluides du Massif Central français.

Nous avons choisi d'étudier expérimentalement l'extraction du lithium de deux de ces fluides :

- les fluides du champ géothermique de Cesano
- les fluides du Trias d'Alsace du Nord puisqu'il s'agit d'une zone à fort potentiel géothermique, qui semble contenir des quantités importantes de lithium.

Nous avons étudié les diverses techniques d'extraction habituellement proposées pour extraire le lithium. Deux techniques semblent appropriées aux deux fluides en question :

- de l'extraction par solvant organique et notamment en adaptant le procédé de transport du lithium à travers une membrane aux fluides géothermaux ;
- l'entraînement du lithium lors de la précipitation d'aluminium.

C'est cette dernière technique que nous avons décidé de tester sur les fluides considérés. Aussi, nous présentons au cours de ce chapitre, les résultats obtenus lors d'essais d'extraction au laboratoire.

Cependant, quelle que soit la technique envisagée pour extraire le lithium, le taux d'extraction peut être suivi par l'analyse chimique du fluide. Nous avons alors envisagé d'utiliser une électrode spécifique du lithium. Nous commençons donc ce chapitre par une présentation des travaux effectués sur ce sujet.

2 - DOSAGE DU LITHIUM DANS LES SOLUTIONS : CONSTRUCTION D'UNE ELECTRODE

2.1 - SELECTION D'UNE ELECTRODE

Les méthodes classiques de dosage du lithium (absorption atomique, chromatographie ionique) nous ont paru un peu lourdes pour obtenir rapidement des résultats lors d'une étude expérimentale d'extraction du lithium à partir d'eau géothermale. Nous avons donc entrepris la fabrication d'une électrode spécifique du lithium. L'électrode nous a semblé être le moyen le plus approprié pour obtenir facilement des résultats en temps quasi-réel. Malheureusement, il n'existe pas d'électrode spécifique du lithium performante sur le marché, l'électrode commercialisée par Philips est trop sensible aux ions H^+ , Na^+ et NH_4^+ pour doser le lithium dans n'importe quelle solution. Par contre, la littérature est assez fertile ; depuis quelques années, on essaie de développer ces électrodes pour doser le lithium dans le sang humain (Aalmo et Krane, 1982 ; Kitazawa et al., 1984 ; Gadzekpo et al., 1986 ; Zhou et al., 1986 ; Sugihara et al., 1987 ; Kimura et al., 1987 ; Attiyat et al., 1987, 1988 ; Bertholf et al., 1988). Elles sont constituées de membranes en plastique et les recherches portent essentiellement sur la sélection :

- du composé ionophore spécifique du lithium (souvent une éther couronne)
- du solvant constituant la membrane.

Parmi, les différentes membranes proposées, Kimura et al. (1987) en proposent une que nous pensons être la plus performante. Le composé ionophore est une éther couronne (la 6,6 Dibenzyl-14 couronne-4 vendu par Fluka) et le solvant est le nitro-phényl-octyl-ether (NPOE). Sa composition globale (en poids) est :

6,6 Dibenzyl-14-couronne-4	1,0%
nNPOE	70,3%
Potassium tetrakis	0,7%
PVC	28,0%

Les produits (180mg) sont déposés dans le fond d'un flacon en verre de 28mm de diamètre, dissous dans le tétrahydrofuran, vigoureusement agités, et laissés évaporés une nuit entière. La membrane résultante, taillée aux proportions souhaitées (environ 7 mm de diamètre) est conditionnée durant une nuit dans une solution de LiCl avant d'être installée dans le corps d'une électrode Philips IS 561. LiCl 1M est utilisé comme solution interne.

2.2 - RESULTATS

a - Coefficients de sélectivité

Plusieurs paramètres font varier la valeur numérique du coefficient de sélectivité et parmi ceux-ci la concentration de l'ion interférant (Attiyat et Christian, 1988). Nous avons donc entrepris de redéterminer ces valeurs dans des milieux très minéralisés tels que les solutions géothermales répertoriées au chapitre 1.

Les coefficients de sélectivités du lithium par rapport au potassium, au sodium et au calcium ont été déterminés par la méthode des interférences fixes à partir de solutions riches en ces trois éléments.

Méthode des interférences fixes (fig. 1) : Les solutions étalon contiennent toutes la même concentration de l'ion dont on veut déterminer l'interférence. La portion linéaire de la courbe d'étalonnage est extrapolée jusqu'au potentiel dû à l'ion interférent (point A). Le coefficient de sélectivité est alors donné par :

$$k_{Li,M} = \frac{C_{Li}}{C_M}$$

où C_{Li} est la concentration en lithium lue au point A et C_M la concentration en ion interférent.

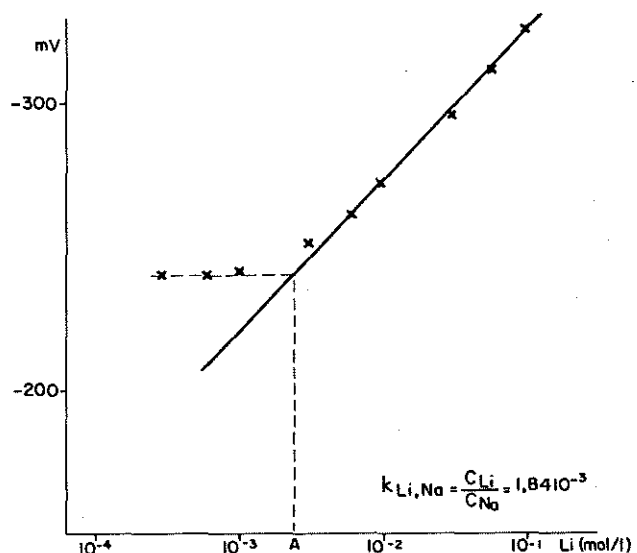


Figure 1 - Courbe d'étalonnage du lithium en présence de NaCl
Détermination du coefficient de sélectivité par
la méthode des interférences fixes

Nous avons trouvé :

- Dans une solution contenant du sodium ($\text{Na} = 1,3\text{M}$), la gamme d'étalonnage du lithium est linéaire à partir de $5 \cdot 10^{-3}$. La pente de l'électrode est égale à 25°C à 55 mV/décade . Le coefficient de sélectivité $k_{\text{Li,Na}} = 1,84 \cdot 10^{-3}$ (Fig. 1).

- Dans une solution contenant du potassium ($\text{K} = 0,1\text{M}$), la courbe d'étalonnage est linéaire à partir de $\text{Li} = 10^{-3} \text{ M}$. Le coefficient de sélectivité est $k_{\text{Li,K}} = 3,9 \cdot 10^{-3}$.

- Le coefficient de sélectivité par rapport au calcium déterminé dans une solution où $\text{Ca} = 1,25\text{M}$ est de $3,2 \cdot 10^{-5}$. La courbe d'étalonnage est linéaire dès $\text{Li} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Les coefficients de sélectivité par rapport au sodium et au potassium sont légèrement plus faibles que ceux indiqués par Kimura et al. (1987), par contre les résultats que nous avons obtenus indiquent une moins bonne sélectivité au lithium par rapport au calcium que dans les conditions de mesure des auteurs.

Cette électrode semble posséder des propriétés satisfaisantes, cependant il faut noter une très mauvaise stabilité, ainsi il est nécessaire d'effectuer un étalonnage très fréquent au cours des mesures.

b - Dosage du lithium

Si la mesure directe de la teneur en lithium est très fiable dans les solutions diluées, elle est beaucoup moins satisfaisante en milieu fortement minéralisé. Nous avons effectué des mesures dans des solutions à concentration fixe en ions interférents mais à force ionique variable (tableau 1). La force ionique a été augmentée en ajoutant à la solution du chlorure d'aluminium. Les espèces chimiques composant ces solutions sont : Na (32g/l), K (4g/l), Ca (4,6g/l), Mg , Li , SO_4 , HCO_3 , Cl , $\text{Al}(\text{OH})_4$, SiO_2 , F et NH_4 . Seuls les ions interférents ont été ajoutés aux solutions étalons, leur force ionique est égale à 1,33M ($\text{Na} = 30\text{g/l}$, $\text{K} = 4\text{g/l}$), compte tenu de la faible teneur relative en calcium des solutions à doser, Ca n'a pas été incorporé aux étalons. Les résultats obtenus sont comparés à ceux d'une mesure à l'ICP et sont présentés dans le tableau suivant :

Force ionique approximative	Concentration électrode 10^{-2} mol/l	Concentration ICP 10^{-2} mol/l	Erreur %
1,89	3,5	3,2	9,4
2	3	2,74	9,5
2	2,4	2,02	18,8
2,03	2,7	2,38	13,4
2,03	1,4	1,01	38,6
2,08	2,7	2,09	29
2,3	1,35	0,79	71

Tableau 1 - Résultats à l'électrode (mesure directe) comparés aux résultats ICP

Les valeurs obtenues par l'électrode sont toujours supérieures à celles données par ICP. On peut constater que l'erreur (différence entre la valeur électrode et la valeur ICP) augmente avec la force ionique des solutions à doser et lorsque la teneur en lithium diminue. Pour nous affranchir des problèmes liés à la force ionique des solutions, nous avons utilisé la technique des ajouts dosés.

Force ionique approximative	Concentration électrode 10^{-2} mol/l	Concentration ICP 10^{-2} mol/l	Erreur %
1,89	3,16	3,17	0,3
2	3,24	3,17	2,2
2	2,54	2,47	2,8
2,50	2,8	3,17	11,6

Tableau 2 - Résultats à l'électrode (ajouts dosés) comparés aux résultats ICP

Les résultats obtenus en utilisant la technique des agents dosés sont nettement meilleurs qu'en procédant par une lecture directe. Cette technique semble accepter une différence de force ionique importante entre la solution à doser et les solutions étalons. Ainsi, en préparant des solutions étalons à force ionique égale à 1,33 il est possible de doser le lithium dans une solution où $I = 2$ avec une différence de résultat inférieure à 3% par rapport à l'ICP. Ce résultat est important car, il n'est pas toujours possible de travailler dans des conditions de force ionique invariable.

Cependant, lorsque la force ionique des solutions à doser continue de croître, l'écart de valeurs obtenues entre l'ICP et l'électrode s'accroît. Il reste toutefois acceptable (environ 12%), jusqu'à une force ionique de l'échantillon doublée.

2.3 - CONCLUSION

Il semble donc que le dosage du lithium par électrode spécifique soit tout à fait prometteur. Elle peut être très utile pour doser le lithium dans des eaux géothermales qui ne sont pas trop minéralisées.

Dans le cadre de l'extraction du lithium par transport sélectif, à travers une membrane, l'usage de l'électrode peut être très approprié pour suivre en continu la concentration en lithium de la solution réceptrice puisque la minéralisation totale de cette solution doit rester faible.

Mais il est nécessaire d'utiliser une technique d'ajouts dosés lorsque la force ionique des solutions à doser devient trop élevée ou

Production de lithium à partir de fluides géothermaux

lorsqu'elle s'éloigne trop de celle des solutions étalons. C'est une technique rapide mais qui perd un de ces avantages lorsque l'on doit effectuer des ajouts dosés : il n'est plus possible de procéder à une analyse continue d'échantillons dont la composition chimique varie au cours du temps.

L'extraction du lithium par adsorption lors de la précipitation d'aluminium à partir des fluides italiens et alsaciens impose des forces ioniques élevées. Ainsi l'usage de l'électrode spécifique apporte peu d'avantages par rapport aux autres techniques d'analyses.

3 - EXTRACTION DU LITHIUM PAR PRECIPITATION D'ALUMINIUM

3.1 - METHODOLOGIE

a - Solutions

Les essais d'extraction ont été effectués à partir de deux des solutions les plus riches en lithium. Les fluides triasiques du forage de Cronembourg (Alsace) et ceux de Cesano (Italie). Les fluides utilisés sont synthétisés selon les compositions chimiques présentées dans le tableau 3.

	Cesano	Cronembourg
Na	63570	32200
K	21370	3978
Ca	43	4600
Mg	12	145
Li	350	220
NH ₄	12	-
Fe	0,7	5,2
HCO ₃	1900	305
SO ₄	91010	508
B	13800	-
Cl	37010	61415
F	100	4,6
SiO ₂	130	235

Tableau 3 - Composition chimique du fluide de Cesano (d'après Calamai et al., 1975) et du fluide de Cronembourg. Les concentrations sont exprimées en mg/l

Les produits utilisés pour préparer les solutions sont NaCl, KCl, LiCl, CaCl₂, Na₂SO₄, Na₂B₄O₇.10H₂O, NaHCO₃, NaOH, MgSO₄.7H₂O, MgCl₂.6H₂O, RbCl, NH₄Cl, HF, FeCl₃.6H₂O. La silice provient d'une solution de Na₂SiO₃ + n NaOH ("dilut.it" de chez Baker) dont le

sodium a été ôté par échange avec une résine échangeuse d'ions H^+ (Dowex).

b - Dispositif expérimental

Les expériences sont menées dans des flacons en verre fermés et déposés dans un bain-marie lorsque la température d'expérience était supérieure à la température ambiante. Les solutions étaient continuellement agitées au cours des expériences.

c - Protocole expérimental

Les essais sont menés à trois températures différentes (20, 50 et 80°C).

Les essais sont effectués à différents pH afin d'évaluer l'influence des conditions acido-basiques sur le taux d'extraction. Cependant, dans le cadre de l'exploitation géothermique, il n'est pas question de changer de façon importante les caractéristiques physico-chimiques du fluide s'il doit être réinjecté, aussi nous ne nous sommes pas intéressés aux conditions très basiques ou très acides.

Le volume initial du fluide utilisé pour les essais est de 150 ml. La quantité d' $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ajouté à la solution varie selon l'expérience entre 1,6 g et 12 g.

Le pH est ajusté par ajout de KOH ou de NH_3 à la température d'expérience. Le temps d'expérience est compté à partir de l'ajustement du pH.

Les essais les plus longs ont duré une journée entière, cependant dans l'ensemble, la durée des expériences est de 6h30.

En fin d'expérience, certains des fluides sont filtrés à travers des filtres de $0,45\mu$ et les solides sont conservés pour être étudiés.

Au cours des expériences, des échantillons sont prélevés et filtrés au travers d'une membrane de $0,45\mu$ pour le dosage du lithium et dans la majorité des cas le dosage de l'aluminium.

Certains échantillons solides sont soumis à un lessivage par de l'eau distillée. La fraction solide a été analysée avant le lessivage. Une analyse, soit de la fraction solide, soit du fluide d'interaction est effectuée après le lessivage.

d - Techniques analytiques

Le pH des solutions est mesuré au moment de chaque prélèvement par une électrode combinée Ingold. Le pHmètre est auparavant calibré à la température d'expérience avec deux tampons 4,01 et 6,89.

Pour les expériences à 20°C, le lithium est dosé par l'électrode spécifique. A température plus élevée, nous avons utilisé l'ICP.

L'utilisation de l'électrode spécifique est quelque peu contraignante dans le cadre de cette étude ; la technique des ajouts dosés nécessite des volumes d'échantillons assez importants, alors qu'il est possible de travailler avec des micro quantités en ICP.

L'aluminium est dosé par ICP ou par ICP MS.

Les dosages ICP ou ICP MS sont effectués au département analyse du BRGM.

Les échantillons solides sont étudiés par diffraction des rayons X et soumis à une analyse chimique complète après dissolution.

3.2 - RESULTATS

a - Phases aqueuses

Les résultats analytiques des fluides de Cesano et Cronenbourg sont présentés en annexe 3 et graphiquement sur les figures 2 à 15.

La concentration en lithium des solutions soumises aux essais est représentée dans les figures 3 à 12, nous avons aussi indiqué graphiquement pour chaque essai l'évolution du pH des solutions.

Elles représentent les résultats obtenus dans différentes conditions de température, de pH et de rapport Al/Li initial. Ce rapport Al/Li (exprimé en nombre de moles) représente le rapport des concentrations en solution avant que la précipitation soit initialisée.

b - Phases solides

Les analyses chimiques effectuées sur la phase solide sont présentées dans le tableau 4. Une analyse chimique complète des cations de deux échantillons indique que Al, Li, Ca, K et Na sont les seuls cations que l'on trouve dans la phase solide. Ces échantillons sont gorgés d'eau, ainsi les concentrations d'aluminium et de lithium indiquées sont très faibles mais ne reflètent pas la présence d'un autre élément.

Na et K sont présents en quantités importantes. Le sodium est contenu initialement à de fortes teneurs dans le fluide, la présence de potassium est induite par l'ajout de KOH à la solution.

Les échantillons préparés à partir du fluide de Cronenbourg sont plus riches en calcium que ceux de Cesano. Cette différence reflète la composition chimique des deux fluides.

Production de lithium à partir de fluides géothermaux

Echantillon	Al %	Li %	Ca %	K %	Na %
Cesano, 20°C					
16	7,62	0,04	0,056		
112	4,48	0,027	0,011		
124	4,5	0,042	0		
Cesano, 50°C					
512	1,57	0,11	0		
524	2,8	0,17	0		
612	1,43	0,14	0,36		
624	2,82	0,18	0,008		
Cesano, 80°C					
712	2,1	0,25	0		
724	3,3	0,22	0,006		
812	2,6	0,23	0		
824	4,5	0,26	0		
912	1,1	0,16	0,009		
924	2,7	0,2	0		
Cronenbourg, 50°C					
535	2,5	0,18	0,28	1,1	2,02
624	2,18	0,2	0,57	1,67	4,18
Cronenbourg, 80°C					
351	4,2	0,11	0	1,67	
435	3,9	0,16	1	1,43	
815	2,89	0,29	0,66	0,94	2,71

Tableau 4 - Composition chimique des précipités

L'examen par diffraction des rayons X de 12 échantillons solides provenant d'expériences à différentes températures indique une très forte proportion de phase(s) amorphe(s) ainsi que la présence de halite (NaCl), de sylvite (KCl), d'aphritrite ($K_3Na(SO_4)_2$), de carbonate de calcium et de salammoniac (NH_4Cl) si l'ajustement du pH a été effectué par ajout de NH_3 . Les éléments chimiques dosés dans la phase solide se retrouvent dans des phases cristallisées bien distinctes.

Ainsi dans tous les cas aucune phase alumineuse cristallisée n'a été observée.

Les échantillons 535 et 624 préparés à partir du fluide de Cronenbourg présentent un rapport Ca/Na identique à celui du fluide géothermal. Ainsi ces éléments ne seraient pas incorporés à la phase solide mais proviendraient de la phase aqueuse restée en contact du précipité.

De même, lors des essais, les solutions restent sous-saturées vis-à-vis des minéraux tels que la halite, la sylvite ou le salammoniac. Ces phases cristallisées seraient donc formées par

évaporation de l'eau retenue avec le précipité entre le moment du prélèvement et celui de l'étude.

Ainsi, il paraît nécessaire de bien séparer les fluides du précipité afin de ne pas être gêné par la présence d'autres éléments que Li et Al lors des phases ultérieures du procédé d'extraction du lithium.

Les résultats des essais de lessivage par de l'eau distillée de la phase solide recueillie en fin d'expérience sont présentés dans le tableau 5.

3.3 - ENTRAINEMENT DU LITHIUM

La concentration en lithium dans les solutions après l'initialisation de la précipitation en fonction du temps est présentée pour différents essais sur les figures 3 à 12.

Dans l'ensemble, la concentration en solution décroît plus ou moins rapidement pour atteindre une valeur stationnaire. Seule l'expérience à 20°C sur le fluide de Cronenbourg indique une remise en solution du lithium après 200 minutes. Dans les autres cas, il n'est pas possible de déceler une évolution de la phase solide qui modifierait l'entraînement du lithium. Cette remise en solution du lithium sans dissolution de l'aluminium suggère que le lithium est adsorbé sur la phase solide. De même les résultats des essais de lessivage de la phase solide (tableau 5) montrent que le solide est enrichi en aluminium par rapport au lithium après lessivage ou, inversement, que la phase aqueuse s'enrichit en lithium par rapport à l'aluminium lors du lessivage. Ces résultats confirment l'adsorption du lithium sur la phase solide.

Echantillon	Al/Li solide initial	Al/Li solide	Al/Li solution
T= 20°C			
124	15,9	21,3	
T= 80°C			
351	19,7	20,4	0,07
435	13,3		5,84
535	13,9		1,09
624	10,9		1,25

Tableau 5 - Essais sur le fluide de Cronenbourg
Résultats des essais de lessivage de la phase
solide (rapports pondéraux)

3.4 - PRECIPITATION DE L'ALUMINIUM

L'aluminium contenu dans les solutions n'a pas été dosé pour tous les essais. Nous disposons cependant d'un nombre important de données.

La solubilisation de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans la solution géothermale entraîne une acidification de la solution. La précipitation de l'aluminium est alors induite par l'ajout d'une base (KOH ou NH_3) à cette solution. Il se forme alors un gel non décantable qui trouble la solution.

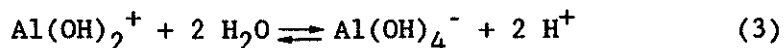
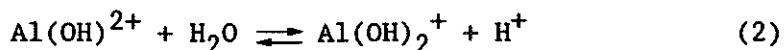
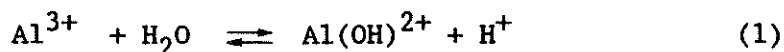
La cinétique de formation de ce gel semble très rapide. Au delà de 10 minutes, la teneur en aluminium ne varie plus. Dans quelques rares cas, on peut cependant constater une augmentation de la teneur en aluminium au cours du temps ; celle-ci est reliée à une diminution du pH qui reste inexplicquée.

La formation d'un tel gel lors de l'hydrolyse à 25°C de chlorure d'aluminium est un processus qui a largement été étudié (Axelos et al., 1985 ; Bottero et al., 1980, 1987 ; Rakotonarivo et al., 1985).

Les études chimiques et minéralogiques effectuées indiquent que le gel formé au cours de nos expériences répond aux observations suivantes: (1) la phase alumineuse est amorphe et (2) le lithium est adsorbé sur la phase solide, nous déduisons que le gel produit ici est identique à celui décrit ultérieurement dans la littérature.

Les principales espèces de l'aluminium que l'on peut trouver en solution sont d'une part des espèces monomères : Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et d'autre part des espèces polymères (Johansson, 1960 ; Baes et Mesmer, 1976 ; Bottero et al., 1977) : $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ et le polycation $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$, noté plus généralement Al_{13} .

La répartition des espèces monomères dépend du pH, selon les trois réactions suivantes :



Les données thermodynamiques des 4 ions concernés sont présentées dans le tableau 6.

Espèce	ΔG°_f (kJ/mole)	ΔH°_f (kJ/mole)
Al^{3+}	-489,44	-526,14
$Al(OH)^{2+}$	-698,23	-761,7
$Al(OH)_2^+$	-904,29	(-1014,83)
$Al(OH)_4^-$	-1311,18	-1492,22

Tableau 6 - Données thermodynamiques des ions de l'aluminium

Black (1967) considère que le polycation Al_{13} est l'espèce prédominante à l'équilibre avec un hydroxyde d'aluminium amorphe et relativement soluble. Bottero et al. (1988) observent principalement ce polycation en solution dans leurs expériences de neutralisation de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ avec de la soude et n'observent que lui lors d'essais entre pH 6,5 et 8,5.

Ce polymère est constitué d'un aluminium tétraédrique entouré de 12 aluminium octaédriques, il est assimilable à une sphère de 12,5 Å.

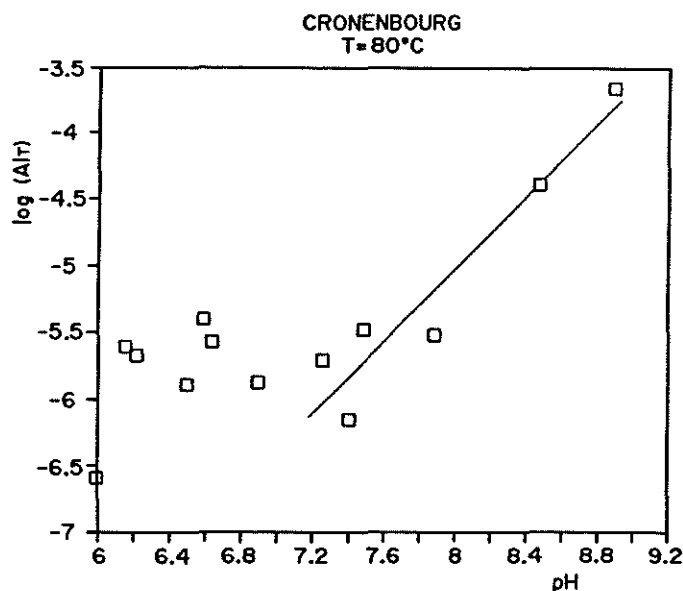
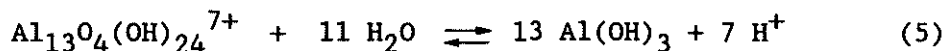


Figure 2 - Concentration en aluminium en fonction du pH à 80°C après 395 minutes

Pour les essais effectués à 80°C, sur le fluide de Cronenbourg, nous avons représenté le logarithme de la concentration en aluminium total en fonction du pH au bout du temps d'expérience le plus long (=395 minutes) (Fig. 2). Les solutions aqueuses ayant été filtrées à 0,45µ, la concentration en aluminium mesurée par ICP représente donc la concentration totale constituée des espèces monomères et polymères. Les échantillons auraient dû être ultrafiltrés pour doser uniquement les espèces monomères.

La précipitation d'un trihydroxyde d'aluminium à partir du polycation Al_{13} dépend de la teneur en aluminium de la solution, elle est basée sur la réaction suivante :



La constante de réaction s'écrit :

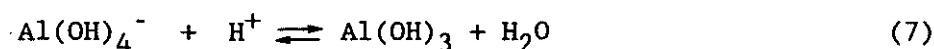
$$K = \frac{(Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+})}{(H^+)^7} \quad (6)$$

où les parenthèses représentent les activités des ions en solution.

A l'équilibre, le logarithme de l'activité des ions Al_{13} diminue lorsque le pH de la solution augmente.

Le $pK_a/2$ de la réaction (3) à $80^\circ C$ est égal à 4,33, aussi l'ion aluminate est l'espèce monomère prédominante de tous les essais effectués.

La précipitation de la même phase solide à partir de l'ion aluminate s'écrit :



La constante de la réaction s'écrit :

$$K = (Al(OH)_4^-) (H^+) \quad (8)$$

A partir de la figure 2, nous constatons que dans les régions les plus basiques (à partir de $pH=7,3$), la concentration en aluminium augmente avec le pH. Il semblerait donc que le polycation Al_{13} , au moins dans ces conditions, ne soit pas l'espèce prédominante en solution contrairement aux observations à pH plus acide et à $25^\circ C$.

Bien que le nombre de données soit trop restreint pour établir précisément la courbe de solubilité de l'aluminium, l'allure générale obtenue lors de ces expériences montre que la variation de la concentration en aluminium ne varie pas linéairement avec le pH. Or, en dessous de cette valeur de $pH=7,3$, la concentration en aluminium total devrait continuer de décroître lorsque le pH diminue si les espèces monomères sont les espèces prédominantes puisque l'ion aluminate est l'ion majoritaire jusqu'aux environs de $pH = 4,4$. Cette différence peut être due à la présence en solution d'une plus grande quantité de polycations Al_{13} .

Une autre explication peut être donnée à cette variation : il se pourrait qu'elle soit due à la nature de la phase solide qui précipite. En effet, la structure du gel semble dépendre du rapport $[Al_T]/[OH]$ (où $[Al_T]$ et $[OH]$ sont respectivement le nombre total de moles d'aluminium et d'ions hydroxyde incorporées à la solution) et du pH des fluides. Ainsi, il a été observé à $25^\circ C$ que pour $[Al_T]/[OH] = 2,5$, compte-tenu de la proportion d'ions aluminium en coordinance

tétraédrique, que le gel est formé uniquement par l'agrégation de polymères Al_{13} . Par contre, pour $[Al_T]/[OH] = 3$ tout l'aluminium est en coordinance octaédrique et le gel ne peut plus être décrit comme un agrégat de polymères Al_{13} (Axelos et al., 1985).

De même, Bottero et al. (1988) montrent que la proportion de polycations Al_{13} dans le gel diminue lorsque le pH augmente pour un même rapport $[Al_T]/[OH]$.

Il semble difficile de choisir entre les deux hypothèses proposées pour expliquer l'allure de la courbe de solubilité de l'aluminium avec le pH, mais l'hypothèse du changement de structure rappelle le décalage observé au même pH sur la courbe de solubilité de l'aluminium occasionné par le passage de la précipitation de la gibbsite à pH acide à la précipitation de bayerite ou de norstrandite à pH plus alcalin (Sanjuan et Michard, 1987).

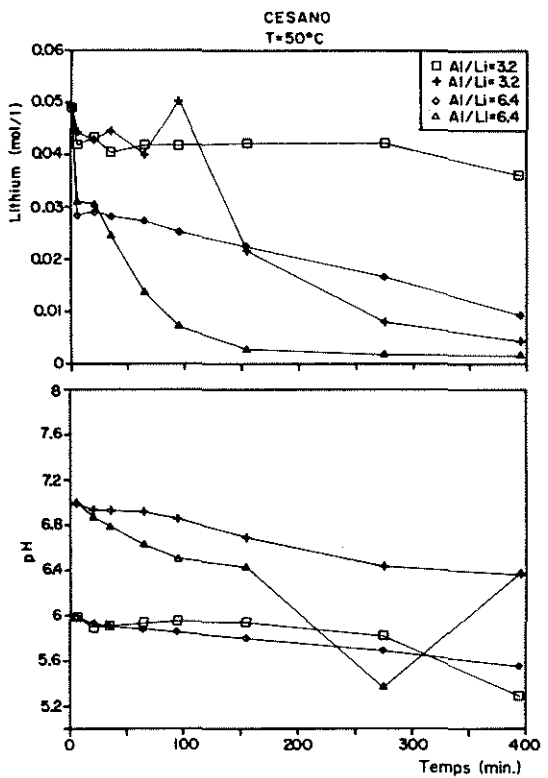
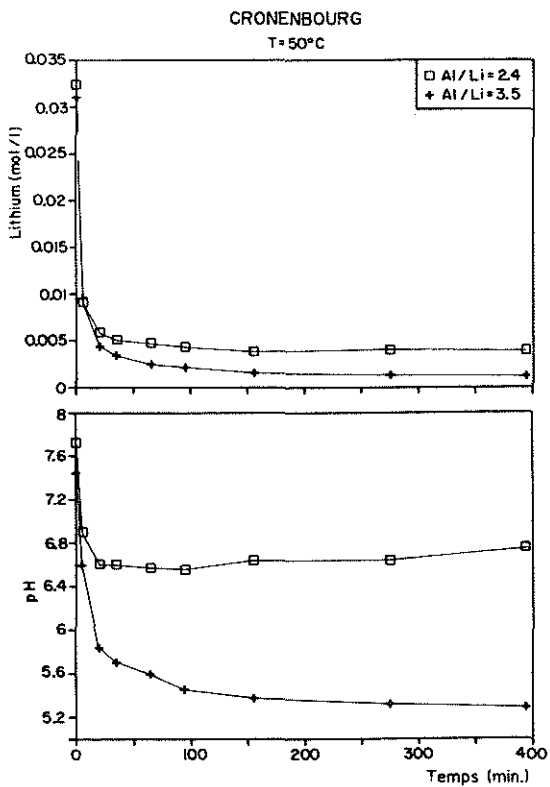
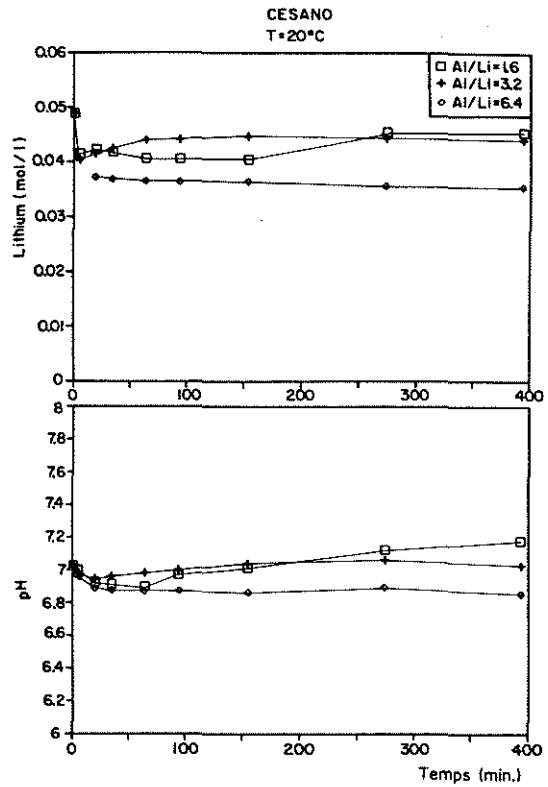
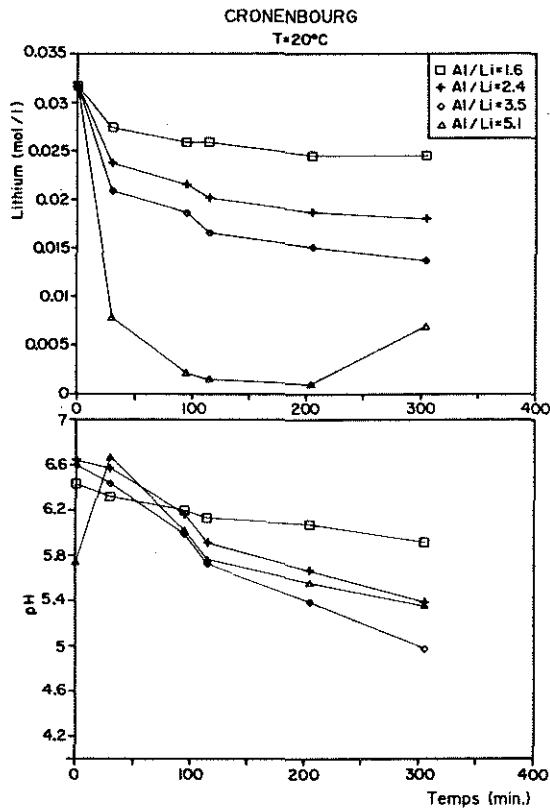
3.5 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

La température est un paramètre important ; les études précédentes (Yaganase et al., 1983 ; Rothbaum et Middendorf, 1987) ont déjà constaté son influence sur le taux d'extraction du lithium. Il faut donc déterminer la gamme optimale de température pour procéder à l'extraction du lithium.

Nous pouvons constater que dans l'ensemble le taux d'extraction augmente pour les deux fluides testés lorsque la température croît. A température ambiante, le lithium est très peu entraîné des fluides de Cesano (fig. 4). A 50°C, le taux d'extraction est plus important (fig. 6), mais la cinétique est encore lente. A 80°C, l'entraînement du lithium est plus conséquent et plus rapide (fig. 10-12). Pour les fluides de Cronenbourg, l'augmentation de température induit aussi une augmentation de l'entraînement du lithium, bien que son influence soit visible essentiellement en dessous de 50°C.

Ainsi le taux et la cinétique d'extraction augmentent avec la température ; il s'agit de deux résultats importants car ils sont contraires aux observations effectuées aux cours des études antérieures, qui indiquaient une baisse du taux d'extraction à température élevée. Dans le cadre de la valorisation de fluides géothermaux, il s'agit d'un atout puisque le fluide peut être traité sans qu'il soit nécessaire de le refroidir.

Production de lithium à partir de fluides géothermaux



Figures 3 - 4 - 5 - 6 - Concentration résiduelle de lithium et pH en fonction du temps

3.6 - INFLUENCE DU RAPPORT Al/Li

Plusieurs figures illustrent l'influence du rapport Al/Li initial sur le taux d'extraction du lithium (fig. 3, 4, 6, 7 et 10). Quels que soient la température et le fluide considérés, on constate que le lithium est d'autant mieux entraîné que le rapport Al/Li est élevé. Son influence sur la cinétique n'est pas observée à 80°C. Par contre, à plus faible température, il peut accélérer l'extraction (fig. 6).

La quantité d'aluminium précipité étant directement reliée à la concentration initiale en aluminium de la solution, le taux d'extraction ne peut qu'augmenter avec le rapport Al/Li, puisque l'on augmente le nombre de sites capables d'adsorber le lithium. Toutefois, il ne faut pas qu'une quantité importante d'aluminium dans la solution initiale engendre la précipitation d'une phase alumineuse aux propriétés différentes et qui adsorberait plus difficilement le lithium.

Il est toutefois très intéressant de noter que des taux d'extraction importants (autour de 50%) sont obtenus pour un rapport Al/Li de l'ordre de 1 (fig. 7 et 10). Ce résultat montre qu'il n'est pas nécessaire de consommer beaucoup d'aluminium pour extraire le lithium des fluides de Cesano et de Cronenbourg.

Des taux d'extraction supérieurs à 95% sont atteints à 80°C avec un rapport Al/Li égal à 2,76 dans le cas de Cesano et à 3,5 dans le cas de Cronenbourg. A Wairakei ou sur les eaux géothermales japonaises, les rapports Al/Li utilisés sont nettement plus importants (respectivement 66,5 et 7,72) et donnent des résultats d'extraction plus faible (Yoshinaga et al., 1982 ; Middendorf et Rothbaum, 1986).

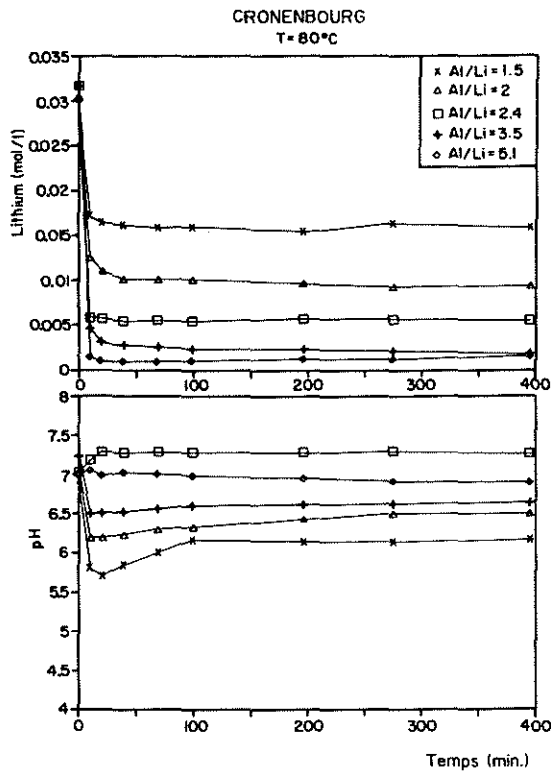
3.7 - INFLUENCE DU PH DE LA SOLUTION

L'influence du pH sur l'entraînement du lithium a été notée à plusieurs reprises ; dans l'ensemble, l'efficacité augmente avec le pH. Les essais que nous avons effectués montrent le même résultat quels que soient la température et l'un ou l'autre des deux fluides testés.

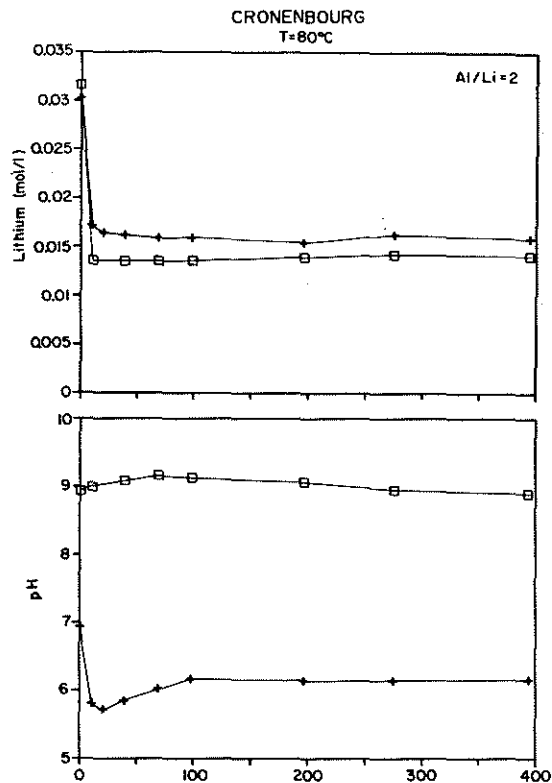
a - Cronenbourg

Lors des essais à 80°C, le pH des solutions varie entre 6 et 9. Il semble que le taux d'extraction augmente avec le pH (fig. 8 et 9) jusqu'à une certaine valeur du pH au delà de laquelle son influence est nulle. Par exemple, pour un rapport Al/Li = 2 (fig. 9), cette valeur se situe autour de pH = 7. Il semblerait toutefois que la valeur du rapport Al/Li soit beaucoup plus déterminante que le pH, dans la gamme de pH étudiée.

Production de lithium à partir de fluides géothermaux

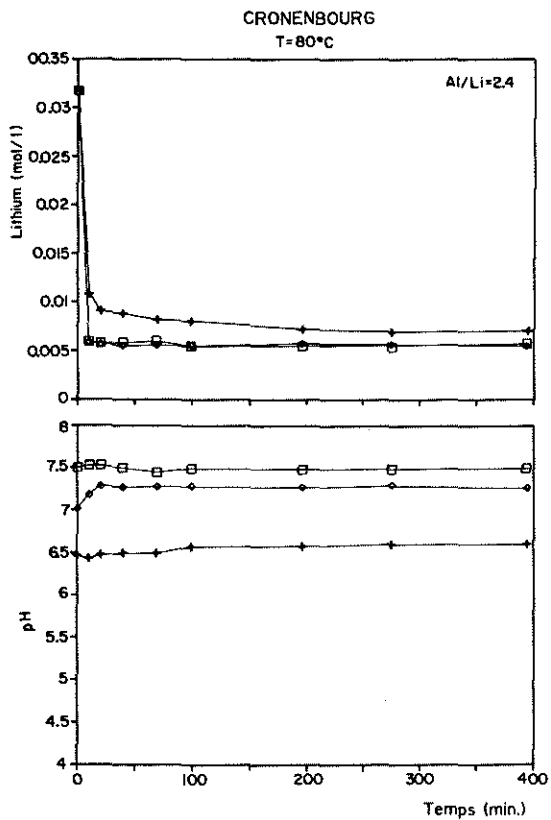


Influence du rapport Al/Li

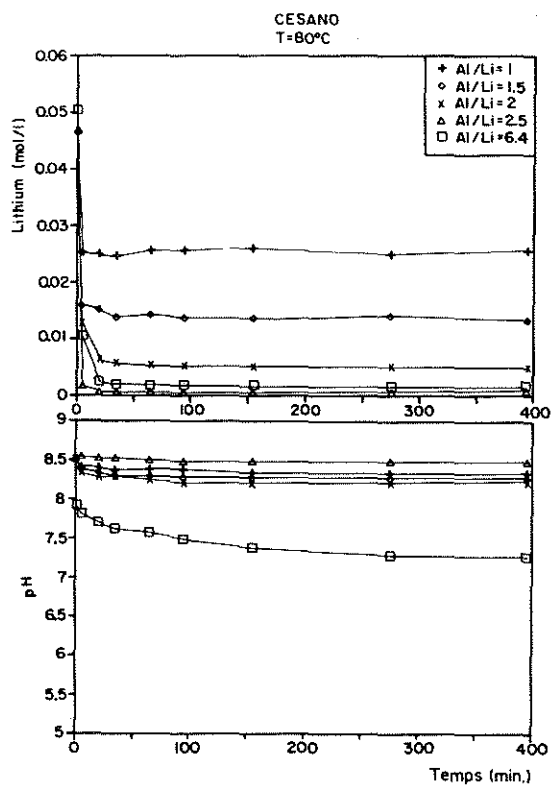


Influence du pH

Figures 7 et 8 - Concentration résiduelle de lithium et pH en fonction du temps



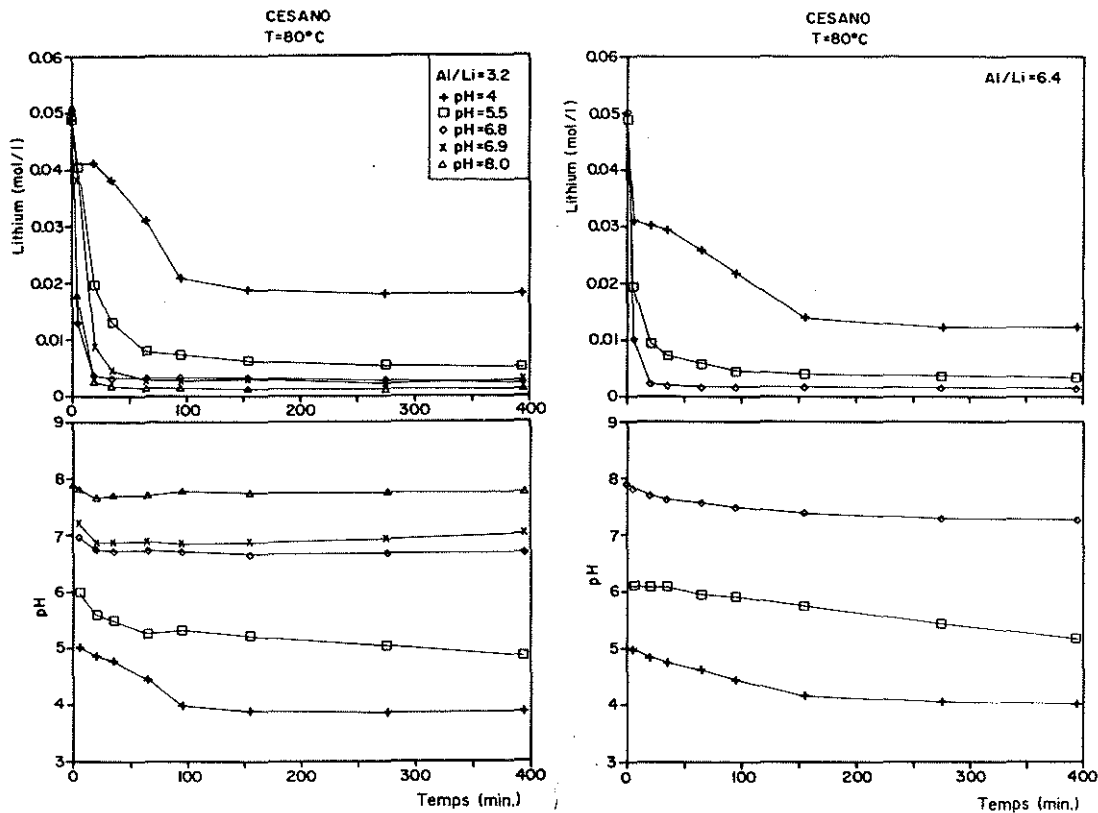
Influence du pH



Influence du rapport Al/Li

Figures 9 et 10 - Concentration résiduelle de lithium et pH en fonction du temps

Production de lithium à partir de fluides géothermaux



Figures 11 et 12 - Concentration résiduelle de lithium et pH en fonction du temps. Influence du pH

Lorsque le rapport Al/Li est égal à 3,5, la valeur du pH n'influence plus le taux d'extraction dans les essais que nous avons effectués. Il est probable que la valeur limite au delà de laquelle le pH ne fait plus varier le taux d'extraction soit plus faible lorsque le rapport Al/Li augmente.

b - Cesano

L'influence du pH semble plus importante pour ce type de fluide. A 50°C, l'effet du pH sur le taux d'extraction est important jusqu'à des valeurs élevées du rapport Al/Li (fig. 6). A 80°C, des essais à pH acide nous permettent de constater son influence sur la cinétique d'extraction. Ainsi, l'entraînement du lithium est plus important et plus rapide à pH élevé qu'à pH faible (fig. 11). Cette influence du pH sur la cinétique n'avait pu être observée à partir des essais sur le fluide de Cronenbourg. Dans ce cas, l'influence du pH, même si elle est très faible, continue à se faire sentir pour des rapports Al/Li élevés (fig. 10 et 11 qui représentent l'influence du pH pour des rapports Al/Li respectifs de 3,2 et 6,4).

Ainsi, l'influence du pH semble être en compétition avec celle du rapport Al/Li. Pour les fluides du Trias alsacien, la valeur du rapport Al/Li, est de loin, le paramètre le plus important, et l'influence du pH se fait plus sentir lors de l'extraction à partir des fluides italiens.

Dans les deux cas des taux d'extraction importants sont atteints à des pH voisins du pH de la solution initiale ou plus près de la neutralité en utilisant des quantités d'aluminium raisonnables. Ainsi, sur le fluide italien, une extraction presque totale et très rapide du lithium est réalisée à pH = 8. Sur le fluide de Cronenbourg, les mêmes résultats sont atteints à pH = 6. Il s'agit d'un résultat très intéressant dans le cadre de la valorisation secondaire de fluides géothermaux, puisqu'il indique qu'il est possible de traiter le fluide sans en changer considérablement les propriétés physico-chimiques. C'est un atout pour la valorisation de ces fluides, car des études précédentes tendaient à montrer que des conditions plus basiques étaient souhaitables pour atteindre un rendement élevé (Rothbaum et Middendorf, 1986 ; Yoshinaga et al., 1986).

3.8 - POURCENTAGE D'EXTRACTION : COMPARAISON ENTRE CRONENBOURG ET CESANO

Des différences notables entre les fluides de Cronenbourg et de Cesano viennent d'être décrites au cours des paragraphes précédents notamment en ce qui concerne l'influence des rapports Al/Li, du pH ou la cinétique d'entraînement du lithium. Le point le plus important concerne le taux d'extraction du lithium.

Le pourcentage d'extraction du lithium en fin d'expérience a été calculé pour chaque essai. Les résultats obtenus pour les fluides de Cronenbourg et de Cesano à 20°C et à 80°C sont présentés sur les figures 13 et 14. A 20°C, on peut constater que l'extraction du lithium est meilleure sur le fluide alsacien que sur le fluide italien.

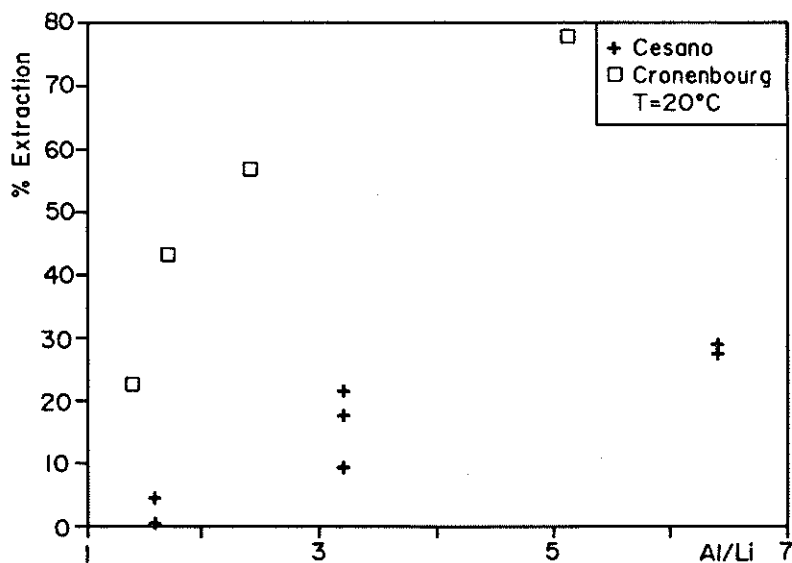


Figure 13 - Pourcentage d'extraction à 20°C du lithium contenu dans les fluides de Cronenbourg et de Cesano en fonction du rapport Al/Li

Ce résultat ne peut être expliqué par des différences de conditions opératoires puisque dans les deux cas les pH expérimentaux sont semblables, il paraît donc surprenant dans la mesure où le fluide italien n'est pas plus chargé en éléments dits "gênants" que le fluide alsacien (Ca, Mg, SiO₂, Na) : Le sodium influence plus la cinétique de réaction que le taux d'extraction, la présence de calcium dans le fluide alsacien devrait jouer en faveur du fluide italien.

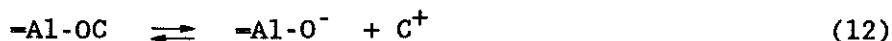
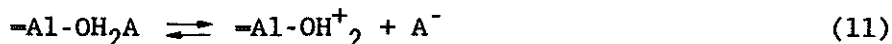
Il semble alors nécessaire d'examiner plus précisément le mécanisme d'adsorption du lithium ou de tout autre ion sur l'hydroxyde d'aluminium :

La surface du solide est constituée de sites amphotères =Al-OH qui peuvent s'hydrolyser selon les deux réactions :



dont les pKa à 25°C sont donnés par Rakotonarivo et al. (1988)

Les sites chargés =Al-OH₂⁺ et =Al-O⁻ peuvent agir avec les ions en solutions selon les deux réactions :



Où A et C sont respectivement un anion et un cation. Ces réactions deviennent importantes en dessous de pH = 6,37 ou au dessus de pH = 10,3. Cependant les essais d'extraction du lithium ont été effectués entre ces deux valeurs de pH. Dans ce cas, la surface du solide est constituée essentiellement de sites amphotères non hydrolysés. Les ions en solutions peuvent aussi réagir sur ces sites selon les deux équations suivantes :



Compte tenu de la gamme de pH d'étude, il apparaît donc, d'après les 2 dernières équations, que des anions peuvent aussi interférer sur l'extraction du lithium. On ne peut tenir compte uniquement de l'influence des cations.

Le fluide de Cesano contient 3 anions que ne contient pas -ou en quantité notablement plus faible- le fluide de Cronembourg. Il s'agit des sulphates, des fluorures et des borates. Cependant, au pH d'étude, le bore se trouve essentiellement sous forme B(OH)₃. Ainsi ce sont les sulphates ou les fluorures qui s'adsorbent sur l'hydroxyde d'aluminium.

La différence constatée sur le pourcentage d'extraction à 20°C entre les deux fluides n'est plus observée à 80°C (figure 14). Il faut alors imaginer que l'anion intervenant dans la réaction s'adsorbe plus facilement à 20°C qu'à 80°C dans les conditions expérimentales de cette étude.

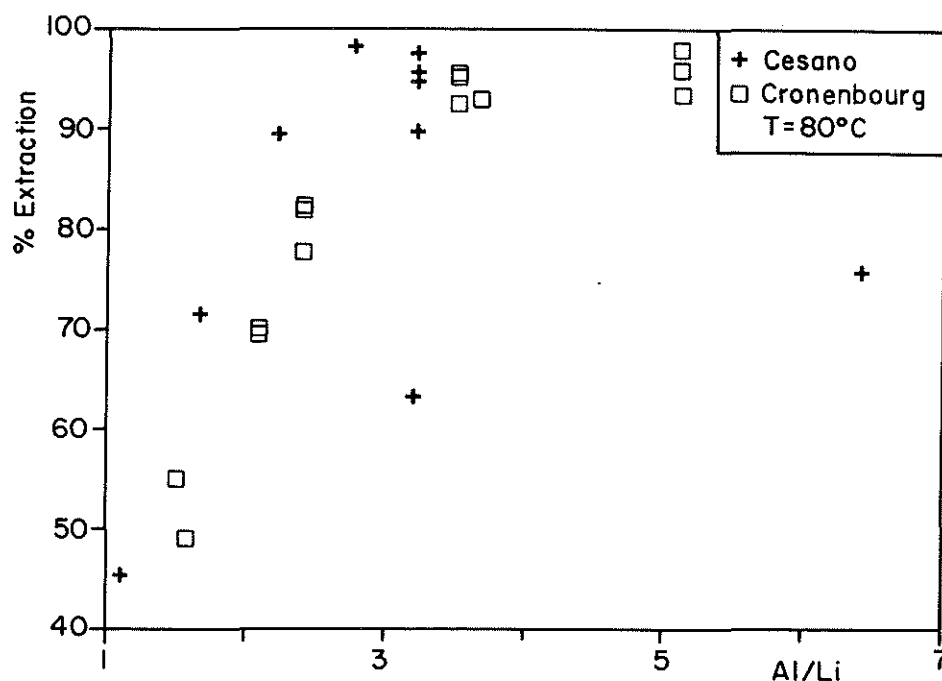


Figure 14 - Pourcentage d'extraction à 80°C du lithium contenu dans les fluides de Cronenbourg et de Cesano en fonction du rapport Al/Li

3.9 - QUANTITE DE LITHIUM ADSORBE

Au cours des essais réalisés, des taux d'extraction du lithium différents ont été obtenus, mais les conditions ont changé d'un essai à l'autre. Pour une étude plus détaillée, il nous a semblé intéressant de représenter la quantité de lithium adsorbée par gramme d'adsorbant.

Les quantités adsorbées Q_{ads} exprimées en moles de lithium par gramme d'aluminium introduit dans la solution sont exprimées par la relation suivante :

$$Q_{ads} = \frac{(C_i - C_e)}{m}$$

où m est la masse d'aluminium précipitée à partir de la solution (exprimée en g/l), C_i et C_e sont les concentrations initiales et finales en lithium des solutions (mol/l). Les valeurs de Q_{ads} calculées au cours des essais sont présentées avec les résultats analytiques en annexe 3.

A 80°C, ces valeurs de Q_{ads} calculées au temps $t=395$ minutes sont représentées pour les fluides alsaciens et italiens sur la figure 15.

La quantité de lithium adsorbé diminue lorsque le rapport Al/Li augmente. Pour les faibles rapports Al/Li, elle est plus élevée pour Cesano que pour Cronenbourg. Les données sont plus éparpillées pour les faibles rapports Al/Li, ceci signifie que l'influence du pH sur sa valeur diminue lorsque la quantité d'aluminium ajoutée initialement à la solution augmente.

Pour les faibles rapports Al/Li, la quantité adsorbée avoisine 0,0125 mol/g pour les fluides Alsaciens, et 0,015 mol/g pour les fluides italiens. Ces deux valeurs semblent stables sur une certaine gamme de rapports Al/Li initiaux, elles doivent indiquer la saturation du composé d'aluminium. La légère différence entre les deux fluides peut trouver 2 raisons :

- soit une différence de composition chimique ; adsorption d'un cation en concentration plus élevée dans le fluide alsacien que dans le fluide italien sur la phase alumineuse, mais le calcium a été trouvé dans une phase solide bien distincte et il n'y a pas de trace de magnésium dans la phase solide.

- soit une différence de pH entre les deux types d'essais, puisque les réactions d'adsorption sont régies par les équations (9) à (14) et dépendent du pH, or les essais sur Cesano ayant été effectués à pH plus basique, ils favorisent la formation à la surface du solide des sites $=Al-O^-$ plus favorables à l'entraînement du lithium. L'influence du pH sur la quantité de lithium adsorbée par gramme d'aluminium est d'ailleurs constatée pour les valeurs du rapport Al/Li plus grandes.

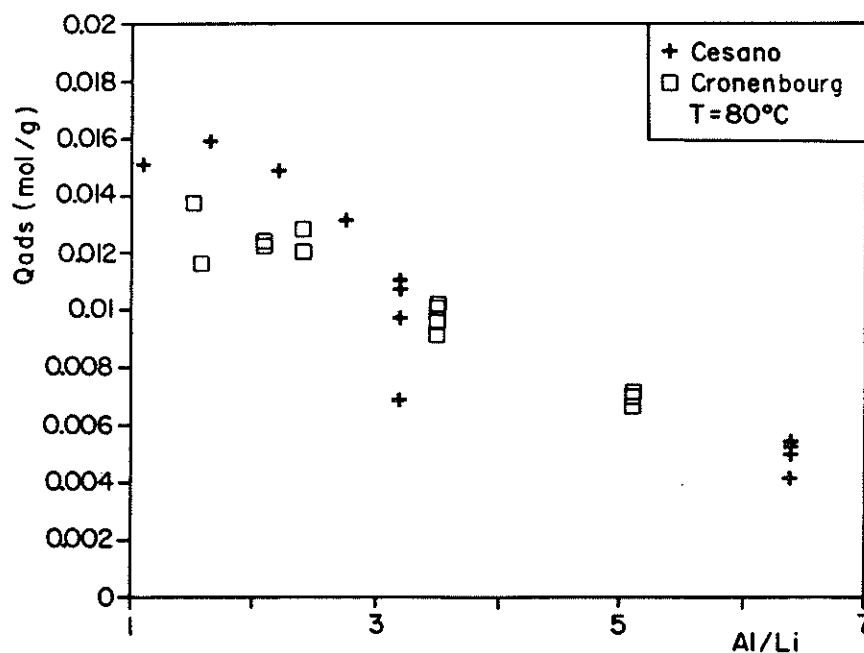


Figure 15 - Nombre de moles de lithium adsorbées par g d'aluminium précipité à 80°C en fonction du rapport Al/Li

Cette différence n'est sûrement pas reliée au changement de structure de l'hydroxyde d'aluminium constaté vers pH=7, puisque ce changement de structure doit être dû à une diminution du rapport $[OH]/[Al]$. Or, la quantité adsorbée et la surface spécifique de l'hydroxyde d'aluminium augmentent lorsque ce rapport diminue (Rakotonarivo et al., 1985). Ainsi, une augmentation du pH aurait pour effet de diminuer la quantité de lithium adsorbé.

3.10 - LES POINTS FORTS DES FLUIDES CONSIDERES

Il s'est avéré au cours des essais que les résultats obtenus sur les deux fluides du champ géothermique de Cesano et du Trias alsacien sont très encourageants et souvent meilleurs que ceux produits à partir d'autres fluides. Ces avantages concernent essentiellement la quantité d'aluminium à ajouter à la solution, le pH et la température.

Les raisons de ce comportement doivent s'expliquer par la chimie des fluides et la nature de la phase solide qui précipite.

- Les teneurs relativement faibles en silice dissoute dans les solutions qui empêchent la formation d'un alumino-silicate, entraînant plus difficilement le lithium que le font les hydroxydes amorphes doivent contribuer à ces bons résultats.

Pour le fluide alsacien, les teneurs en silice et en lithium respectivement faibles et élevées sont dues aux conditions géologiques particulières de cet endroit. Le fluide recueilli a atteint des températures très élevées et a donc dissous les éléments chimiques comme la silice et le lithium. Or, lors du refroidissement du fluide, la silice s'est rééquilibrée plus rapidement que le lithium (Pauwels et al., 1990). C'est pourquoi, ces fluides sont comparativement riches en lithium et pauvres en silice.

- Aucune phase cristallisée de l'aluminium n'a été détectée et le gel formé durant les expériences effectuées devrait évoluer vers une phase cristallisée telle que la gibbsite ou la bayérite qui n'adsorbe pas ou très mal le lithium. Toutefois, il semblerait que la transformation de la phase amorphe en une phase cristalline se réalise lorsque la concentration en chlorures du milieu aqueux est suffisamment faible (Fripiat et Pennequin, 1965). La présence à concentration élevée d'ions chlorures dans les deux solutions étudiées peut inhiber la cristallisation et ainsi favoriser l'extraction du lithium.

- Les essais effectués par Yoshinaga et al. (1982) et Yaganase et al. (1983) engendrent la précipitation d'un aluminate de lithium et d'hydroxyde d'aluminium qui adsorbe du lithium. Les propriétés de l'aluminate de lithium sont peut être moins favorables à l'extraction. Certains essais ont cependant été effectués en utilisant de l'aluminate de sodium comme produit initial. C'est peut être la raison de cette différence.

3.11 - RECOMMANDATION SUPPLEMENTAIRE

Ces expériences ont montré que la composition chimique des deux fluides en question est très favorable à une extraction du lithium par précipitation d'hydroxyde d'aluminium.

Les conditions de pH, de température et les concentrations en aluminium nécessaires sont très encourageantes, toutefois, ces essais ont été effectués sur des fluides synthétiques c'est à dire ne contenant aucune espèce en suspension. Or les polycations $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$ et les hydroxydes d'aluminium à poids moléculaires plus élevés s'adsorbent sur des particules comme les montmorillonites (Bottero et al., 1988). Ce phénomène peut influencer l'extraction du lithium. Dans certains cas, il sera peut être nécessaire de filtrer le fluide avant d'en extraire le lithium.

3.12 - CONSIDERATIONS GENERALES - PERSPECTIVES

Les essais d'extraction du lithium lors de la précipitation d'aluminium montrent des résultats significatifs. Toutefois, dans les gels le lithium est associé à trop d'éléments chimiques pour que ces essais soient considérés comme un process d'extraction du lithium. L'interprétation des résultats obtenus a permis d'éclairer les processus mis en jeu lors de l'entraînement du lithium et peuvent ainsi contribuer à la définition d'un nouveau procédé d'extraction. Certains points mis en évidence paraissent plus particulièrement intéressants :

- Le lithium est adsorbé sur le composé d'aluminium, cependant l'analyse chimique du solide a montré la présence de sodium, potassium ou de calcium. Bien que ce solide soit enrichi en lithium par rapport au fluide initial, la présence d'autres éléments chimiques nuit au procédé d'extraction. Toutefois, il semblerait que ces produits soient concentrés dans le fluide resté au contact du solide et ne soient pas incorporés à celui-ci. Puisque nous avons constaté une forte adsorption du lithium à température élevée, il est envisageable d'éliminer ce résidu de fluide géothermal en lavant à chaud le solide récupéré par une eau très peu chargée.

- Le fait que le lithium soit adsorbé sur l'hydroxyde d'aluminium permet d'envisager sa récupération par désorption plutôt que par dissolution de l'hydroxyde d'aluminium suivie de la séparation de l'aluminium et du lithium comme cela fût déjà proposé (Schultze, 1984). Nous avons constaté qu'à froid, le lithium est mieux entraîné lors d'extraction à partir du fluide de Cronembourg qu'à partir de celui de Cesano ; nous avons imputé cette différence à la présence d'anions dans le fluide de Cesano qui altérerait l'extraction, ces éléments pouvant être soit les sulfates, soit les fluorures. Il semblerait alors judicieux d'utiliser ces propriétés pour concentrer le lithium. Il serait alors récupéré en passant le solide dans une solution d'acide sulfurique ou d'acide fluorhydrique. La solubilité de

l'hydroxyde d'aluminium dépendant du pH, il est nécessaire d'ajuster celui-ci correctement pour ne pas perdre de grande quantité d'aluminium par solubilisation.

On pourrait alors envisager de réutiliser l'hydroxyde d'aluminium débarrassé du lithium en le réincorporant directement à la solution géothermale pour effectuer un nouveau cycle d'extraction. Ce procédé présenterait l'avantage, non seulement d'éviter la séparation lithium-aluminium mais entraînerait une plus faible consommation de base. Nous avons voulu tester ces nouvelles hypothèses et nous présentons le protocole expérimental ainsi que les résultats obtenus.

a - Protocole expérimental

Deux tests ont été effectués à partir du fluide de Cronenbourg, la procédure expérimentale suivie pour chacun d'eux est présentée sur la figure 16. Les différentes étapes sont résumées dans chacune des 5 cases, ainsi que l'appellation des échantillons solides ou liquides prélevés au cours de ces étapes. Le premier test utilise de l'acide sulfurique pour désorber le lithium et a duré le temps de deux cycles. Lors du second test, on a utilisé de l'acide fluorhydrique et trois cycles ont été effectués.

Les essais sont effectués sur plusieurs jours, cependant un cycle complet est effectué sur une même journée. La nuit, le solide est mis en contact du fluide de Cronenbourg afin de toujours le laisser dans un milieu riche en chlorures.

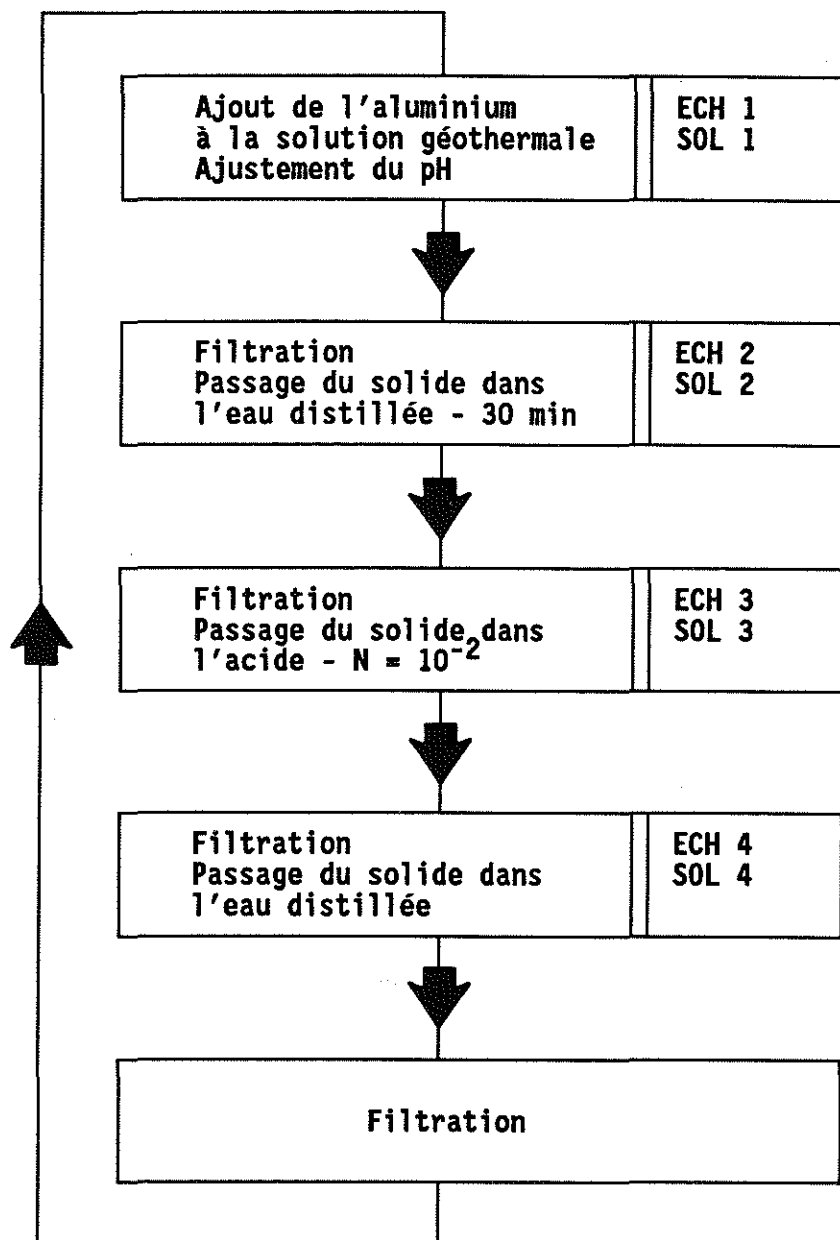


Figure 16 - Essai d'extraction du lithium.
Description des différentes étapes
ECH, SOL : numérotation des échantillons
liquides et solides

b - Résultats expérimentaux

Test à l'acide sulfurique

Les résultats d'analyse sont présentés dans le tableau 7 pour les fluides et dans le tableau 8 pour les solides associés.

Echantillon	pH	Li mg/l	Al µg/l	Na mg/l	K mg/l	Ca mg/l
Cycle 1						
ECH1	7,2	6,4	10	27630	21220	3530
ECH2 (10 min)	7,2	29,5	12	3775	3005	600
(30 min)	6,9	32,5	10	3650	3020	620
ECH3	4,5	20	135	450	315	100
ECH4	3,8	16,7	1450	20	112	5
Cycle 2						
ECH1	6,8	176	1600	30000	3665	3870
ECH2	7,2	22,3	70	915	107	135
ECH3	3,9	7,2	121000	25	7,3	11,7
ECH4	3,7	5,2	1200	4,5	-	1

Tableau 7 : Compositions chimiques des fluides résultants des essais d'extraction du lithium.
 "- " : non détecté

Echantillon	Al %	Li mg/kg	Na mg/kg	K mg/kg	Ca mg/kg
Cycle 1					
SOL1	3,1	1044	27192	119647	3328
SOL2	2,4	771	4057	-	609
SOL3	3,5	1622	1298	-	130
SOL4	3,0	739	-	-	106
Cycle 2					
SOL1	3,4	1411	21150	1528	3644
SOL2	4,1	1360	1700	-	499
SOL3	5,9	1527	-	-	248
SOL4	5,2	942	-	-	261

Tableau 8 : Compositions chimiques des solides prélevés au cours des essais d'extraction.
 "- " : non détecté

Ces résultats suscitent plusieurs remarques :

Les analyses effectuées sur la phase solide comme sur la phase aqueuse indiquent un très bon processus de lavage ; au cours de cette étape le solide s'enrichit en lithium par rapport aux autres éléments chimiques. Par exemple, le rapport Na/Li du fluide géothermal de Cronenbourg est égal à 146 (rapport pondéral). Après précipitation, le solide est enrichi en lithium, Na/Li est égal à 26 puis au cours du lavage à l'eau distillée le solide perd encore un peu de sodium et Na/Li est égal à 5,3 alors que le fluide évacué est fortement enrichi

Production de lithium à partir de fluides géothermaux

en sodium (Na/Li=128). L'absence de sodium dans certains échantillons solides montre qu'il doit être possible d'optimiser les conditions de lavage.

Le potassium incorporé à la solution est lui aussi très facilement totalement éliminé de la phase solide. Sa concentration dans le premier échantillon solide lors du second cycle est plus réduite, car parallèlement l'ajout de potasse est plus faible.

Les rapports Ca/Li diminuent aussi de façon très significative au cours du procédé.

Si l'étape de lavage s'avère être tout à fait concluante, la désorption du lithium est beaucoup plus difficilement observable. Ainsi, ECH3 est très riche en aluminium car le pH de la solution est relativement acide par contre on ne retrouve pas le lithium en solution. La phase solide est très faiblement appauvrie en lithium par rapport à l'aluminium après interaction avec l'acide sulfurique (tab.11).

Lors du second cycle, la solution reste riche en lithium qui semble très peu entraîné (176 mg/l dans ECH1 contre 210 mg/l analysés dans la solution géothermale synthétique). Cette adsorption réduite est normale compte tenu de la non désorption du lithium par l'acide au cours du cycle précédent, les sites d'adsorption étant déjà saturés par le lithium entraîné au cours du premier cycle de l'expérience.

Test à l'acide fluorhydrique

Les résultats d'analyse sont présentés dans les tableaux 9 et 10.

Echantillon	pH	Li mg/l	Al µg/l	Na mg/l	K mg/l	Ca mg/l
Cycle 1						
ECH1	6,5	8,0	200	29680	26450	3706
ECH2 (10 min)	6,2	30,5	140	4650	4297	630
(30 min)	6,1	43,2	120	4606	4248	656
ECH3	5,3	22,3	9000	622	600	103
ECH4	4,7	50,0	90	48	45	8,6
Cycle 2						
ECH1	7,3	182	460	32170	4012	4260
ECH2	7,9	21	970	1365	171	185
ECH3	6,4	6	8500	49	6,2	15,5
ECH4	6,9	7	350	-	-	6,3
Cycle 3						
ECH1	7,2	202	640	33070	4225	4403
ECH2	7,9	13	830	1150	137	163
ECH3	6,5	2	29000	30,5	1,8	12,5
ECH4	6,7	1,5	440	-	-	8,5

Tableau 9 : Compositions chimiques des fluides résultants des essais d'extraction du lithium.

"-" : non détecté

Echantillon	Al %	Li mg/kg	Na mg/kg	K mg/kg	Ca mg/kg
Cycle 1					
SOL1	2,5	906	26164	23150	3397
SOL2	2,4	770	4900	4317	770
SOL3	4,5	1084	882	176	176
SOL4	4,5	393	-	-	-
Cycle 2					
SOL1	3,7	837	28697	2870	4855
SOL2	3,9	577	1193	-	1110
SOL3	4,9	418	-	-	1004
SOL4	6,2	170	-	-	894
Cycle 3					
SOL1	4,9	475	26141	-	7786
SOL2	5,1	162	1274	-	3380
SOL3	5,4	98	-	-	3344
SOL4	8,2	-	-	-	4536

Tableau 10 : Compositions chimiques des solides prélevés au cours des essais d'extraction avec de l'acide fluorhydrique.
 "- " : non détecté

Ces expériences confirment le bon nettoyage du solide, qui est facilement débarrassé du sodium, du potassium et du calcium.

Les résultats d'analyse de la phase solide montrent une bonne désorption du lithium, au cours de chaque cycle, on voit le rapport Li/Al de la phase solide diminuer (Tab.11). La diminution se produit non seulement lors de l'interaction avec l'acide, mais aussi lors du second lavage. Cela pourrait être dû à la quantité importante de fluide qui reste au contact du solide lors de la filtration et qui nécessite plusieurs passages de solution pour être complètement évacué. Cette désorption vient après l'évacuation des autres alcalins ou alcalino-terreux, ce qui permet bien de séparer les différents éléments chimiques. Par contre, la désorption n'est pas flagrante lorsque l'on observe la phase aqueuse mais elle peut être cachée par la valeur des rapports solide/solution qui n'ont pas été bien maîtrisés au cours de ces expériences.

Lors du deuxième et du troisième cycle, on peut constater que l'adsorption à partir de la solution géothermale est très modérée : les concentrations en solution diminuent peu et ne sont que très légèrement inférieures à 210 mg/l, les rapports Li/Al du solide augmentent modérément après contact avec la solution géothermale et n'atteignent pas les valeurs initiales.

L'adsorption du lithium sur la phase solide est réduite lorsque l'on ajoute l'hydroxyde d'aluminium déjà précipité à la solution géothermale, il se peut cependant que des conditions opératoires différentes (temps, pH,...) donnent de meilleurs résultats.

Echantillon	Li/Al (1)	Li/Al (2)
Cycle 1		
SOL1	33,6	36,2
SOL2	32,1	32
SOL3	46,3	24
SOL4	24,6	8,7
Cycle 2		
SOL1	41,5	22,6
SOL2	33,1	14,8
SOL3	25,8	8,5
SOL4	18,1	2,7
Cycle 3		
SOL1		9,7
SOL2		3,2
SOL3		1,8
SOL4		-

Tableau 11 : Rapports Li/Al (mg/g) des solides au cours des différentes étapes des essais d'extraction.

(1): Expériences avec H_2SO_4 ,
 (2): Expériences avec HF .

Les deux expériences effectuées montrent que la phase solide peut, par un simple lavage, être nettoyée des éléments majeurs de la solution géothermale dont elle est riche après précipitation de l'hydroxyde d'aluminium. Le lithium peut ensuite être désorbé du solide par contact avec de l'acide fluorhydrique, les résultats sont nettement moins satisfaisants en utilisant de l'acide sulfurique. L'adsorption du lithium sur la phase solide lors de cycles ultérieurs reste un problème et doit être optimisée. Si elle n'est pas réalisable, il faut envisager un recyclage de l'aluminium, qui devrait être réalisé facilement puisque le produit obtenu est relativement propre.

3.13 - CONCLUSION

L'extraction du lithium à partir des fluides du champ géothermique de Cesano et des fluides du Trias alsacien a été étudié par entraînement lors de la précipitation d'aluminium.

L'aluminium a été incorporé aux solutions sous forme de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ et la précipitation a été induite par l'ajout d'une base.

Les essais effectués dans différentes conditions nous ont permis d'établir les points suivants :

Production de lithium à partir de fluides géothermaux

1) A 80°C et à pH supérieur à 7 alors que la solution est au contact d'un hydroxyde d'aluminium amorphe (gel colloïdal), l'espèce majoritaire en solution semble l'espèce monomère $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et non pas le polycation Al_{13} .

2) Le gel d'aluminium formé par ajout d'aluminium et d'une base à la solution initiale à 80°C a une structure différente selon le pH de la solution aqueuse.

3) Le lithium est absorbé sur l'hydroxyde d'aluminium lors de sa précipitation. Les conditions de température et de pH requises pour cet entraînement sont très favorables à la valorisation secondaire des deux fluides : le taux d'extraction est d'autant plus élevé que la température est importante, ce qui n'oblige pas à refroidir les fluides avant l'extraction. L'extraction à un pH voisin du pH initial du fluide se fait à plus de 95 %. Ce résultat favorise la réinjection des fluides après l'extraction.

Ces résultats sont dus au chimisme des fluides considérés et notamment aux relativement faibles teneurs en silice.

4) Le taux d'extraction peut être perturbé non seulement par la présence de certains cations mais aussi par celles d'anions qui peuvent aussi s'adsorber à la surface de l'hydroxyde d'aluminium.

5) Le gel formé est fortement hydraté, il est donc riche en éléments chimiques constitutifs de l'eau géothermale et des additifs qui peuvent y être ajoutés. Il peut être aisément débarrassé de ces éléments par simple lavage à l'eau distillée.

6) Des essais de désorption du lithium ont été réalisés en utilisant de l'acide sulfurique et de l'acide fluorhydrique. L'acide fluorhydrique donne de très bons résultats.

5

**EVOLUTION DES GELS D'HYDROXYDE D'ALUMINIUM
APRES ENTRAINEMENT DU LITHIUM :
COMPLEMENT A L'ETUDE EXPERIMENTALE**

**P. PLESCIA, C. COZZA,
B. PASSARIELLO ET A. MARABINI**

1 - DESCRIPTION DES ECHANTILLONS

Cette étude a été effectuée par l'Istituto per il trattamento dei minerali du CNR Roma sur des gels formés au cours des expériences d'extraction du lithium par précipitation d'aluminium présentées au chapitre 4. Les résultats complets sont consignés dans un rapport de l'Istituto (Marabini et al., 1991), ils sont discutés ici de façon à compléter ceux décrits précédemment.

Parmi les 9 échantillons étudiés, 4 résultent de la précipitation d'hydroxyde d'aluminium à 80°C à partir du fluide synthétique de Cesano (1012, 1112, 1024, 1124). Ils diffèrent par la quantité d'aluminium ajoutée et les conditions de pH. L'échantillon 524 a été précipité à 50°C. Quatre échantillons ont été préparés à partir du fluide de Cronenbourg, 3 l'ont été à 80°C (720, 820, 735) et le dernier à 50°C (620).

Des travaux ont été effectués sur les échantillons bruts ainsi que sur des échantillons ayant été chauffés et séchés.

Les études menées sur ces échantillons comportent :

- des analyses chimiques,
- des analyses par diffraction des rayons X,
- des analyses infra-rouge.

2 - ETUDE DES ECHANTILLONS BRUTS

2.1 - ANALYSES CHIMIQUES

Tous les échantillons ont été soumis à une analyse chimique. Une première analyse semi-quantitative a été réalisée par ICP. Une partie des résultats est présentée dans le tableau 1. 68 éléments ont été dosés, mais compte-tenu des concentrations très faibles de la majorité d'entre eux, ils n'ont pas tous été reportés.

Echantillon	Li	B	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Br	Sr	Rb	Ba
Cesano 50°C												
524	28	644		3,8	37	1086	933		0,5	0,1	,04	3,8
Cesano 80°C												
1124	2,3	156	5	0,3	8,8	302	192	0,9	,03	,04	0,2	0,7
1112	2,1	31	5,8	78	10	346	714	1	,05	4	0,5	4,2
1024	2,2	143	4,6	0,8	8,1	278	344	0,8	,02	,03	0,2	0,5
1012	2,6	153	4,9	1	8,7	297	368	0,9	,04	,03	0,2	0,6
Cronenbourg 50°C												
620	1	140	4,5	1,7	7,9	271	432	0,8	,06	,04	,02	0,6
Cronenbourg 80°C												
820	6,5	147	4,7	4,6	8,1	285	426	0,9	0,2	,04	,03	0,9
735	3,8	117	3,5	1	6,6	226	573	0,7	0,1	,03	,02	0,1
720	4,1	136	4,4	0,8	7,7	263	507	0,8	0,2	,04	,02	0,5

Tableau 1 - Analyse semi-quantitative par ICP des gels d'hydroxyde d'aluminium.
Les concentrations sont exprimées en ppm.

Compte-tenu de la proportion d'eau qui peut varier d'un échantillon à un autre, une comparaison ne peut être faite qu'en considérant les rapports d'élément.

Exception faite du lithium, de la silice et du bore, on ne note pas d'enrichissement particulier en certains éléments par rapport à la solution initiale.

Production de lithium à partir de fluides géothermaux

Les concentrations élevées en silice peuvent être attribuées aux conditions expérimentales. La silice peut en effet avoir précipité lors du refroidissement des échantillons de fluide avant leur filtration.

Les rapports B/Cl des échantillons de type Cesano sont identiques à celui du fluide initial. Par contre, les échantillons de type Cronenbourg sont très enrichis en bore. Dans les échantillons de gel, les rapports B/Cl sont voisins de 0,3, alors que l'analyse du fluide géothermal synthétisé donne un rapport de $3 \cdot 10^{-6}$. Un tel enrichissement n'est pas envisageable, compte-tenu des volumes respectifs de fluide utilisé et le gel récupéré. Ce résultat n'a pu être élucidé.

L'échantillon 112 est très enrichi en alcalino-terreux, les raisons de cet enrichissement ne peuvent pas être éclaircies à partir d'un seul échantillon.

La détermination quantitative par ICP-MS d'aluminium et de lithium de chacun des gels est présentée dans le tableau 2.

Echantillon	% Al	% Li
Cesano		
524	1,75	0,14
1012	1,27	0,051
1024	2,87	0,10
1112	0,94	0,10
1124	2,36	0,063
Cronenbourg		
620	3,60	0,14
720	1,59	0,09
735	2,91	0,15
820	8,93	0,21

Tableau 2 - Analyse quantitative par ICP-MS des gels d'hydroxyde d'aluminium.

Les pourcentages sont faibles compte-tenu de la proportion importante d'eau. On note une grosse différence entre les résultats semi-quantitatifs et les résultats quantitatifs. Dans le premier cas, les rapports Li/Al donnés varient entre 0,2 et 0,8 alors que dans le second cas, ils varient entre 0,02 et 0,1. Les résultats quantitatifs sont tout à fait comparables à ceux donnés au chapitre précédent, obtenus par le BRGM.

2.2 - MESURE DE LA PERTE EN EAU

Pour les mesures de perte en eau, les gels ont été chauffés à 120°C durant des périodes de 2, 4, 6, 8 et 24 heures. Les variations de poids ont été déterminées à chaque étape. Les résultats sont présentés sur la figure 1. Le contenu initial en eau est compris entre 65,6 et 81,6 %. Cependant, presque toute l'eau est perdue après les deux premières heures de chauffage.

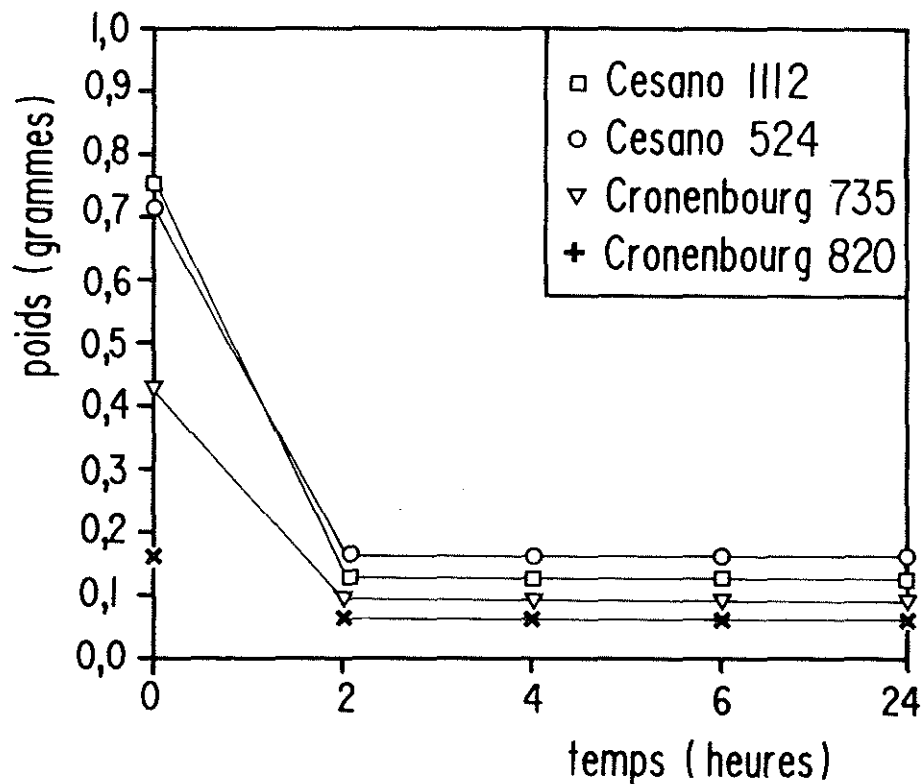


Figure 1 - Perte en eau des hydroxydes d'aluminium en fonction du temps lors du chauffage à 120°C

2.3 - DIFFRACTION DES RAYONS X

Les analyses ont été effectuées par un diffractomètre Siemens D-500. Les données du diffractomètre sont utilisées pour calculer de façon semi-quantitatives, les proportions de composés amorphes et de composés cristallisés. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.

Echantillon	Fraction amorphe	Fraction cristallisée
Cesano		
524	99,9	0,1
1124	100	0
1024	100	0
1112	100	0
1012	99,9	0,1
Cronenbourg		
620	95,1	4,9
820	95,5	4,5
735	98,2	1,8
720	98,4	1,6

Tableau 3 - Analyses semi-quantitatives des gels d'hydroxyde d'aluminium par diffraction des rayons X

La phase principale est une phase amorphe. La seule phase cristallisée trouvée dans ces échantillons est l'aluminate de sodium hydraté $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. C'est la même phase solide que celle qui avait été obtenue par Yaganase et al. (1983) durant leurs expériences. Elle se trouve ici en quantité très faible, et n'avait pas été observée lors des analyses effectuées au BRGM. Les analyses BRGM ont été réalisées très rapidement après le prélèvement des échantillons, alors que plusieurs mois se sont écoulés avant que l'Istituto per il trattamento dei minerali fassent ces analyses. Il se peut que les gels aient évolués entre temps et que l'aluminate de sodium ait eu le temps de précipiter. Les autres phases cristallines indentifiées par le BRGM, telles que la halite, la sylvite, l'aphritite, ... n'ont pas été détectées ici.

3 - ETUDE DES GELS APRES CHAUFFAGE

Les échantillons qui ont servi aux mesures de perte en eau ont été étudiés par diffraction des rayons X.

Tous les gels ont été chauffés à 120°C durant 12 heures et ont ensuite été analysés par diffraction des rayons X. Quatre phases cristallines ont alors été reconnues :

- $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$
- $\text{Na}_3\text{Li}_3\text{AlF}_{12}$
- KNaSO_4

La première phase a déjà été observée dans les gels bruts. Il semblerait qu'à 120°C, elle soit stable peu de temps. La seconde phase cristallisée apparaît après une heure de chauffage. Les deux dernières phases apparaissent après deux heures de chauffage. KNaSO_4 est en réalité présent sous plusieurs formes entre K_3NaSO_4 et $\text{KNa}_3(\text{SO}_4)_2$.

Les résultats semi-quantitatifs obtenus après 12 heures de chauffage sont présentés dans le tableau 4.

Echantillon	$\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ %	$\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$ %	$\text{Na}_3\text{Li}_3\text{AlF}_{12}$ %	KNaSO_4 %	fraction amorphe
Cesano					
524	1,6	9,6	0	21,3	67,5
1124	0,3	3,9	25	38,5	32,4
1024	0	3,5	8,9	19	68,6
1112	0	3,1	24,6	43,1	29,2
1012	0,8	1,5	0,4	25	72,4
Cronenbourg					
620	6,2	1,9	20,3	31,2	40,5
820	0	6,9	35	48,2	10,0
735	0	8,4	17,2	26,1	48,3
720	0	8,6	25,7	29,1	36,7

Tableau 4 - Analyse semi-quantitative par diffraction des rayons X d'hydroxydes d'aluminium après chauffage à 120°C.

Deux observations intéressantes doivent être retenues de ce tableau. D'une part, la cristallisation de $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$ lors du chauffage confirme la présence en quantité importante de bore dans les gels, notamment dans ceux de type Cronenbourg, bien que la solution géothermale soit pauvre en cet élément. D'autre part, la cristallisation de $\text{Na}_3\text{Li}_3\text{AlF}_{12}$ indique l'enrichissement des gels en ions fluorures par rapport à la solution de départ. Le fluor n'a pas été dosé par voie chimique, mais cette étude a permis de montrer un enrichissement dans les gels. L'adsorption du fluor à 25°C sur les gels avaient été supposée au vu des résultats présentés au chapitre précédent, il semblerait qu'elle continue à se réaliser à température plus élevée, même si elle ne gêne plus dans ce cas, l'adsorption du lithium.

Les échantillons ont été étudiés par spectrométrie infra-rouge. Les bandes dues à la présence de d'hydroxydes ou d'oxyhydroxydes d'aluminium (ou d'autres cations) (M-OH, OH-OH, M-O-OH) ont clairement été mises en évidence dans tous les échantillons.

Des observations microscopiques ont été réalisées, cependant elles n'ont pas donné d'informations importantes.

4 - CONCLUSION

Des échantillons de gel d'hydroxyde d'aluminium résultant d'expériences d'extraction de lithium ont été étudiés par diverses techniques d'analyses du solide. Cette étude permet de compléter les résultats présentés au chapitre précédent.

Malgré la filtration, les échantillons récoltés sont très chargés en eau puisqu'ils contiennent tous plus de 60% d'eau en poids. Le solide formé est constitué pour l'essentiel d'un ou de composés amorphes. Toutefois, la présence d'aluminate de lithium cristallisé a été constatée, alors que les analyses effectuées quelques mois auparavant, (juste quelques jours après les essais) avaient montré l'absence de toute phase lithifère cristallisée. L'aluminate de lithium avait précipité très rapidement lors des expériences de Yaganase et al. (1983). Il est probable que la cristallisation de cette phase ait mis beaucoup de temps à se réaliser compte-tenu des salinités élevées (et notamment des concentrations élevées en chlorures) des solutions géothermales étudiées.

Cette étude a aussi permis de mettre en évidence des interactions entre l'hydroxyde d'aluminium et le bore et le fluor contenus dans les solutions géothermales. Ces interactions avaient été supposées au chapitre précédent, mais elles ont pu être confirmées grâce à l'analyse par diffraction des rayons X après chauffage des échantillons.

6 TRAITEMENT DE FLUIDE GEOTHERMAL
EN VUE DE L'EXTRACTION DU LITHIUM :
LA MICROFILTRATION TANGENTIELLE

S. DETOC, P. FALGUERE, JC. FOUCHER

1 - EXTRACTION DU LITHIUM : TRAITEMENT DE FLUIDES

Plusieurs techniques d'extraction du lithium contenu dans des fluides géothermaux sont proposés dans la littérature et rappelés au chapitre 1 de ce travail. La microfiltration tangentielle (M.F.T.) est une technique très développée dans divers secteurs de l'industrie, prometteuse en traitement des eaux, et qui devrait être applicable aux fluides géothermaux par l'extraction du lithium couplée à d'autres procédés.

Lors de l'extraction du lithium par entraînement sur un hydroxyde d'aluminium (procédé largement étudié au chapitre précédent), la M.F.T. peut intervenir dans toutes les étapes où il faut séparer le produit solide de la phase aqueuse (après entraînement du lithium, après lavage,...). Il a été mentionné que la présence de suspensions dans le fluide géothermal pourrait gêner l'efficacité de l'extraction du lithium. Dans ce cas la M.F.T. serait utile pour filtrer le fluide avant l'extraction du lithium.

La circulation tangentielle de fluide est un procédé utilisé en osmose inverse, qui devra donc être développé si on peut réaliser un membrane spécifique du lithium.

Ce chapitre traite de l'adaptation de la M.F.T. aux conditions particulières de la géothermie (nature chimique et agressivité des fluides, débits de circulation, pression, température). Quelques essais ont été effectués à partir d'un pilote industriel "IMECA" sur les fluides du Dogger du Bassin de Paris.

2 - PROCÉDE DE MICROFILTRATION TANGENTIELLE

2.1 - PRINCIPE

La microfiltration tangentielle (MFT) est un procédé de séparation en phase généralement liquide sans changement d'état.

Elle permet de séparer des particules solides au sein d'un liquide, qui traverse une surface filtrante appelée membrane. L'écoulement est tangentiel par rapport à la membrane. Ainsi la formation d'un gâteau comme en filtration frontale, est évitée, le colmatage est réduit (figure 1).

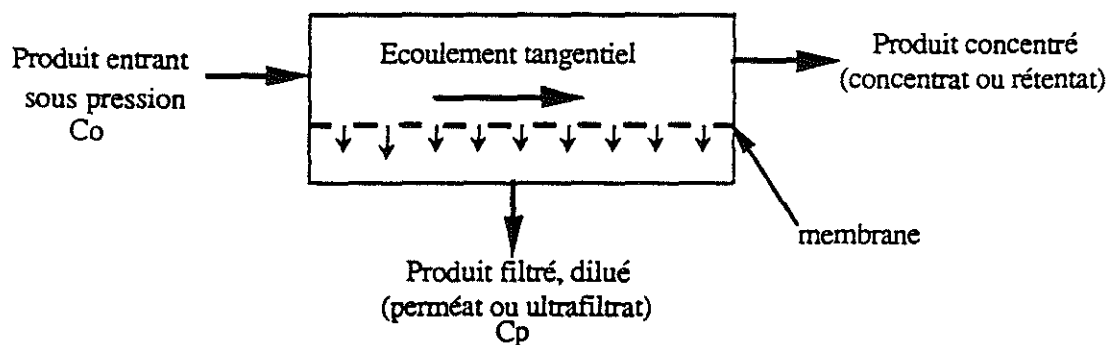


Figure 1 - Schéma de fonctionnement du procédé de MFT

La microfiltration tangentielle est très proche d'une autre technique membranaire : l'ultrafiltration (UF). Elle ne s'en distingue qu'artificiellement par la taille plus importante des constituants retenus, par la pression utilisée, plus faible, et un flux transmembranaire plus important.

En UF, les molécules solubles sont arrêtées et sont soumises au phénomène de diffusion, la pression osmotique peut jouer un rôle important.

En MFT, les molécules solubles traversent la membrane, le seul phénomène qui intervient est la convection.

Une différence essentielle entre l'ultrafiltration et la microfiltration tangentielle provient de la réversibilité du colmatage (Brun, 1988) : une inversion brève et périodique de la pression suffit à décolmater la membrane en microfiltration ; le flux initial est ainsi retrouvé. En ultrafiltration, un nettoyage chimique est souvent nécessaire (figure 2).

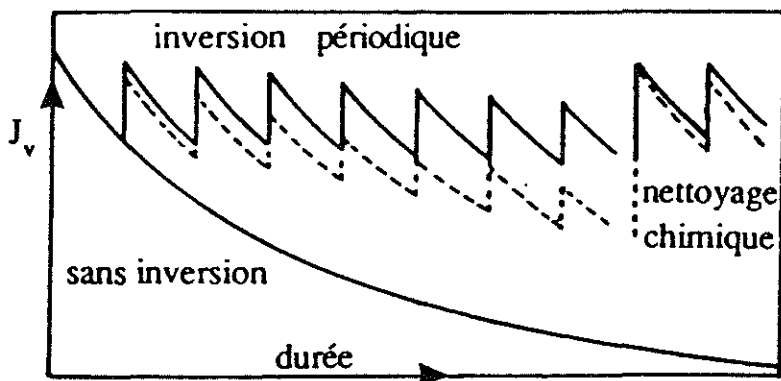


Figure 2 - Filtration avec inversion périodique très brève de la pression

—— microfiltration - - - - - ultrafiltration

L'utilisation de structures asymétriques élimine le problème du colmatage en profondeur : les particules qui parviennent à traverser la couche séparatrice (ou peau) se retrouvent dans une structure beaucoup plus large et sont éliminées dans le filtrat (figure 3).

On parvient ainsi à éviter le colmatage en profondeur du support et même de la couche active. La figure 4 illustre ce principe et montre qu'il n'est pas toujours bon d'augmenter le diamètre des pores. En effet, les particules à retenir peuvent être alors de taille voisine des pores de la membrane, et provoquer ainsi un colmatage accéléré.

2.2 - MECANISMES DE TRANSFERT

De nombreux paramètres influencent la filtration. Ils sont liés à la nature de la membrane, de la suspension, ainsi qu'aux conditions de filtration (Galaj et al., 1984).

Une membrane mince en céramique.

Un support céramique à porosité grossière.

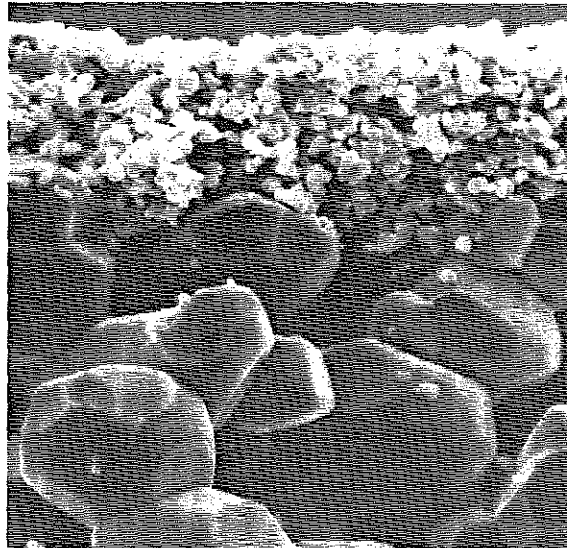


Figure 3 - Photographie au microscope électronique à balayage d'une coupe de membrane céramique de fabrication SCT

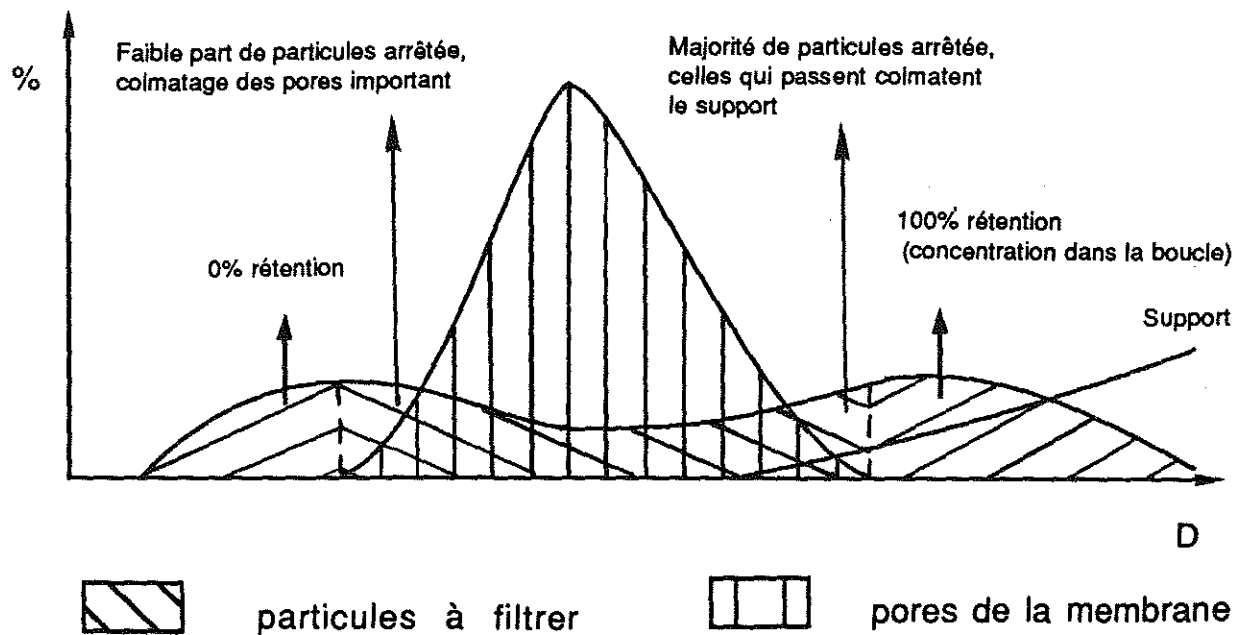


Figure 4 - Répartition du diamètre des particules à filtrer et des pores de la membrane filtrante

a - Equations de transfert de matière

La filtration d'un solvant pur au travers d'un milieu poreux homogène est décrite par l'équation de Darcy :

$$J = \beta \cdot \Delta P : \mu \cdot z \quad (1)$$

J = densité de flux de perméat ($m^3/h.m^2$)

β = perméabilité de la membrane (m^2)

ΔP = pression transmembranaire (Pa)

μ = viscosité dynamique du solvant (Pl ou Pa.s ou m/kg.s)

z = épaisseur de la membrane active (m)

Si on associe la membrane à un faisceau de capillaires de section $\Pi.r^2$ la section totale de passage est :

$$s = N \cdot \Pi \cdot r^2$$

avec : r = rayon des pores (m)

N = nombre de pores par unité de surface

On a en outre : $N = \epsilon / \Pi \cdot r^2 \cdot \tau$

ϵ = porosité de la membrane

τ = tortuosité (rapport de la longueur des pores à l'épaisseur de la membrane)

Par ailleurs, en régime laminaire, la perte de charge observée au travers de la membrane (pression transmembranaire) est de la forme :

$$\Delta P = 8 \cdot \mu \cdot z \cdot v / r^2 \quad \text{Loi de Poiseuille}$$

v = vitesse d'écoulement dans les capillaires (m/s)

Le flux de perméat s'écrit donc :

$$J = v \cdot s = (N \cdot \Pi \cdot r^4 / 8 \cdot \mu \cdot z) \cdot \Delta P$$

ou

$$J = (\epsilon \cdot r^2 / 8 \cdot \tau \cdot \mu \cdot z) \cdot \Delta P \quad (2)$$

Enfin, dans un milieu poreux réel, l'équation de Kozeny - Carman fait le lien entre la réaction de Darcy et celle de Poiseuille :

$$J = (\epsilon^3 / (1 - \epsilon)^2) \cdot (1 / h_k \cdot a_g^2) \cdot (\Delta P / \mu z) \quad (3)$$

a_g = aire spécifique des grains composant le média filtrant (m^{-1})

h_k = constante de Kozeny (4,5 pour des particules sphériques)

On peut donc exprimer la perméabilité de Darcy par la relation :

$$\beta = \epsilon^3 / (1 - \epsilon)^2 \cdot 1/36 \cdot h_k \cdot d_g^2 \quad (4)$$

d_g = diamètre moyen des grains ($d_g = 6/a_g$)

On peut synthétiser ces équations (1, 2 et 3) sous la forme :

$$J = 1/R_h \cdot \Delta P / \mu \quad (5)$$

avec : R_h = résistance hydraulique de la membrane (m^{-1})

b - Filtration d'un fluide réel

Les équations précédentes s'appliquant aux solvants purs, l'expérience montre que les proportionnalités exprimées dans ces lois d'écoulement ne sont pas toutes vérifiées (Soma, 1988).

Evolution du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire

L'action de la pression sur le flux de filtrat est assez complexe : linéaire au départ, elle s'en écarte à partir d'un certain seuil, le flux tend alors généralement vers une limite.

Ce flux limite est fonction de la vitesse tangentielle et de la nature des solutés (figure 5).

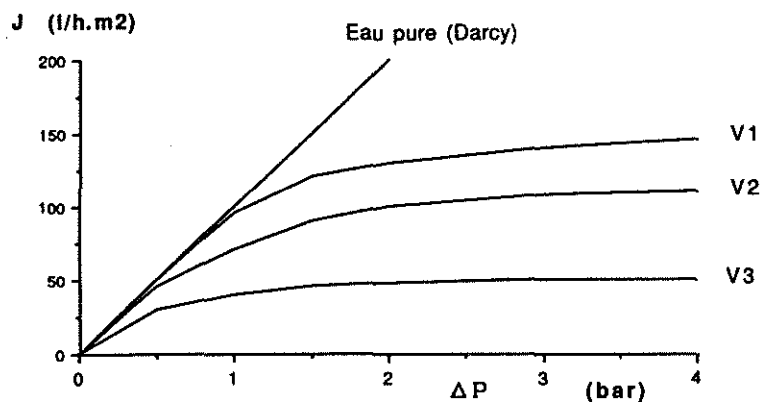


Figure 5 - Evolution de la densité de flux de perméat en fonction de la pression et de la vitesse tangentielle

Evolution du flux du perméat en fonction du diamètre des pores

Bien que l'équation (2) montre une variation de flux de perméat proportionnelle au carré du diamètre des pores, en réalité, il en va

tout autrement. On observe, en général, une élévation du débit avec le diamètre des pores, mais sans retrouver la proportionnalité indiquée (Soma, 1998).

Evolution du flux de perméat en fonction de la viscosité de la solution

D'après l'équation (5), on peut voir qu'une diminution de la viscosité μ , augmente la densité de flux de perméat. Une élévation de température peut donc améliorer les débits de filtrat (Laurent, 1987).

Evolution du flux de perméat au cours du temps

Le temps est un paramètre qui n'est pas pris en compte par les équations théoriques (1), (2). Cependant, au cours de l'ultra ou de la microfiltration, d'une solution quelconque la densité de flux de perméat diminue au cours du temps.

c - Influence de la polarisation de concentration et du colmatage

Les constats expérimentaux de la baisse de débit au cours du temps et de l'existence d'un flux limite indépendant de la pression appliquée se traduisent par une accumulation de matières à la surface et à l'intérieur de la membrane, soit par formation d'une couche de polarisation, soit par colmatage de la couche active.

La polarisation de concentration correspond à une accumulation des macromolécules et des particules colloïdales à la surface de la membrane. Cette couche surconcentrée provoque une résistance additionnelle au transfert de matière. Dans le cas des solutions concentrées, elle joue un rôle important, pouvant même constituer une deuxième membrane dont la perméabilité modifie le fonctionnement de la membrane proprement dite (Foucras et al., 1975). Les conséquences de la couche de polarisation outre la limitation du flux du solvant à partir d'une certaine pression est la diminution de la rétention des solutés (Brun, 1988). Ce phénomène est surtout important en UF.

Le colmatage de la membrane, d'après Aptel et Abidine (1985), regroupe le blocage des pores, l'adsorption et la gélification des solutés à la surface de la membrane et le dépôt des solutés à la surface de la membrane. Il s'agit d'une autre résistance au transfert de matière R_c :

$$J = 1/(R_h + R_g + R_c) \cdot \Delta P \quad (6)$$

Alors que la polarisation de concentration peut être facilement éliminée par une simple réduction de pression ou par un lavage à contre-courant avec du perméat, le colmatage de la membrane nécessite souvent un lavage chimique pour retrouver des débits proches des débits initiaux.

2.3 - DOMAINES D'APPLICATION

Une grande variété d'applications industrielles est rendue possible du fait de :

- l'absence de dénaturation des produits par changement de phase ou élévation de température ;
- l'abolition quasi-totale des produits chimiques dans le process (produits de lavage uniquement) ;
- la faible énergie requise (Aulas et al., 1983).

En France, l'agro-alimentaire représente avec le recyclage des bains de traitement de surface l'essentiel des applications (figure 6).

Il convient aussi de citer l'industrie textile (traitement des eaux de lavage de la laine - Aulas et al., 1983), la tannerie, la papeterie, la récupération des corps huileux dans l'industrie automobile (Falletti et al., 1988).

D'autres secteurs tels que la stérilisation pourraient connaître des développements importants.

Son utilisation pour la récupération de cations métalliques a été proposée à plusieurs reprises (Salleron et al., 1987 ; Renault et al., 1982).

Surface totale : 15 000 m² 250 installations environ

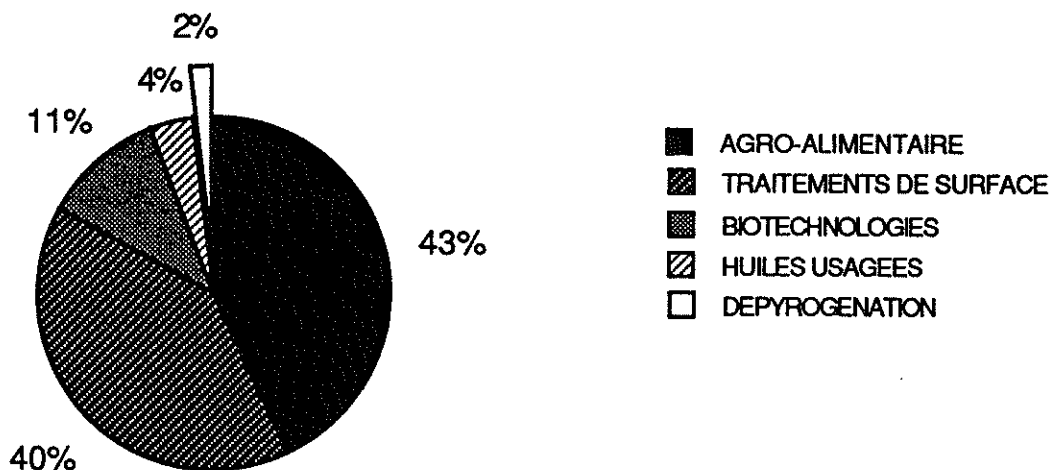


Figure 6 - Applications de l'ultrafiltration existante en France en 1984 (d'après Laurent, 1988)

En traitement des eaux, l'ultra et la microfiltration tangentielle sont actuellement peu employées. Les petits systèmes d'alimentation en eau potable représentent toutefois un créneau de développement possible pour ces techniques. En effet, d'une part, les ressources en eau peuvent présenter des variations de qualité importantes (pointes de turbidité lors de pluies violentes) qui ne peuvent être traitées

Production de lithium à partir de fluides géothermaux

par un système de clarification classique (coagulation - décantation - filtration), sauf au prix d'un surdimensionnement de l'installation inacceptable pour une petite collectivité. Et d'autre part, les frais de maintenance et d'entretien sont extrêmement réduits avec les techniques membranaires.

3 - DESCRIPTION DU PILOTE DE MICROFILTRATION TANGENTIELLE

3.1 - PRESENTATION DU PILOTE

Le pilote a été réalisé par la société IMECA^R pour l'IMRG. C'est une boucle de filtration de conception classique en MFT mais dont les caractéristiques ont été adaptées à la géothermie (figure 7). Le domaine de variation de paramètres hydrodynamiques est le suivant :

- vitesse de circulation dans le module, comprise entre 0 et 5 m/s,
- différence de pression transmembranaire entre 0 et 5 bar,
- débit d'alimentation entre 0 et 500 l/h,
- fréquence et durée des décolmatages par inversion de flux.

Le pilote permet de travailler en concentration ou non

- soit en circuit fermé, auquel cas :

$$Q_{\text{alimentation}} = Q_{\text{filtrat}}$$

- soit avec un débit de fuite permanent, réglable manuellement par une vanne pointeau, pour éviter une trop forte concentration dans la boucle, dans ce cas :

$$Q_{\text{alimentation}} = Q_{\text{filtrat}} + Q_{\text{rétentat}}$$

3.2 - CONTRAINTE DE CONCEPTION DU PILOTE

L'appareil devant être utilisable sur site, il a été conçu pour être aisément transporté (l'encombrement - 1,05 m de large, 1,50 m de long et 1,70 m de haut - permet de chargement en camion).

La tuyauterie, les pompes et le châssis sont en acier inox AISI 316L, à cause de la corrosivité des fluides à traiter.

Afin d'éviter le dégazage, le fluide est maintenu en pression en sortie (rétentat et perméat), grâce à la présence de deux déverseurs

qui imposent une pression en sortie de la boucle supérieure au point de bulle.

La pression maximale en sortie de puits de production pouvant atteindre 12 bar sur certains sites, il est nécessaire d'utiliser des brides et autres colliers de serrage capables de supporter 17 bar au moins (12 bar à l'entrée + environ 5 bar pour la pompe d'alimentation).

Le décolmateur doit être capable d'exercer une poussée supérieure aux 12 bar de la boucle dans le cas extrême.

Le pilote est présenté sur les figures 8 et 9.



Figure 8 - Pilote de microfiltration tangentielle
a : tableau de commande
b : vue générale

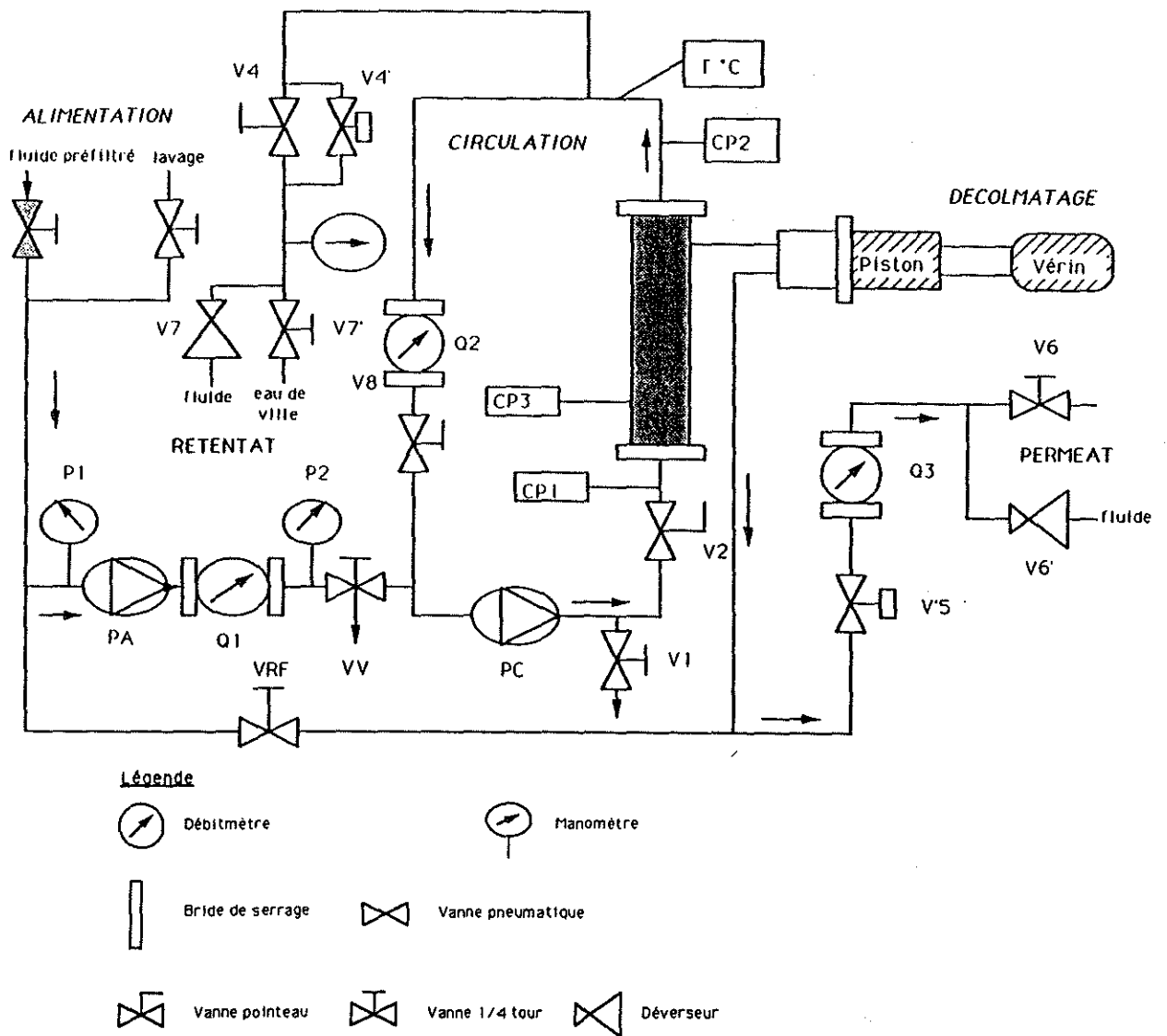


Figure 9 - Schéma du pilote MFT

3.3 - DESCRIPTION DU PILOTE

Le principe du pilote est fondé sur l'existence de deux circuits : le circuit d'alimentation qui fournit un fluide à une boucle de circulation où est inclus l'élément filtrant.

Deux sorties parallèles de perméat et de rétentat viennent se greffer sur la boucle.

a - Circuit d'alimentation

- Trois entrées sont possibles :

- pour le fluide brut ou traité
- pour le fluide de lavage
- pour le filtrat qui peut être recyclé.

Le circuit d'alimentation est en 15 mm de diamètre. La pompe d'alimentation centrifuge assure l'alimentation dans une gamme de débits allant jusqu'à 500 l.h^{-1} , pour une pression d'alimentation 12 bar à une pression de refoulement de 17 bar. Une vanne VV située sur le circuit d'alimentation permet de l'isoler de la boucle de circulation.

b - Boucle de circulation

L'élément essentiel est le carter contenant le module de filtration. La vitesse de circulation est assurée par une pompe centrifuge fournissant des débits jusqu'à $10 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$, pour une pression différentielle de 2 bar. La vanne V2 permet le réglage de la vitesse tangentielle par bridage de la pompe. La vanne V8 permet de travailler en boucle totalement ouverte, c'est-à-dire sans circulation dans la boucle. La vidange de la boucle par gravité s'effectue par la vanne V1.

c - Sortie perméat

Une vanne V5' d'isolation à commande pneumatique intervient lors de la phase de décolmatage. La sortie est équipée d'un déverseur V6' permettant de maintenir le fluide en pression (gamme de 8 à 16 bar). La vanne V6 permet, si nécessaire, une purge du circuit. Cette sortie de perméat est équipée d'un système de décolmatage, à piston : c'est une chambre de retour de filtrat de volume variable qui, grâce à un piston piloté par un vérin pneumatique à vitesse variable, restitue le filtrat à contre-courant pendant un temps très court (quelques secondes). La pression de refoulement est réalisée par ajustement de la pression d'air.

d - Sortie rétentat

La sortie est munie d'un déverseur V7 qui maintient le fluide en sortie sous pression (de 8 à 16 bar).

La vanne pointeau V4 permet éventuellement de travailler en boucle semi-ouverte et de déconcentrer en continu la boucle de circulation. La vanne pointeau V7' permet le dégazage pendant le remplissage de la boule. En parallèle se situe la vanne V4' qui est reliée au système de décolmatage par commande pneumatique : elle sert à la dépressurisation de la boucle lors du décolmatage.

Les capteurs sont placés en différents points de la boucle et sur les sorties. Ils sont à lecture directe ou bien adaptables à un enregistreur. Les mesures de débit sont assurées par des débitmètres à induction magnétique. Q1 et Q3, de 0 à 500 l.h⁻¹, mesurent les débits d'alimentation et de filtration. Q2 (0-10 m³.h⁻¹) permet le contrôle de la vitesse tangentielle. Les manomètres P1, P2, P3 de 0 à 25 bar ou les capteurs de pression analogiques CP1, CP2, CP3, reliés à un enregistreur contrôlent les pressions du système. Un capteur de température analogique est installé sur la boucle de circulation.

Les capteurs de débit d'alimentation et de pression à l'entrée du carter sont reliés à un enregistreur deux voies qui permet le suivi de ces paramètres au cours du temps. Par ailleurs, une chaîne d'acquisition de télésuivi est connectée au pilote permettant un contrôle à distance grâce à un modem. Elle stocke l'information (enregistrement des paramètres de la filtration) et la traite.

Le pilote est en outre équipé d'un automate pilotant les phases de mise en route, arrêt, décolmatage et lavage.

3.4 - FONCTIONNEMENT DU PILOTE

a - Phase de production

L'appareil est conçu pour fonctionner en mode AUTOMATIQUE (gestion par automate) aussi bien en phase de PRODUCTION que de LAVAGE.

Il suffit de se placer sur AUTO, le commutateur LAVAGE/PRODUCTION devant obligatoirement être sur PRODUCTION.

L'ensemble des séquences décrites sur la figure 10 se produisent alors.

Les temps W1..W10 ainsi que t0 sont aisément programmables grâce à la console TELEMECANIQUE^R fournie.

On peut prendre par exemple : W1 = 2s, W2 = 5s, W3 = 2s, W4 = 2 sec.

Production de lithium à partir de fluides géothermaux

Ensuite, on passe en phase de production proprement dite pendant le temps t_0 .

A l'issue de ce temps, le décolmatage commence par l'ouverture de la vanne de rétentat (VR).

Il est très important de constater que l'ouverture de VR permet de déconcentrer la boucle de filtration, ainsi que de faire chuter la pression dans la boucle jusqu'au voisinage de la pression du puits de production (si $W_6 + W_7$ est suffisamment grand) : la poussée du piston doit donc être seulement supérieure à une contre pression au maximum égale à 12 bar.

Pour W_6 et W_7 on peut prendre 2 secondes.

Vient ensuite la poussée du piston, actionné comme les vannes pneumatiques par le compresseur d'air.

Tant que la vanne filtrat est fermée (pendant $W_8 = 5s$, modulable), le piston pousse efficacement du filtrat à contre courant sur la membrane. Quand la vanne filtrat s'ouvre la poussée n'est plus efficace, elle se répartit entre la membrane et la sortie filtrat ($W_9 = 1s$).

Enfin, le piston revient, la vanne rétentat se ferme ($W_{10} = 1s$) et le système repart en production.

A l'arrêt définitif, provoqué manuellement ou par déclenchement d'un seuil d'alarme (haute ou basse pression entrée carter), toutes les vannes pneumatiques se ferment.

Remarques :

- si l'on veut effectuer la procédure manuellement, cas où aucun décolmatage n'est prévu, il suffit de se placer sur MAIN et d'effectuer tous les mouvements de vannes ainsi que les mises en route de pompes à la main jusqu'à la fermeture de la vanne rétentat.

- Les décolmatages peuvent être provoqués à tout moment par basculement et retour du commutateur de décolmatage.

- au démarrage, on chasse l'oxygène des conduites par de l'azote sous pression. Il faut prendre garde à ne pas laisser une pression d'azote importante dans les tuyaux, car les gaz se concentrent dans le haut de la boucle d'où il est délicat de les évacuer.

FONCTIONNEMENT AUTOMATIQUE en phase de production

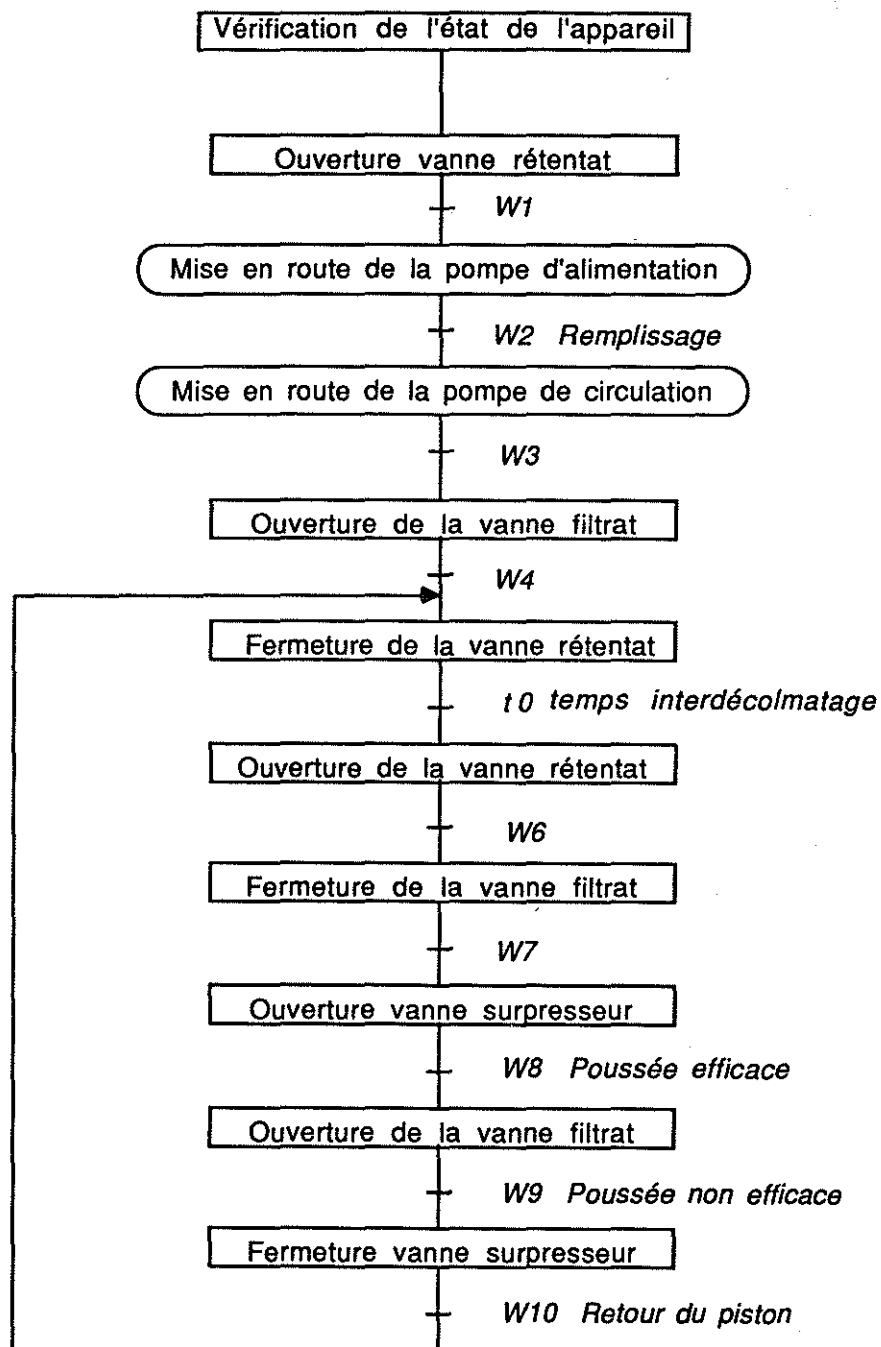


Figure 10 - Fonctionnement automatique du pilote

b - Phase de lavage-rinçage

Le lavage se fait par recirculation continue en circuit fermé du réactif. Les séquences de lavage et de rinçage sont présentées sur la figure 11.

Bien que cette procédure puisse s'effectuer en mode AUTO il apparaît à l'usage que le mode MANUEL (figure 12), est plus approprié. En effet, l'intervention humaine est nécessaire :

- pour changer d'alimentation, fermeture de la vanne 1/4 tour d'arrivée de fluide, ouverture de la vanne 1/4 tout réservée au lavage ;
- pour changer les réactifs de lavage.

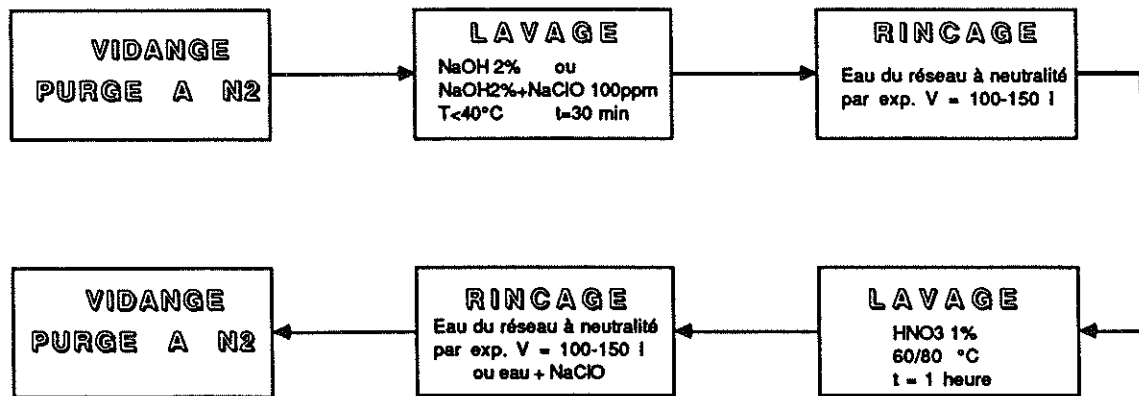
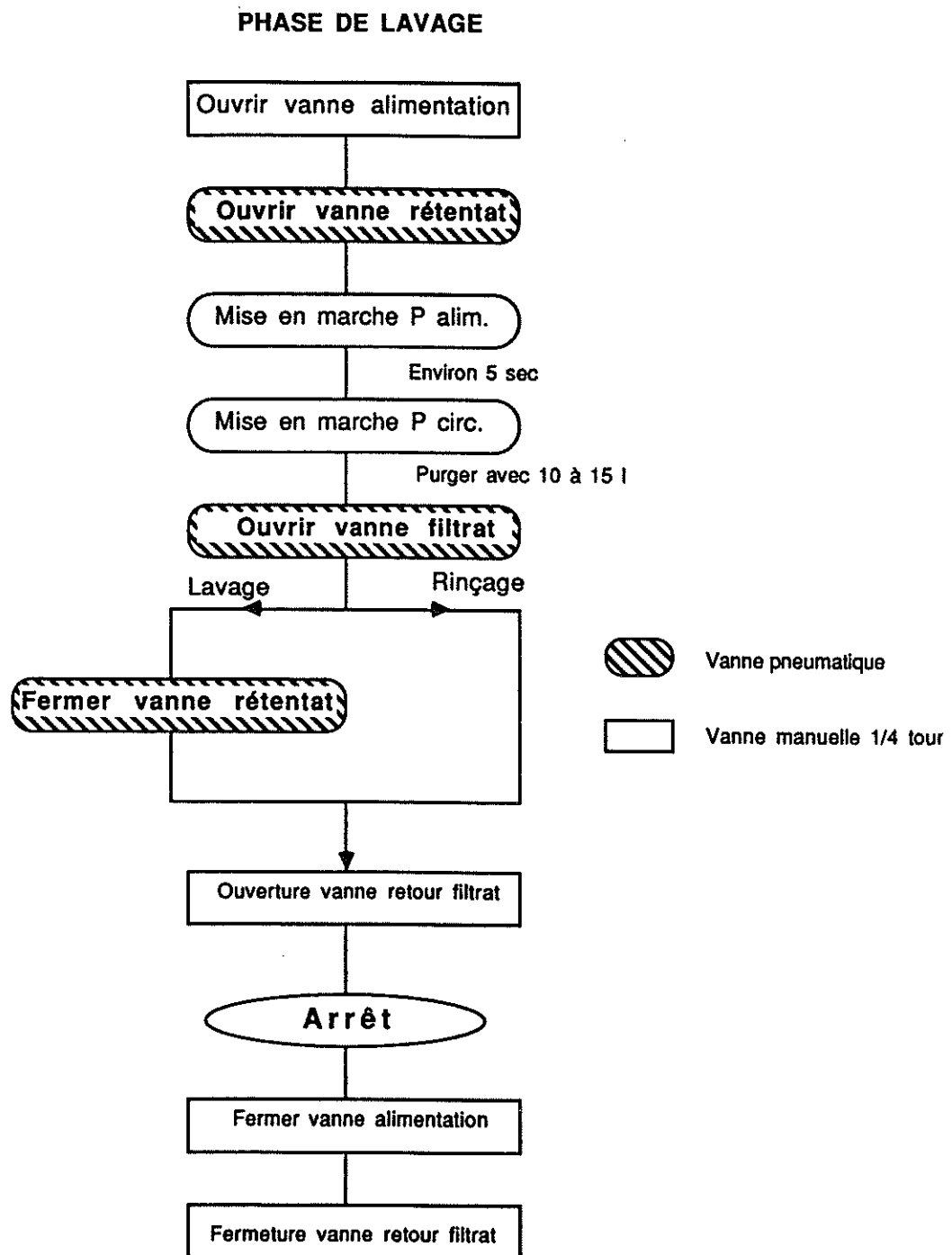


Figure 11 - Synoptique de lavage

Si l'on choisit toutefois, de faire les lavages en mode AUTOMATIQUE, il faut basculer le commutateur LAVAGE/AUTOMATIQUE. L'automate ne prend alors plus en compte les temps W3 à W10, ainsi que t0. A la place de W3, il utilise t1, la vanne rétentat se ferme au bout de t2, le lavage se produit alors pendant t8, le système se mettant une fois ce temps écoulé, à l'arrêt.



N.B. : l'arrêt provoque les fermetures des vannes pneumatiques

Figure 12 - Séquence de lavage manuel

4 - ETUDE EXPERIMENTALE

L'étude expérimentale a été effectuée dans le cadre d'un traitement de fluide avant l'extraction du lithium. Aucun additif chimique n'a donc été ajouté au fluide.

4.1 - SITE D'ETUDE

Pour des raisons techniques, il n'était pas possible d'effectuer des essais sur les deux fluides riches en lithium que nous avons largement étudiés au cours des chapitres précédents : celui de Cronenbourg et celui de Cesano.

Le fluide géothermique alors retenu, est celui de Fontainebleau. Il s'agit d'un fluide du Dogger du Bassin Parisien, sa composition chimique est décrite au chapitre 2, sa température avoisine les 70°C.

Le puits de Fontainebleau n'est pas traité par injection d'inhibiteurs de corrosion, comme c'est actuellement le cas sur un nombre croissant d'installations.

4.2 - CHOIX DE LA MEMBRANE

Les membranes minérales en alumine combinent de nombreux avantages nécessaires à une utilisation pour des fluides comme ceux du Dogger. Leur tenue en température (0-500°C) et en pression (0-100 bar), leur résistance mécanique et chimique sont les atouts qui ont orienté notre choix.

Actuellement, il apparaît inconcevable d'utiliser des membranes organiques dans un milieu corrosif, à une température voisine en permanence de 80°C, sous une pression à l'entrée du carter pouvant atteindre 17 bar.

Le choix s'est donc porté sur les membranes en alumine α fabriquées par la Société des Céramiques Techniques (SCT^R).

Des essais préliminaires effectués au laboratoire sur les fluides du Dogger dégazés, ont montré l'intérêt d'utiliser des membranes de diamètre $0,2 \mu\text{m}$. Avec une autre porosité testée, $0,8 \mu\text{m}$, l'abattement des matières en suspension du fluide était insuffisant.

Le support de filtration est un élément de 19 canaux (figure 13), de surface filtrante totale de $0,2 \text{ m}^2$.

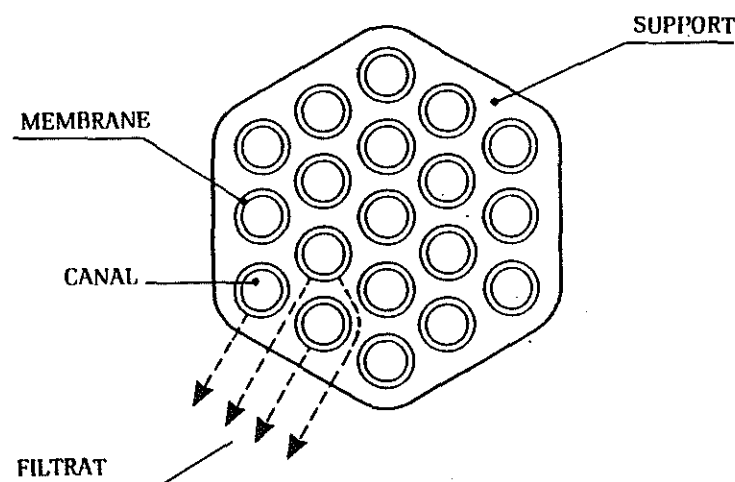


Figure 13 - Principe de l'élément multicanal

4.3 - RESULTATS

a - Evolution du débit au cours du temps

Le colmatage de la membrane filtrante se caractérise par la décroissance du débit au cours du temps et une baisse de pression transmembranaire, ΔP_{TM} , dans ce cas, la pression chute de 0,5 à 0,6 bar.

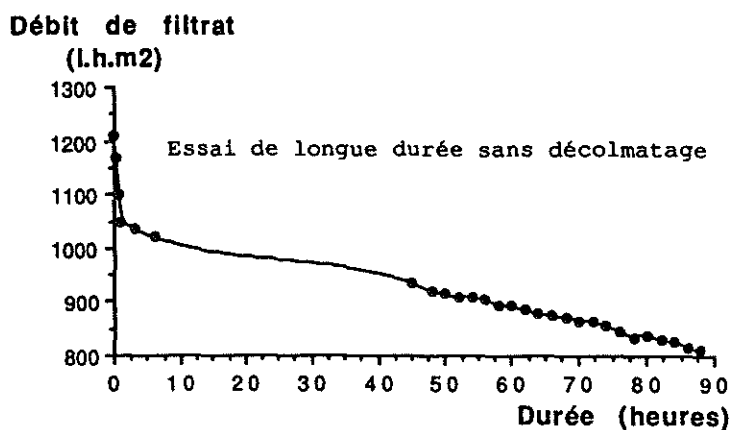


Figure 14 - Evolution du débit au cours du temps ($V_{\text{circ}} = 5 \text{ m/s}$)

Après la chute initiale brutale, la décroissance est lente mais régulière, le débit chute de 1200 l/h.m^2 à 800 l/h.m^2 (-33%) en quatre jours et demi. La chute n'est que de 24% si on prend comme référence le débit au bout d'une heure de filtration (1050 l/h.m^2).

b - Influence des décolmatages

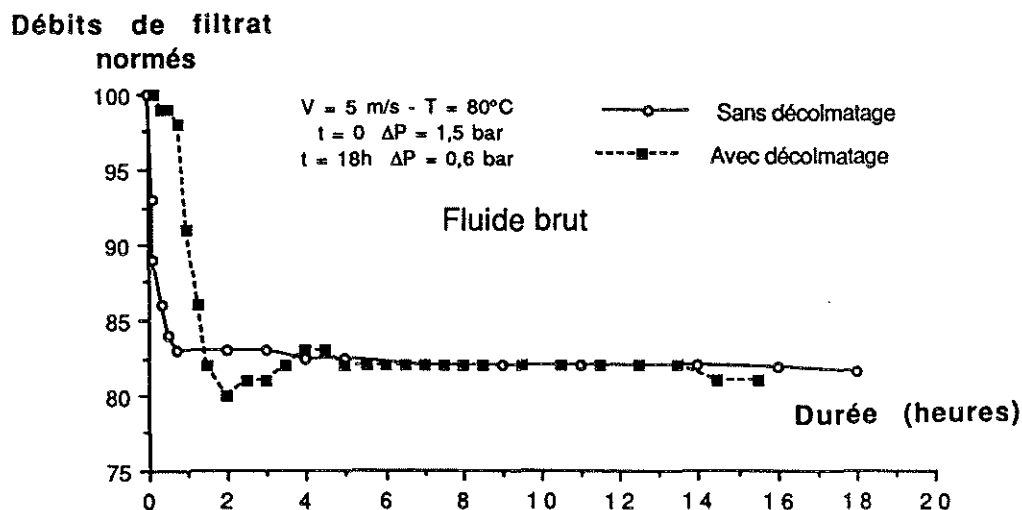


Figure 15 - Effet des décolmatages

Les décolmatages ne semblent pas avoir d'effet notable à long terme sur la chute de débit. Cependant, on remarque que la chute initiale de débit est retardée avec un décolmatage toutes les 30 minutes, le débit tend ensuite à remonter légèrement après 4 à 5 heures de fonctionnement avant de stabiliser pendant une dizaine d'heures aux alentours de 80% du débit initial.

Sur cette longue période, l'évolution du débit est donnée de façon détaillée sur la figure 16 (enregistreur SCHEELE®).

Après chaque décolmatage, repéré par la baisse brutale de pression dans la boucle de filtration, le débit de filtrat remonte systématiquement d'environ 6%, avant de redescendre en pente régulière.

c - Débit de filtrat en fonction de la pression transmembranaire

Les courbes (figure 17) tracées après 17 heures de fonctionnement (un décolmatage toutes les 30 minutes) pour différentes vitesses de circulation, montrent, conformément à l'équation (6) et à la figure 5 que le débit augmente avec la différence de pression transmembranaire.

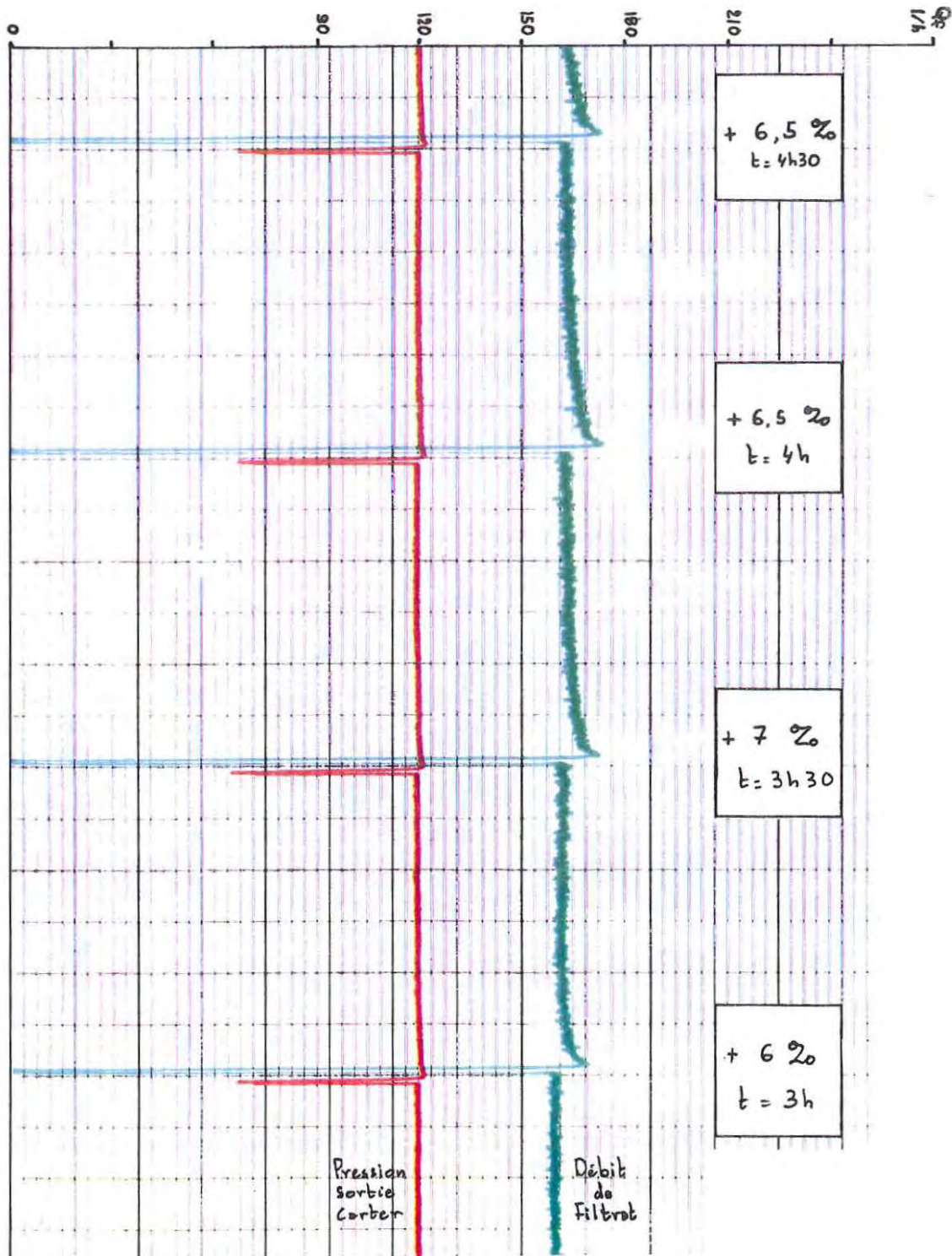


Figure 16 - Suivi du débit de filtrat au cours du temps MFT de fluide brut - décolmatage toutes les 30 mn - V = 5 m/s

Les paliers décrits par la figure 5 n'ont cependant pu être observés, le ΔP maximal accessible n'étant que de 0,6 bar pour une vitesse tangentielle de 4 et 5 m/s, de 0,6 bar pour 3 m/s. On note toutefois la légère inflexion des courbes aux alentours de 0,3-0,4 bar.

d - Effet de la vitesse tangentielle

La figure 17 montre que la vitesse tangentielle a peu d'effet sur le débit de filtrat entre 3 et 5 m/s. Il paraît judicieux de diminuer la vitesse de circulation jusqu'à 3 m/s (économie d'énergie notable).

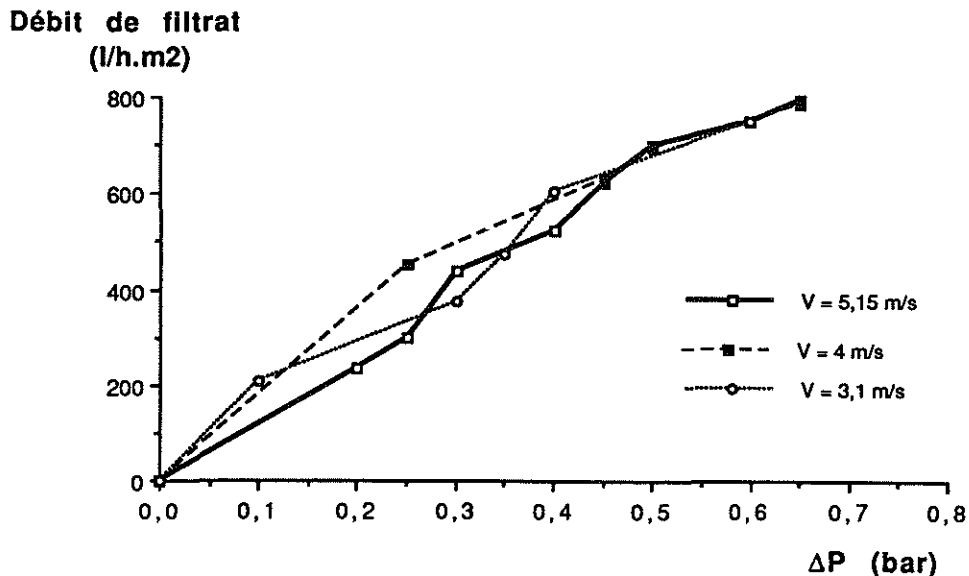


Figure 17 - Effet de la vitesse tangentielle sur le débit de filtrat après 17 h de fonctionnement

e - Nettoyages chimiques

Réalisés après un temps d'utilisation de la membrane variable, ils permettent dans tous les cas de retrouver les valeurs de débit filtrat et de pression transmembranaire d'origine, c'est-à-dire, $1,5 < \Delta P_{TM} < 2$ bar et $1000 < Q_f < 1250$ l/h.m². La figure 18 montre l'efficacité et la nécessité du nettoyage chimique, tel qu'il est décrit sur la figure 11.

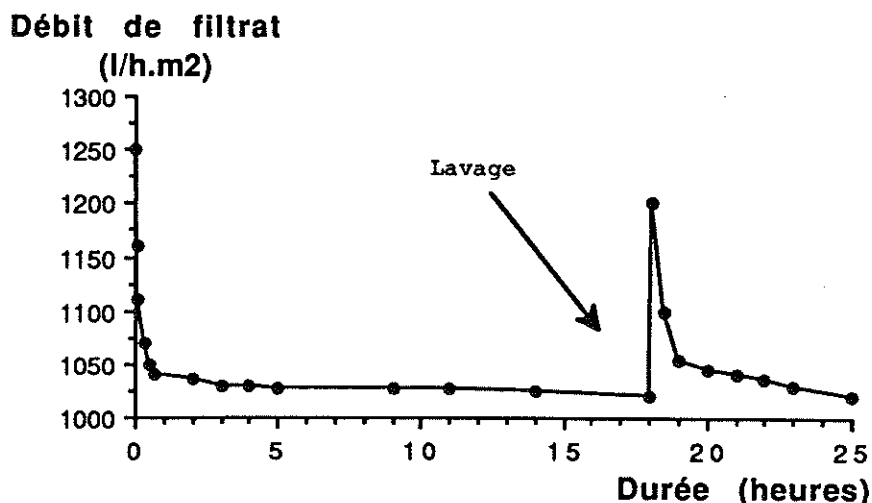


Figure 18 - Effet d'un nettoyage chimique

4.4 - CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La microfiltration tangentielle sur membrane minérale de $0,2 \mu\text{m}$ appliquée au fluide géothermal brut a montré que celui-ci présente un caractère colmatant faible. Le débit de filtrat, après une chute brutale en tout début de filtration, diminue lentement, de sorte que l'on dispose encore de près de 80% du débit de la première heure au bout de quatre jours et demi.

Les décolmatages sont inefficaces à enrayer cette perte de débit de filtrat. On peut supposer que dans ce cas le colmatage de la membrane, aussi bien en profondeur qu'en surface, est très faible. Les décolmatages permettent seulement de déconcentrer la boucle de filtration et de détruire momentanément la couche de polarisation, celle-ci se reconstituant aussitôt.

Par contre, les nettoyages chimiques permettent de retrouver les conditions initiales de débit et de différence de pression transmembranaire.

La filtration de fluide brut sans décolmatage est possible pendant quatre à cinq jours, voire plus. Pendant cette période, si on filtre avec un ΔP_{TM} d'environ 1 bar, avec une vitesse tangentielle ramenée à 3 m/s seulement, le débit se maintiendra dans la fourchette 1000 à 800 l/h.m².

7

CONCLUSIONS GENERALES

Différents outils (la géochimie, la géologie ou la modélisation) ont été utilisés pour évaluer le potentiel de production de lithium de fluides géothermaux présents sur le territoire des Communautés Européennes, provenant pour l'essentiel de Grande-Bretagne, de France ou d'Italie.

Une étude bibliographique conjointe à des prélèvements de fluides de diverses zones ont permis d'effectuer une première sélection des fluides.

Leur chimisme a été étudié afin de déterminer la technique d'extraction du lithium qui leur serait plus particulièrement adaptée. Les techniques d'extraction sont:

- l'échange sur une résine organique classique,
- l'adsorption sur des échangeurs minéraux,
- la mise en solution dans un solvant organique,
- le transport sélectif du lithium à travers une membrane spécifique,
- l'entraînement lors de la précipitation d'aluminium.

Compte tenu de leur compositions chimiques respectives, et notamment au vu de leur teneur en lithium et de leur rapport Na/Li (le sodium étant un élément gênant pour l'extraction du lithium dans la plupart des cas), six fluides du territoire de Communautés Européennes paraissent plus particulièrement attrayants, il s'agit des fluides :

- de South Crofty Mine en Grande Bretagne,
- du champ géothermique de Cesano (Italie),
- des réservoirs triasiques d'Alsace (France),
- et de fluides du Massif Central Français ; le forage de la Croix Neyrat et la source de Coren.

Nous avons retenu deux de ces fluides pour mener une étude plus approfondie ; les fluides du champ géothermique de Cesano et ceux du Trias alsacien. Les derniers ne sont pas exploités géothermiquement mais l'Alsace du Nord, de part la présence du fossé rhénan, est une zone à fort potentiel géothermique où le gradient géothermique est supérieur à 6°C par 100 mètres.

Les réservoirs potentiels de lithium que sont les aquifères du Buntsandstein et du Muschelkalk en Alsace du Nord ont été étudiés. L'essentiel des informations (paramètres géométriques, hydrodynamiques ou chimiques) est tiré de données pétrolières.

Dans cette zone, la concentration en lithium a pu être reliée à la température et à la salinité des fluides. La relation trouvée a été utilisée pour calculer la concentration en lithium des fluides à chaque fois qu'elle était inconnue.

Le manque de données hydrodynamiques a empêché de déterminer la part exploitable des deux aquifères étudiés. Cependant, on a pu estimer qu'une réserve de l'ordre du million de tonnes de lithium est

envisageable en Alsace du Nord. Dans une zone plus réduite de 15 km sur 15 km, située autour du champ de Merkwiller-Pechelbronn, la quantité de lithium en place serait de 300 000 tonnes.

Les réserves potentielles en lithium du champ géothermique de Cesano ont été étudiées en même temps que celles d'autres sites italiens. Sur ce site, 13 puits ont été forés mais l'évaluation n'a pu être faite que pour la partie du réservoir située autour du puits C1. Dans un volume de 0,7 km³, centré sur le puits C1, la réserve potentielle de lithium serait de 7 500 tonnes.

Deux méthodes d'extraction du lithium contenu dans les fluides de Cesano et de Cronenbourg (Trias Alsacien) ont été envisagées :

- Le transport sélectif à travers une membrane. Nous avons répertorié 83 composés couronnes capables d'effectuer sélectivement le transfert du lithium à travers la membrane. Cette méthode très séduisante est cependant encore très loin de la réalisation industrielle.
- L'entraînement du lithium lors de la précipitation d'aluminium.

Les essais d'extraction du lithium en utilisant la technique d'entraînement lors de la précipitation d'aluminium ont été menés sur des fluides reconstitués de type Cesano et Cronenbourg. Les résultats obtenus sont très encourageants pour la production de lithium dans le cadre de la valorisation secondaire de fluides géothermaux. Des taux d'extraction importants (supérieurs à 90%) sont obtenus alors que le fluide est à un pH voisin de son pH initial ; ce qui évite de traiter le fluide après son exploitation et avant de le réinjecter dans le réservoir sans changer de façon trop brutale les conditions physico-chimiques. Les essais effectués entre 20°C et 80°C montrent que le taux d'extraction augmente avec la température, ce qui est un avantage en production géothermique. Les quantités d'aluminium nécessaires sont faibles, ainsi 50% du lithium contenu est extrait rapidement pour un rapport Al/Li (rapport molaire) égal à 1.

Ces résultats diffèrent de ceux obtenus par d'autres équipes, notamment sur les fluides géothermiques japonais. La composition chimique des fluides étudiés, notamment les faibles teneurs en silice ou les concentrations élevées en chlorures peuvent être la raison de ces résultats encourageants.

L'étude a porté à la fois sur la phase aqueuse et sur la phase solide. Ainsi, nous avons pu observer que l'aluminium ajouté à la solution est précipité sous forme d'hydroxyde d'aluminium amorphe (gel), qui adsorbe le lithium. La présence d'autres éléments chimiques (sodium, potassium, calcium) est constatée lors de l'analyse du gel formé mais ils peuvent être aisément évacués par lessivage. Le produit restant est alors très propre en lithium et en aluminium. Des interactions entre les anions présents dans les solutions géothermales et les gels d'hydroxyde d'aluminium ont été constatées. Nous avons aussi vu que le lithium peut être désorbé par de l'acide fluorhydrique.

Production de lithium à partir de fluides géothermaux

Ces différentes étapes et caractéristiques de l'extraction du lithium : entraînement important, lessivage des éléments indésirés, et désorption du lithium indiquent qu'un pas supplémentaire vers la réalisation industrielle d'une telle technique vient d'être fait.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AALMO K.M. and KRANE J. (1982) - 1,5,9,13-tetraoxacyclohexadecane and its 3,3,7,7,11,11,15,15-octamethyl derivative as neutral carriers for lithium ion through artificial membranes. *Acta Chem. Scandinavica*, pp. 227-234.
- ABE M. and CHITRAKAR R. (1987) - Synthetic inorganic ion-exchange materials. XLV. Recovery of lithium from seawater and hydrothermal water by titanium (IV) antimonate cation exchanger. *Hydrometallurgy*, 19, pp. 117-128.
- AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCES AND TECHNOLOGY (1983) - Adsorbent for lithium recovery from mineral water. *J. Patent*, 58/136530 A2, 2 p.
- ALLEGRI G., CORSI R., CULIVICCHI G., DI FALCO R., FIORELISI A., GRASSI A., NARDINI G., NENCETTI G.F. et TOMEI B. (1982) - Fluid management of the Cesano reservoir: experimental activity. *Rapporto interno ENEL - Unità Nazionale Geotermica, Pisa*, II vol., 144-206.
- APTEL P. et ABIDINE (1985) - La polarisation de concentration en ultrafiltration ICDI, formation permanente, Lyon.
- ATLAS GEOTHERMIQUE DE L'EUROPE (1980) - Edité par R. HAENEL pour la CCE, EUR 6578 EN.
- ATTIYAT A.S., IBRAHIM Y.A., KADRY A.M., XIE R.Y. and CHRISTIAN G.D. (1987) - Flow injection study of the potentiometric lithium selectivity of cyclic dioxadiazides containing oxygen and nitrogen atoms. *Fresenius Z and Anal. Chem.*, 329, pp. 12-17.
- ATTIYAT A.S., CHRISTIAN G.D., XIE R.Y., WEN X. and BARTSCH R.A. (1988) - Comparative evaluation of neutral and Proton Ionizable Crown Ether Compounds as lithium ionophores in ion Selective Electrodes and in Solvent Extraction. *Analytical Chemistry*, 60, pp. 2561-2564.
- ATTIYAT A.S. and CHRISTIAN G.D. (1988) - Effect of Interfering Ion Concentration and Method of calculation on potentiometric selectivity coefficients of Crown Ether base liquid membrane Ion Selective Electrodes, *Analytical Sciences*, 4, pp. 13-16.
- AUBERTIN G. (1983) - Note complémentaire à l'étude de faisabilité d'un projet de géothermie à Oberhoffen. *Rapport BRGM Département Géothermie 09 83 CR*.
- AULAS F., RUMEAU M. et TYBURCE B. (1983) - L'utilisation des procédés à membrane dans le traitement des effluents industriels. *Sciences et techniques de l'eau*, 16, n° 3.
- AXELOS M., TCHOUBAR D., BOTTERO J.Y. et FIESSINGER F. (1985) - Détermination par D.P.A.X. de la structure fractale d'agrégats

obtenus par collage d'amas. Etudes de deux solutions d'hydroxyde d'aluminium (Al(OH) x avec x = 2,5 et 33. *J. Physique*, 46, pp. 1587-1593.

- BAES C.F. Jr and MESMER R.G. (1976) - The hydrolysis of cations. *J. Wiley*, New York.
- BALDI P., BUONASORTE G., CAMELI G.M., CIGNI U., FUNICIELLO R., PAROTTO M., SCANDIFFIO G. et TONEATTI R. (1982) - Exploration methodology, deep drilling and geothermal model of the Cesano field (Lithium-Italy). 1st Turkish-Italian Seminar on Geothermal Energy, Ankara, 75 p.
- BALDI P. et CATALDI R. (1986) - Sviluppo e prospettive dell'energia geotermica in Italia e nel mondo. *Mem. Soc. Geol. It.*, 35, 735-753.
- BARTSCH R.A., CZECH B.P., KANG S.I., STEWART L.E., and WALKOWIAK W. (1985) - High lithium selectivity in competitive alkali-metal solvent extraction by lipophilic crown carboxylic acids. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, pp. 4997-4998.
- BERTHOLF R.L., SAVAY G., WINBORNE K.H., HUNDLEY J.C., PLUMMER G.M. and SAVAY J. (1988) - Lithium determined in serum with an Ion Selective Electrode. *Clin. Chem.* 30, 7, pp. 1500-1502.
- BLACK A.P. (1967) - Electrokinetic characteristics of hydrous oxides of aluminium and iron. In principles and applications of water chemistry. *Faust and Hunter Ed.*, pp. 274-300.
- BOTTERO J.Y., CASES J.M., RUBINI P. and FIESSINGER F. (1977) - Polymères formés par l'hydrolyse de l'ion aluminium. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 284D, pp. 1033-1036.
- BOTTERO J.Y., CASES J.M., FIESSINGER F. and POIRIER J.E. (1980) - Studies of hydrolyzed aluminium chloride solutions 1. Nature of aluminium species and composition of aqueous solutions. *J. Phys. Chem.*, 84, pp. 2933-2939.
- BOTTERO J.Y., AXELOS M., TCHOUBAR D., CASES J.M. FRIPIAT J.J. and FIESSINGER F. (1987) - Mechanism of formation of aluminium trihydroxide from Keggin Al₁₃ Polymers. *Journal of colloid and Interface Science*, 117, 1, pp. 47-57.
- BOTTERO J.Y., TCHOUBAR D., CASES J.M., FRIPIAT J.J. and FIESSINGER F. (1988) - New developments in knowledge of aluminium colloids. *Interfacial phenomena in Biotechnology and materials processing*, pp. 459-479.
- BOTTERO J.Y., BRUANT M. and CASES J.M. (1988) - Interactions between hydroxy-aluminium species and Homo-ionic Na and Ca, montmorillonite particules as manifested by ζ potential, suspension stability and X-ray diffraction. *Clay Minerals*, 23, pp. 213-224.

Production de lithium à partir de fluides géothermaux

- BOUKINE V.I., POKROVSKAIA L.I. and RESNIK A.M. (1987) - Extraction du lithium par des dérivés oligomères phénols. *Journ. Néorg. Chem.*
- BRUN J.P. (1988) - Procédés de séparation par membranes. *Ed. Masson*, p. 300.
- BRUNI P. CHELINI W., SBRANA A. et VERDIANI G. (1983) - Deep exploration of the San Vito area (Pozzuoli-Na)-Well S. Vito 1. Third Int. Seminar, European Geothermal Update, Munich 29 Nov.-1 Dec., 390-406.
- CALAMEII A., CATALDI R., DALL'AGLIO M. et FERRARA G.C. (1975) - Preliminary report on the Cesano hot brine deposit (Northern Latium, Italie). Proceedings Second United Nations. Symposium on the Development and Use of Geothermal Resources. San Francisco, California, May 1975).
- CARBE W. (1975) - Die Mineral und Thermalwässer von Mitteleuropa. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft M.B.H. Stuttgart.
- CARELLA R. et GUGLIELMINETTI M. (1983) - Multiple reservoirs in the Mofete field, Naples, Italy, 9th Workshop on geothermal reservoir engineering, Stanford Univ., California, 13-15 Dic.
- CARELLA R., VERDIANI G., DALMERINI C.G. et STEFANI G.C. (1985) - Geothermal activity in Italy: present status and future prospects. *Geothermics*, vol. 14, n° 2/3, 247-254.
- CATALDI R., LAZZAROTTO A., MUFFLER P., SQUARCI P. et STEFANI G. (1978) - Assessment of geothermal potential of central and southern Tuscany. *Geothermics*, vol.7, 91-131.
- CAUTRU J.P. (1988) - Coupes géologiques calées sur la sismique réflexion de la région de Soultz-sous-Forêts (Bas-Rhin). Document IMRG.
- COINCHELIN D. (1985) - Les thermes de Pechelbronn en Basse Alsace. Thèse de doctorat en médecine. Univ. de Strasbourg, 128 p.
- CORSI R. et DI FALCO R. (1980) - Production tests facilities of the hot brine of Cesano geothermal field. II ENEL DOE Workshop for Cooperative Research in Geothermal Energy, S. Francisco, 247-271.
- DAESSLE M. (1981) - Projet de chauffage géothermique, Oberhoffen (Bas-Rhin). Etude de faisabilité. Dossier sous-sol. *Rapport BRGM SGR Alsace*. 13 p.
- DANG V.D. and STEINBERG M. (1978) - Preliminary design and analysis of recovery of lithium from brine with the use of a selective extractant. *Oklo. Geolo. Sur. Circular*. 79, pp. 99-107.
- DEGUCHI T., HONDA J. and IIDA T. (1986) - Recovery of lithium from geothermal hot water. *J. Patent*. 61/247618 A2 [247618], 5 p.

Production de lithium à partir de fluides géothermaux

- DOWNING R.A., ALLEN D.J., BURGESS W.G., SMITH I.F. and EDMUNDS W.M. (1982) - The Southampton (Western Esplanade) Geothermal Well - a preliminary assessment of the resource. *Rapport de "Institute of Geological Sciences"*, Londres, 49 p.
- DOWNING R.A., ALLEN D.J., BIRD M.J., GALE I.N., KAY R.L.F. and SMITH I.F. (1985) - Cleethorpes n° 1 Geothermal Well - a preliminary assessment of the resource. *Rapport du British Geological Survey*.
- EPSTEIN J.A., FEIST E.M. and ZMORA J. (1981) - Extraction of lithium from dead sea. *Hydrometallurgy*, 6, pp. 269-275.
- FALLETTI F., THEIN R. et RUMEAU M. - Régénération des fluides de coupe aqueux dans l'industrie automobile par microfiltration tangentielle sur membrane minérale. *Filtra 88*, 506-516.
- FENG W.L., and HOY Y.C. (1984) - Separation of lithium from sodium with a cation exchange resin. *J. Chin. Inst. Chem. Ing.*, 15, pp. 311-318.
- FOUCRAS J., MARZE X. et QUENTIN J.P. (1975) - Les procédés à membranes artificielles et leurs applications dans le domaine de l'eau. *L'eau et l'industrie*, 5, 1975, pp. 27-37.
- FOUILLAC C. and MICHARD G. (1981) - Sodium/Lithium ratio in water applied to geochemistry of geothermal reservoirs. *Geothermics*. 10, pp. 55-70.
- FOURNIER R.O. and TRUESDELL A.H. (1973) - An empirical Na-K-Ca, Geothermometer for natural waters. *Geochimica Cosmochimica acta*, 37, pp. 1255-1275.
- FOURNIER R.O. (1979) - A revised equation for the Na/K geothermometer. *Geothermal Resources Council Transactions*, 3, pp. 221-224.
- FOURNIER R.O. (1981) - Application of water geochemistry to geothermal exploration and reservoir engineering, CH₄ in Ryback L. and Muffler L.P. (eds). *Geothermal systems : principes and case histories*, Wiley, New-York, pp. 109-143.
- FRIPIAT J.J. and PENNEQUIN M. (1965) - Evolution de la composition et du poids moléculaire des hydroxydes d'aluminium et de fer purifiés par dialyse. *Mémoires présentés à la Société chimique*. 1655-1660.
- GADZEKPO V.P.Y., MOODY G.J., THOMAS J.D.R. and CHRISTIAN G.D. (1986) - Lithium ion-selective electrodes. *Ion-selective electrodes Rev.*, 8, pp. 173-207.
- GALAJ S., WICKLER A., DUMAS J.P., GILLOT J. et GARCERA D. (1984) - Microfiltration tangentielle avec décolmatages sur membranes céramiques. *Le lait*, 64, pp. 129-140.

- GARVEN G. and PERSON M. (1987) - Numerical modelling of regional paleoflow in the Rhine Graben area near Pechelbronn. Final report for investigations of the Hydraulic Theory of Petroleum Migration to Exploration for Hydrocarbons. Baltimore University, 14 p.
- GENTER A. (1989) - Géothermie Roches Chaudes Sèches : le granite de Soultz-sous-Forêts (Bas-Rhin). Fracturation naturelle, altérations hydrothermales et interaction eau-roche. Thèse Univ. Orléans, 201 p.
- GIANELLI G. et SCANDIFFIO G. (1989) - The Lateral geothermal system (Italy): Chemical composition of the geothermal fluid and hypothesis on its origin. *Geothermics*, vol. 18, n° 3, 447-463.
- GRANDAROVSKI G., WALGENWITZ F., COUDERT J.M. et LEJEUNE J.M. (1981) - Projet de chauffage géothermique Walbourg (Bas-Rhin). Etude de faisabilité. *Rapport BRGM 81 SGN 498 ALS/GTH*, 44 p.
- HAAS I.O. and HOFFMANN C.R. (1926) - Temperature gradient in Pechelbronn oil bearing region, lower Alsace : its determination and relation to oil reserves. *Bull. Amer., Assoc. Petr. Geol.*, XIII, n° 10, pp. 1257-1273.
- JAGUR-GRODZINSKY J. and SCHORI E. (1985) - Solvent-polymeric membranes for separation of Li^+ from other alkali metal and alkaline earths ions. *Israel Jour. of Chem.*, 26, pp. 65-70.
- JOHANSON G. (1960) - On the crystal structure of some basic aluminium salts. *Acta Chem. Scand.*, 14, pp. 771-773.
- KHARAKA Y.K. and MARINER R.H. (1989) - Chemical geothermometers and their application to formation waters from sedimentary basins in thermal history of sedimentary basins. Naeser N.D. and Mc Culloh T., eds, *Springer Verlag*, New York, pp. 99-177.
- KHARAKA Y.K. and MARINER R.H. (1988) - Chemical geothermometers and their application to formation waters from sedimentary basins. in *Thermal History of Sedimentary Basins*, Naeser N.D. and Mc Culloh T., eds., *Springer Verlag*, New York, pp. 99-117.
- KIMURA K., OISHI H., MIURA T. and SHONO T. (1987) - Lithium ion selective electrodes based on crown ethers for serum lithium assay. *Anal. Chem.*, 59, pp. 2331-2334.
- KIMURA K., TANAKA M., IKETANI S. and SHONO T. (1987) - Synthesis and cation extraction. Study of lithium. Selective chromogenic 14 - Crown -4 derivatives. *J. Org. chem.*, 52, pp. 836-844.
- KIMURA K., YANO H., KITAZAWA S. and SHONO T. (1986) - Synthesis and selectivity for lithium of lipophilic 14 - crown -4 derivatives bearing bulky substituents or an additional binding site in the side arm. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, pp. 1945-1951.

Production de lithium à partir de fluides géothermaux

- KIMURA K., TANAKA M. KITAZAWA S. and SHONO T. (1985) - Highly lithium-selective crown éther dyes for extraction photometry. *Chem. Letters*, pp. 1239-1240.
- KITAZAWA S., KIMURA K., YANO H., and SHONO T. (1984) - Lipophilic Crown-4 derivatives as lithium ionophores. *J. Am. Chem. Soc.*, 106, pp. 6978-6983.
- KOYANAKA Y., TSUJIMARA T. and WADA Y. (1981) - Removal of arsenic and concentration of lithium from effluent of geothermal power plant. *Ooita Kogyo Daigaku Kenkyusho*, pp. 55-57.
- LAURENT M.H. (1987) - Influence du paramètre "Température" sur le fonctionnement des membranes ou "comment faire baisser le coût d'une installation". *Rapport EDF-HE 14W2493*, 23 p.
- LAURENT M.H. (1988) - Techniques séparatives sur membranes (osmose inverse, ultrafiltration, microfiltration tangentielle). *Rapport EDF/DAE*, 105 p.
- MACHIDA J., SHIBATA J. and NISHIMURA S. (1978) - Studies of the extraction of lithium and the effect of diluent. *Technol. Rep. Kansai Univers.* 20, pp. 61-71.
- MAGET P. WALGENWITZ F. et TIETZE R. (1979) - Synthèse géothermique du fossé Rhénan supérieur. *Rapport CCE-DGRST*.
- MAGET P. (1984) - Les tests DST en géothermie. *Rapport BRGM 84 SGN 159 SPG*. 12 p.
- MARABINI A., PLESCIA P., COZZA C. et PASSARIELLO B. (1991) - Study of the chemical and structural characteristics of the products obtained by precipitation of geothermal liquids with aluminium hydroxide. *Rapport de l'Istituto per il Trattamento dei Minerali, CNR, Roma*.
- MARTIN J.C. et MENJOZ A. (1988) - Etude géostatistique du réservoir du Dogger. *Rapport BRGM 88 SGN 464 3E/IRG*, 58 p.
- MATRAY J.M. (1988) - Hydrochimie et géochimie isotopique des saumures pétrolières du Trias et du Dogger dans le bassin de Paris. Thèse de doctorat, Université Paris XI.
- MENJOZ A., CAUTRU J.P., CRIAUD A. et GENTER A. (1988) - Stimulation des réservoirs géothermiques en milieu cristallin. *Rapport annuel d'activités 1988, IMRG*, pp. 35-42.
- MERCADO S., BERMEJO F., HURTADO R., TERRAZAS B. and HERNANDEZ L. (1988) - Scale incidence on production pipes of Cerro Prieto geothermal wells. *Deposition of solids in geothermal systems, August 16-19, Reykjavik, Iceland*.
- MIYAI Y., OOI K. and KATOH S. (1986) - Recovery of lithium from geothermal water III. Adsorption of lithium by manganese (IV) oxide. *Nippon Kaisui Gakkaishi*, 41, pp. 152-156.

- MIYAI Y., OOI K. and KATOH S. (1987) - Recovery of lithium from seawater by a manganese oxide adsorbent (IV). Preparation of ion-sieve-type manganese oxide. *Nippon Kaisui Gakkaishi*, 41, 231, pp. 152-156.
- NAKAMURA H., SAKKA H., TAGAKI M. and UENO K. (1981) - New photometric reagents for alkali metal ions based on crown éther complex formation. *Chemistry Letters*, pp. 1305-1306.
- NAKASHIMA K., NAGAOKA Y., NAKATSUJI S., KANEDA T., TANIGAWA I., HIROSE K., MISUMI S., and AKIYAMA S. (1987) - Fluorescence reactions of "crowned" benzothiazolylphenols with alkali and alkaline earth metal ions and their analytical applications. *Bull. Cmem. Soc. Jpn.*, 60, pp. 3219-3223.
- OOI K., KITAMURA T., WADA H. and KATOH S. (1983) - Recovery of lithium from geothermal water II. Lithium adsorption by hydrous tin (IV) oxide. *Nippon Kogyo Kaishi*, 99, pp. 931-934.
- OOI K., MIYAI Y. and KATOH S. (1986) - Recovery of lithium from seawater by manganese oxide adsorbent. *Sep. Sci. Technol.*, 21, pp. 755-766.
- OLSHER U. and JAGUR-GRODZINSKI J. (1981) - Complexation and solvent extraction of lithium salts with 2,3,6,7,9,10 Hexahydro-5H-1,4,8,11 Benzo-tetraoxacyclotridecin (Benzo-13-crown-4). *Jour. Chem. Soc. Dalton Trans.* p. 501-505.
- PACEY G.E., WU Y.P. and BUBNIS B.P. (1981) - Synthesis of a lithium specific chromogenic crown éther. *Synthetic communications*, 11, pp. 323-328.
- PACEY G.E. (1985) - Lithium crown éther complexes conférence : lithium. *Curr. Appli. Sci. Med. Technol.*, pp. 35-45.
- PAUWELS H., CRIAUD A., VUATAZ F.D., BRACH M. and FOUILLAC C. (1990) - Uses of chemical tracers in H.D.R. reservoir studies. Examples of Soultz-sous-Forêts, Soumis à *Journal of Geothermal Research and Technology*.
- PELLY I. (1978) - Recovery of lithium from dead sea brines. *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 28, pp. 469-474.
- PLOTHNER D. (1988) - Das Pechelbronner Feld (Oberhein - Grabe, N-Elsaß, Frankreich) BGR Hannover, report, 199 p.
- RAKOTONARIVO E., BOTTERO J.Y., CASES J.M. and LEPRINCE A. (1985) - Study of the adsorption of long chain sodium soaps from aqueous solutions on aluminium hydroxide gels. *Colloids and Surface*, 16, pp. 153-173.
- RAKOTONARIVO E., BOTTERO J.Y., THOMAS F., POIRIER J.E. and CASES J.M. (1988) - Electrochemical modelling of Freshly precipitated aluminium hydroxide. Electrolyte interface. *Colloids and Surfaces* 33, pp. 191-207.

- RENAULT M., AULAS F. et RUMEAU M. (1987) - Récupération des chromates dans les effluents par ultrafiltration. *The Chemical Engineering Journal*, 23, pp. 137-143.
- ROTHBAUM H.P. and MIDDENDORF K. (1986) - Lithium extraction from Waraiki geothermal waters. *New Zealand Journ. of Technol.*, 2, pp. 231-235.
- SALLERON S., DELTORT D., BIMAGHRA I. et RUMEAU M. (1987) - Récupération d'ions métalliques par complexation-ultrafiltration. Actes, 2ème rencontre internationale, Montpellier, pp. 253-257.
- SANJUAN B. and MICHARD G. (1987) - Solubilité des hydroxydes d'aluminium dans l'eau à 80°C. *Bull. Mineral.*, 110, pp. 556-577.
- SAKAMOTO H., KIMURA K. and SHONO T. (1987) - Lithium separation and enrichment by proton-driven cation transport through liquid membranes of lipophilic crown nitrophenols. *Anal. Chem.*, 59, pp. 1513-1517.
- SHEN X. and WANG X. (1981) - Lithium recovery from aqueous solution by the ionic sieve method. *Huaxue Xuebao*, 39, pp. 711-717.
- SHELLSCHMIDT R. et SCHULZ R. (1988) - Hydrogeothermic studies on Hot Dry Rock Technology. NLF report n° 105423, 10 p.
- SCHNAEBELE R. (1948) - Monographie géologique du champ pétrolifère de Pechelbronn. Mémoire du SCGAL, 7, Strasbourg, 254 p.
- SCHULTZE L.E. (1984) - Techniques for recovering metal values from postflash geothermal brines. *Geother. Res. Council Trans.*, 8, pp. 159-162.
- SCHULTZE L.E. and BAUER D.J. (1984) - Recovering lithium chloride from a geothermal brine. U.S. Depart. Int., Report of Investigations, p. 8883.
- SOMA C. (1988) - Traitement des eaux résiduares des industries d'ennoblissement textile par microfiltration tangentielle sur membranes minérales. *Thèse Montpellier II*, 216 p.
- SUGIHARA G., OKADA T. et HIRATANI K. (1987) - Lithium Ion - Selective electrodes based on 1,10-phenantroline derivatives. *Chemistry letters*, 2391-2392.
- UMENATI S., MAEDA K., KIHARA S. and MATSUI M. (1987) - Solvent extraction of lithium and sodium with 4-benzoyl or 4-perfluoroacyl 5-pyrazolone and topo. *Talanta*, 34, pp. 779-782.
- WU Y.P., and PACEY G.E. (1984) - Spectrophotometric determination of lithium ion with the chromogenic crown éther, 2",4"-dinitro-6"-trifluoromethylphenyl-4'-aminobenzo-14-crown-4. *Anal. Chim. Acta*, 162, pp. 285-291.

Production de lithium à partir de fluides géothermaux

YAGANASE K., YOSHINAGA T., KAWANO K. and MATSUOKA T. (1983) - The recovery of lithium from geothermal water in the Hatchobaru area of Kyushu, Japan. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, pp. 2490-2498.

YOSHINAGA T., YANAGASE K., KAWANO K. and UEDA Y. (1982) - Recovery of the lithium from geothermal water in the Hatchobaru and Othake area in Kyushu. *Proceedings of Pacific Geothermal Conference, New Zealand*, pp. 329-332.

YOSHINAGA T., KAWANO K. and IMOTO H. (1986) - Basic study on lithium recovery from lithium containing solution. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59, pp. 1207-1213.

ZHOU Z.N., XIE R.Y. and CHRISTIAN G.D. (1986) - Relation of plasticizers and ionophore structures on selectivities of lithium ion selective electrodes. *Analytical Letters*, 19, pp. 1747-1757.

8

ANNEXES

SOMMAIRE

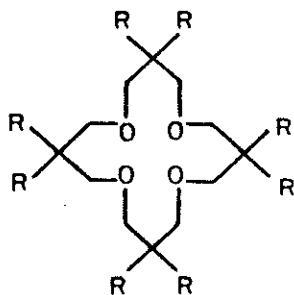
ANNEXE 1 - ETHER COURONNES ET DERIVEES SPECIFIQUES DU LITHIUM

ANNEXE 2 - BASE DE DONNEES DES FORAGES PROFONDS EN ALSACE DU NORD

**ANNEXE 3 - ENTRAINEMENT DU LITHIUM LORS DE LA PRECIPITATION D'ALUMINIUM :
COMPOSITION CHIMIQUE DES FLUIDES**

ANNEXE 1

ETHER COURONNES ET DERIVEES SPECIFIQUES DU LITHIUM



1 R=-H Aalmo et Krane, 1982

2 R=-CH₃

3 R₁=CH₂CON(C₂H₅)₂, R₂=C₁₂H₂₅ Kimura et al., 1987

4 R₁=CH₃, R₂=C₁₂H₁₅ Kimura et al., 1986

5 R₁=R₂=C₁₂H₂₅

6 R₁=R₂=PhCH₂

7 R₁=CH₃[OCH₂CH₂]₂

R₂=C₁₂H₂₅

8 R₁=(EtO)₂CHCH₂

R₂=C₁₂H₂₅

9 R₁=HOCH₂, R₂=Et

10 R₁=H, R₂=C₁₂H₂₅

11 R₁=R₂=C₈H₁₇

12 R₁=PhCH₂, R₂=C₁₂H₂₅

13 R₁=CH₃OCH₂CH₂

R₂=C₁₂H₂₅

14 R₁=PhCH₂OCH₂CH₂

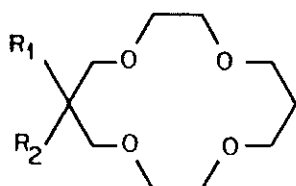
R₂=C₁₂H₂₅

15 R₁=R₂=(CH₂O)₂CHPh

16 R₁=O-NAP, R₂=C₁₂H₂₅

Kimura et al., 1987

17 R₁=NNAP, R₂=C₁₂H₂₅



18 R₁=2-DNP, R₂=H

19 R₁=2-DNP, R₂=Me

20 R₁=p-NP, R₂=CH₂Ph

21 R₁=2-DNP, R₂=CH₂Ph

22 R₁=p-NAP, R₂=C₁₂H₂₅

23 R₁=BNAP, R₂=C₁₂H₂₅

24 R₁=o-NP, R₂=H

25 R₁=o-NP, R₂=Me

26 R₁=NNAP, R₂=Me

27 R₁=o-NP, R₂=CH₂Ph

28 R₁=DNP, R₂=CH₂PhNO₂

29 R₁=2-DNP, R₂=C₁₂H₂₅

Kimura et al., 1985

30 R₁=SAP, R₂=C₁₂H₂₅

31 R₁=p-NP, R₂=C₁₂H₂₅

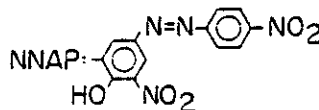
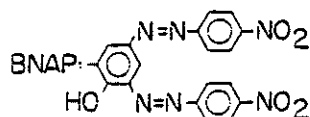
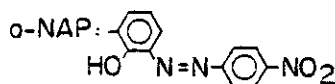
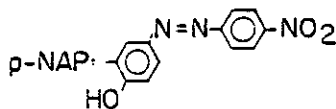
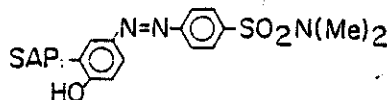
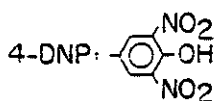
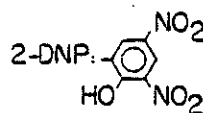
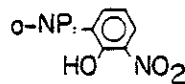
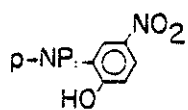
Sokamoto et al., 1987

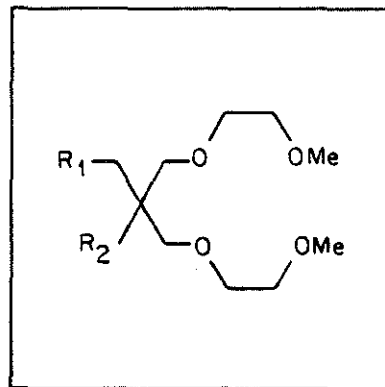
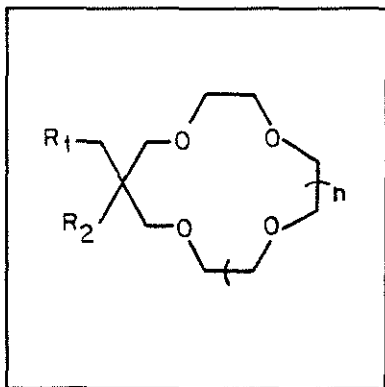
32 R₁=o-NP, R₂=C₁₂H₂₅

33 R₁=2-DNP, R₂=C₁₂H₂₅

34 R₁=4-DNP, R₂=C₁₂H₂₅

35 R₁=PhOH, R₂=C₁₂H₂₅





Kimura et al., 1987

36 n=1, R₁=2-DNP, R₂=C₁₂H₂₅

37 n=2, R₁=p-Np, R₂=C₁₂H₂₅

38 n=2, R₁=o-NP, R₂=C₁₂H₂₅

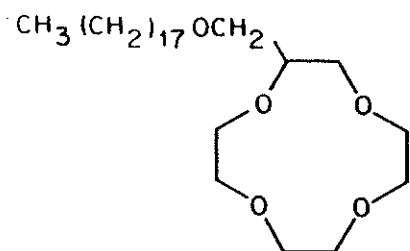
39 n=2, R₁=2-DNP, R₂=C₁₂H₂₅

40 R₁=p-NP, R₂=C₁₂H₂₅

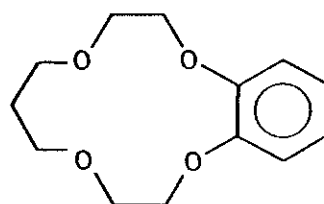
41 R₁=o-NP, R₂=C₁₂H₂₅

42 R₁=2-DNP, R₂=C₁₂H₂₅

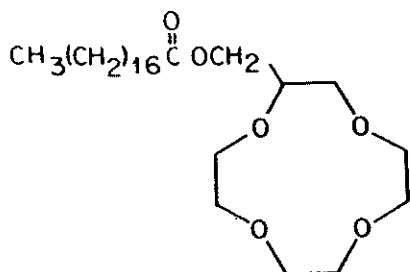
Kitazawa et al., 1984



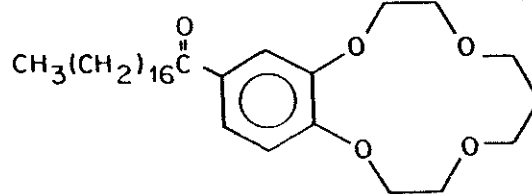
43



44

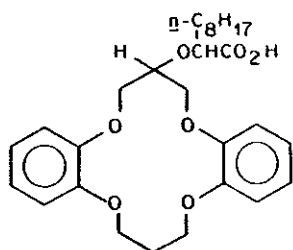


45

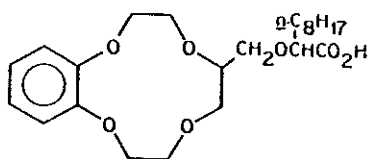


46

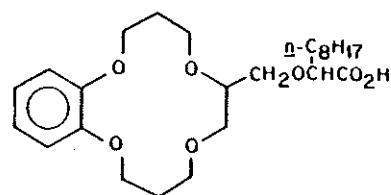
Bartsch et al., 1985



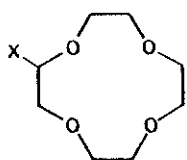
49



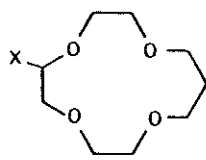
50



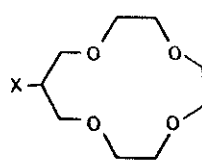
51



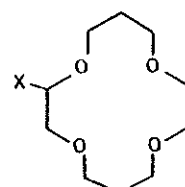
52



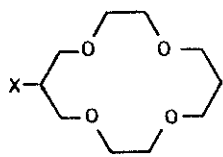
53



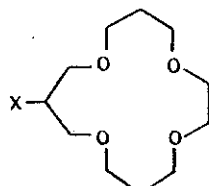
54



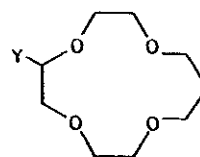
55



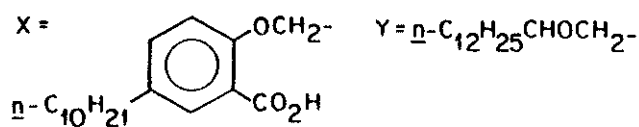
56



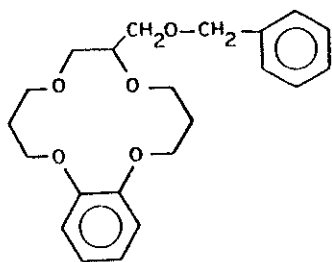
57



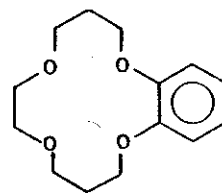
58



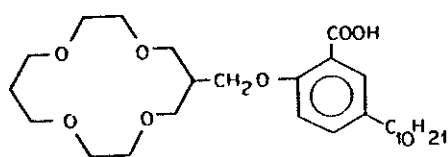
Attiyat et al., 1987



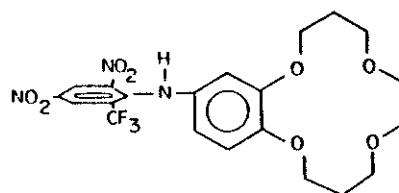
59



61

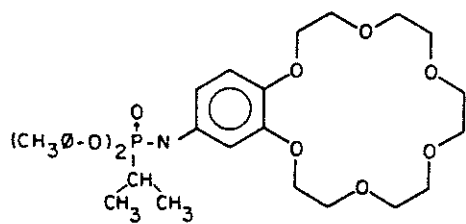


60

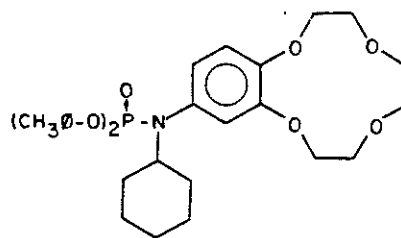


62

Jagur-Grodzinsky et Shori, 1985

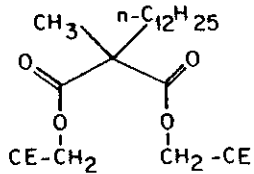


63

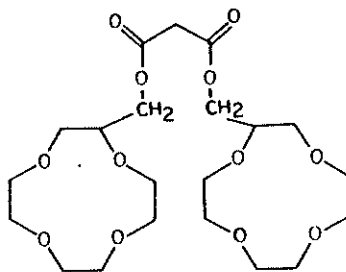


64

Pugia et al., 1987

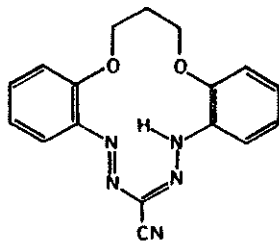


65

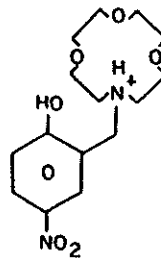


66

Attiyat et Christian, 1988

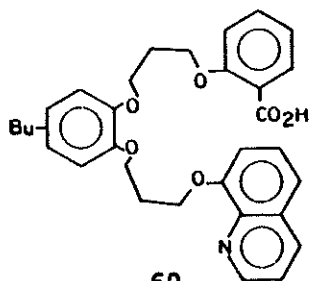


67

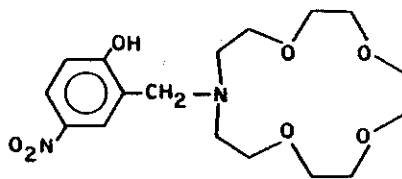


68

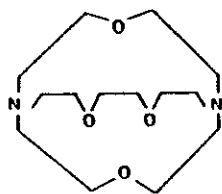
Bartsch et al., 1985



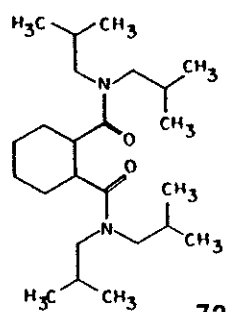
69



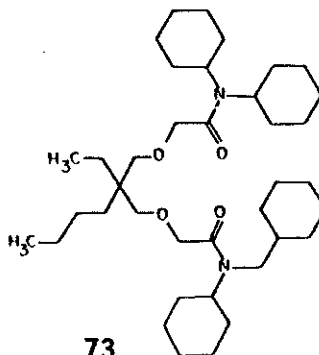
70



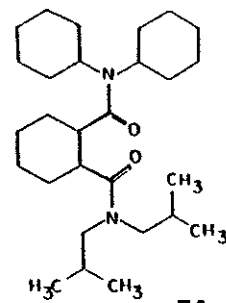
71



72

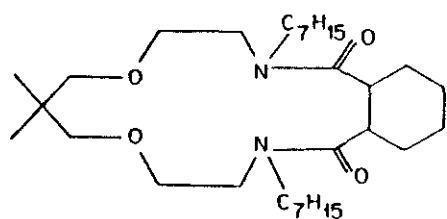


73

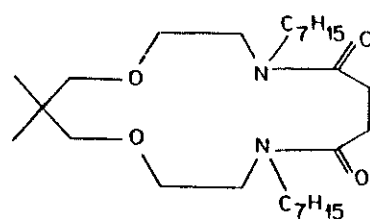


74

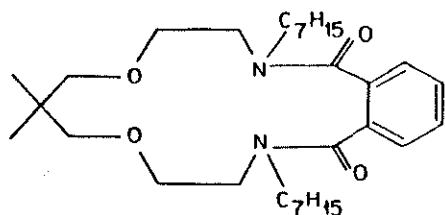
Attiyat et al., 1987



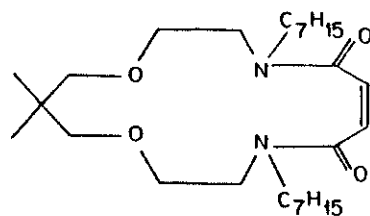
75



76

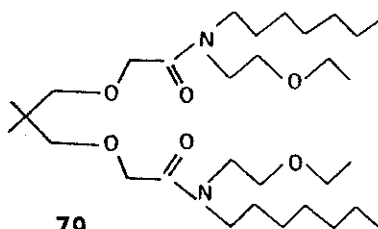


77

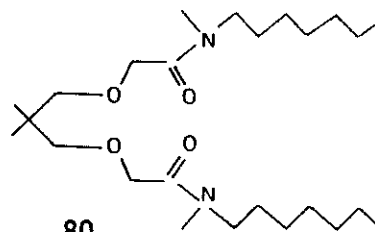


78

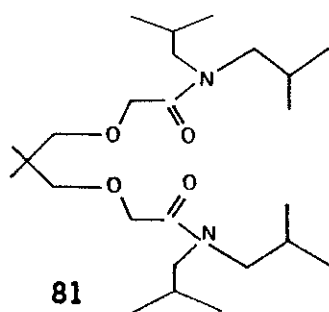
Zhori et al., 1986



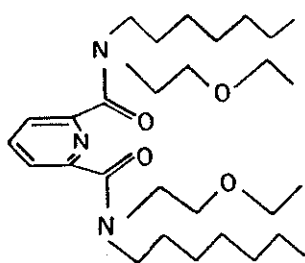
79



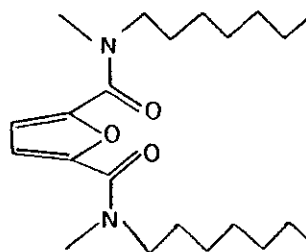
80



81



82



83

Composé	pKa
16	11.96
17	6.54
18	4.59
19	4.83
20	8.96
21	4.95
22	10.43
23	8.79
24	9.06
25	9.49
26	5.90
27	9.76
28	4.60
30	10.50
31	9.64
32	10.74
33	4.92
34	4.71
36	5.17
37	9.12
38	9.91
39	5.12
40	9.05
41	10.06
42	5.06

Constantes d'acidités de quelques
éther couronnes et dérivées

ANNEXE 2

**BASE DE DONNEES DES FORAGES PROFONDS
EN ALSACE DU NORD**

BASE DE DONNEES DES FORAGES PROFONDS EN ALSACE DU NORD

INDEX - Numéro du forage dans la base de données lithium
BSS - Numéro dans la banque de données du sous-sol
NUMBER - Nom du forage attribué par les compagnies pétrolières
NAME - Localité où est implanté le forage
SURNAME - Numéro DHYCA ou numéro du forage pétrolier
DATE - Année de réalisation du forage
STAGE - Etage géologique atteint
TOTAL DEPTH (m/b.g.l.(*)) - Profondeur finale en mètre/sol
GR LEVEL (/altitude) - Altitude au sol (en m NGF)
XLAMB (km) - Coordonnée géographique de type Lambert I : axe des X
YLAMB (km) - Coordonnée géographique de type Lambert I : axe des Y
ZTOP MUCH(**) (m/b.g.l.) - Profondeur du toit du Muschelkalk
ZTOP BUNT(**)(m/b.g.l.) - Profondeur du toit du Buntsandstein
ZTOP BAS (m/b.g.l.) - Profondeur du toit du socle
STAGE TEST - Etage testé
BEG LEVEL (m/b.g.l.) - Profondeur de début du test
END LEVEL (m/b.g.l.) - Profondeur de fin du test
TEMP DEPTH (m/b.g.l.) - Profondeur de la mesure des températures
TEMP TYPE - Type de température (DST, BHTC, thermométrie)
TEMP (°C) - Valeur de la température
KHDST (m²/s) - Transmissivité
FLOW RATE (m³/h) - Débit
PRESS MEAS DEPTH (m/b.g.l.) - Profondeur de la mesure de pression
PRESSURE (kg/cm²) - Pression extrapolée

(*) m/b.g.l. = m/below ground level

(**) FT : faille au toit de la formation, FI : faille intraformation

N.B. : Lorsque la profondeur totale du forage est inférieure à la profondeur mentionnée pour un des toits des horizons retenus, il s'agit d'une profondeur extrapolée à partir de coupes ou de forages situés à proximité immédiate et dans le même compartiment que celui-ci.

N°	EMPLACEMENT	bsd	SCAL	N° REF	NOM	AN.	ETAGE ATTEINT	PROF.
1	KUTZENHAUSEN	198-4-92	4292	K4292	1943	MUSCHELKALK	1022.70	
2	OHLUNGEN	198-6-77	4477	OL4477	1948	BUNTSANDSTEIN	1016.40	
3	KUTZENHAUSEN	198-4-52	4362	K4362	1951	MUSCHELKALK	954.00	
4	MERKWILLER	198-3-85	4485	M4485	1949	BUNTSANDSTEIN	1214.00	
5	SOULTZ SS FORETS	198---	4502	S4502	1949	MUSCHELKALK	942.00	
6	SOULTZ SS FORETS	198-4-45	4515	M4515B	1949	MUSCHELKALK	858.00	
8	SOULTZ SS FORETS	198---	4521	S4521	1945?	MUSCHELKALK	898.00	
9	SOULTZ SS FORETS	198---	4541	S4541	1950	MUSCHELKALK	950.00	
10	SOULTZ SS FORETS	198-4-49	4549	S4549	1950	MUSCHELKALK	894.00	
11	SOULTZ SS FORETS	198-4-50	4550	S4550	-	BUNTSANDSTEIN	1050.00	
12	SOULTZ SS FORETS	198-4-84	4554	S4554	1950	MUSCHELKALK	878.00	
13	SOULTZ SS FORETS	198---	4566	S4566	1950	MUSCHELKALK	925.00	
14	SOULTZ SS FORETS	198-4-67	4567	S4567	1951	MUSCHELKALK	900.60	
15	SOULTZ SS FORETS	198-4-93	4583	S4583	1951	BUNTSANDSTEIN	1049.30	
16	SOULTZ SS FORETS	198-4-95	4585	S4585	1950	MUSCHELKALK	939.40	
17	SOULTZ SS FORETS	198---	4472	S4472	1948	MUSCHELKALK	854.00	
18	SOULTZ SS FORETS	198-4-20	4616	S4616	1950	GRANITE	1403.60	
19	SOULTZ SS FORETS	198---	4619	S4619	1953	MUSCHELKALK	873.60	
20	SOULTZ SS FORETS	198---	4620	S4620	1950	MUSCHELKALK	858.00	
21	SOULTZ SS FORETS	198---	4642	S4642	1951	MUSCHELKALK	851.70	
22	SOULTZ SS FORETS	198-4-43	4653	S4653	1951	MUSCHELKALK	843.00	
23	BERSTHEIM-OHLUNGEN	198-6-22	4687	B4687	1951	PERMIEN	1556.90	
24	ROESCHWOOG	199-6-51	4749	RO1	1952	MUSCHELKALK	2506.00	
25	MARIENBRONN 102	168-7-72	1238	MAR102	1983	SOCLE DEVONIEN	789.00	
26	MARIENBRONN 101	168-7-71	1211	MAR101	1982	GRANITE	904.00	
27	OBERROEDERN	199---	1267	OBR101	1987	BUNTSANDSTEIN	1815.00	
28	BINNENWEG	272-6-59	1198	BWG1	1979	BUNTSANDSTEIN	1822.00	
29	LIPSHEIM 2	272-6-105	1266D	LIP2	1986	BUNTSANDSTEIN	1815.00	
30	CRONENBOURG	234-6-100	GCR1	GCR1	1980	PERMIEN	3200.00	
31	SOULTZ SS FORETS	198---	GPK1	GPK1	1987	GRANITE	2000.00	
32	BERSTHEIM	198-6-56	4486	B4486	1949	MUSCHELKALK	1060.00	
33	DIEFFENBACH	198-3-28	4036	D4036	1939	BUNTSANDSTEIN	1309.00	
34	DIEFFENBACH 1	198-3-26	1023	DIE1	1954	BUNTSANDSTEIN	440.00	
35	DIEFFENBACH 2	198-3-27	1028	DIE2	1955	MUSCHELKALK	1035.00	
36	DONAU	199-5-51	4716	D4716	1951	BUNTSANDSTEIN	1890.00	
37	DONAU	199-5-52	4742	D4742	1952	MUSCHELKALK	1660.00	
38	DONAU 5 BIS	199-5-57	4762	DON5B	1952	MUSCHELKALK	1616.70	
39	ESCHAU	272-7-7	1032	E1032	1955	BUNTSANDSTEIN	1618.80	
40	KUTZENHAUSEN	198-4-22	3956	K3956	-	GRANITE	1573.00	
41	KUTZENHAUSEN	198-4-46	3976	K3976	1939	MUSCHELKALK	1030.00	
42	LES HELIONS II	198-3-6	1266B	H1266	1971	BUNTSANDSTEIN	1146.00	
43	KUTZENHAUSEN	198-4-59	4609	K4609	1950	BUNTSANDSTEIN	982.00	
44	OBERMODERN	197-8-100	1044	OBM	1955	PERMIEN-GRANITE	1367.00	
45	SCHOENENBOURG1	168-8-50	4795	SCN1	1955	MUSCHELKALK	1270.00	
46	SCHEIBENHARD	169-7-67	1127	SCB102	1959	BUNTSANDSTEIN	2294.40	
47	SCHWEIGHOUSE-S/MODER	198---	1268	SHM1D	1987	BUNTSANDSTEIN	1146.00	
48	MEISTRATZHEIM 2	272-5-43	1190	MEI2	1974	BUNTSANDSTEIN	1708.40	
49	KUTZENHAUSEN	198-4-89	4689	K4689	1951	MUSCHELKALK	977.10	
50	KUTZENHAUSEN	198-4-58	4658	K4658	1951	BUNTSANDSTEIN	1154.10	
51	MORSBRONN 1	198-3-22	BE152	BE152	1904	BUNTSANDSTEIN	593.40	
52	MORSBRONN 2	198-3-23	4804	M4804	1955	BUNTSANDSTEIN	575.00	
53	MORSB 3A CUIRASSIERS	198-3-20	MOR3A	MOR3A	1962	MUSCHELKALK	400.30	
54	MORSB 3B ARBOGAST	198-3-21	MOR3B	MOR3B	1963	BUNTSANDSTEIN	680.10	
55	MERKWILLER LAMPERSL.	198-3-64	4724	M4724	1952	MUSCHELKALK	874.00	
56	OHLUNGEN	198-6-87	4487	O4487	1949	MUSCHELKALK	778.30	

N°	EMPLACEMENT	bsd	SGAL	N°REF	NOM	AN.	ETAGE ATTEINT	PROF.
57	RITTERSHOFFEN	199-1-56	4712	R4712	1951	BUNTSANDSTEIN	1853.45	
58	OHLUNGEN	198-6-57	4547	O4547	1957	BUNTSANDSTEIN	876.00	
59	RITTERSHOFFEN	199-1-57	4747	R4747	1952	MUSCHELKALK	1655.00	
60	RITTERSHOFFEN	199-1-58	4776	R4776	1954	MUSCHELKALK	1692.10	
61	SCHIRRHEIN	198-8-30	4770	S4770	1952	MUSCHELKALK	1830.50	
62	SOULTZ SS FORETS	198-4-40	4500	S4500	1949	MUSCHELKALK	971.50	
63	SOULTZ SS FORETS	198-4-36	4516	S4516	1949	MUSCHELKALK	930.00	
64	SOULTZ SS FORETS	198-4-85	4555	S4555	1950	MUSCHELKALK	873.50	
65	SOULTZ SS FORETS	198-4-96	4556	S4556	1950	MUSCHELKALK	925.00	
66	SOUFFLENHEIM	199-5-52	4742	S4742	1952	MUSCHELKALK	1660.00	
67	SOULTZ SS FORETS	198-4-90	4590	S4590	1950	BUNTSANDSTEIN	1049.50	
68	BIBLISHEIM	198-3-51	4411	S4411	1946	MUSCHELKALK	1300.00	
69	KUTZENHAUSEN	198-4-53	4593	K4593	1940	BUNTSANDSTEIN	1142.00	
70	KUTZENHAUSEN	198-4-69	4689	K4689	1951	MUSCHELKALK	977.10	
71	LAMPERSLOCH	198-3-64	4724	L4724	1952	MUSCHELKALK	874.00	
72	KUTZENHAUSEN	198---	4220	K4220	19--	MUSCHELKALK	966.00	
73	KUTZENHAUSEN	198---	4601	K4601	19--	MUSCHELKALK	1110.00	
74	KUTZENHAUSEN	198---	4602	K4602	19--	MUSCHELKALK	1066.00	
75	SOULTZ SS FORETS	198---	4636	S4636	19--	MUSCHELKALK	914.10	
76	SOULTZ SS FORETS 18	198---	4639	S4639	19--	MUSCHELKALK	830.00	
77	SOULTZ SS FORETS	198---	4433	S4433	19--	MUSCHELKALK	900.00	
78	SOULTZ SS FORETS	198---	4546	S4546	19--	MUSCHELKALK	913.00	
79	SOULTZ SS FORETS	198---	4560	S4560	19--	MUSCHELKALK	830.00	
80	SOULTZ SS FORETS	198---	4579	S4579	19--	MUSCHELKALK	1000.00	
81	SOULTZ SS FORETS	198---	4613	S4613	19--	MUSCHELKALK	1050.00	
82	SOULTZ SS FORETS	198---	4623	S4623	19--	MUSCHELKALK	870.00	
83	SOULTZ SS FORETS	198---	4626	S4626	19--	MUSCHELKALK	890.00	

INDEX	:1
BSS	:198-4-92
NUMBER	:4292
NAME	:KUTZENHAUSEN
SURNAME	:K4292
DATE	:1943
STAGE	:MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:1022.7
GR_LEVEL(/sea.level)	:178.53
XLAMB(Km)	:1003.98
YLAMB(Km)	:152.40
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:1004.00
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	FT:1170.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1630.0
STAGE TEST.	:MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:-
TEMP_TYPE	:-
TEMP(oC)	:-
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:1.35
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):	:-
PRESSURE(kg/cm2)	:-

INDEX	:2
BSS	:198-6-77
NUMBER	:4477
NAME	:OHLUNGEN
SURNAME	:OL4477
DATE	:1948
STAGE	:BUNTSANDSTEIN
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:1016.40
GR_LEVEL(/sea.level)	:199.0
XLAMB(Km)	:992.59
YLAMB(Km)	:136.76
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	FF:965.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	FT:965.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1410.0
STAGE TEST.	:BUNTSANDSTEIN
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:-
TEMP_TYPE	:-
TEMP(oC)	:-
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:1.5
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):	:-
PRESSURE(kg/cm2)	:-

INDEX	:3
BSS	:198-4-52
NUMBER	:4362
NAME	:KUTZENHAUSEN
SURNAME	:K4362
DATE	:1951
STAGE	:MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:954.00
GR_LEVEL(/sea.level)	:161.0
XLAMB(Km)	:1003.68
YLAMB(Km)	:151.40
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.)	:1000.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.)	:1150.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.)	:1650.0
STAGE TEST.	:MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:-
TEMP_TYPE	:-
TEMP(oC)	:-
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr)	:-
PRESSURE(kg/cm2)	:-

INDEX	:4
BSS	:198-3-85
NUMBER	:4485
NAME	:MERKWILLER
SURNAME	:M4485
DATE	:1949
STAGE	:BUNTSANDSTEIN
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:1214.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:173.30
XLAMB(Km)	:1001.43
YLAMB(Km)	:151.53
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.)	:990.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.)	:1095.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.)	:1600.0
STAGE TEST.	:BUNTSANDSTEIN
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:-
TEMP_TYPE	:-
TEMP(oC)	:-
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr)	:-
PRESSURE(kg/cm2)	:-

INDEX	:5
BSS	:198---
NUMBER	:4502
NAME	:SOULTZ SS FORETS
SURNAME	:S4502
DATE	:1949
STAGE	:MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:942.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:179.0
XLAMB(Km)	:1005.5
YLAMB(Km)	:151.6
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:870.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1060.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1550.0
STAGE_TEST.	:MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:903.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:929.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:-
TEMP_TYPE	:-
TEMP(oC)	:-
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:4.0
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):	:-
PRESSURE(kg/cm2)	:-

INDEX	:6,7
BSS	:198-4-45
NUMBER	:4515
NAME	:SOULTZ SS FORETS
SURNAME	:M4515B
DATE	:1949
STAGE	:MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:858.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:145.0
XLAMB(Km)	:1005.4
YLAMB(Km)	:152.20
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:855.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1020.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1460.0
STAGE_TEST.	:MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:860.0
TEMP_TYPE	:BHT
TEMP(oC)	:110.0
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):	:-
PRESSURE(kg/cm2)	:-

INDEX :8
BSS :198---
NUMBER :4521
NAME :SOULTZ SS FORETS
SURNAME :S4521
DATE :1945?
STAGE :MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.) :898.0
GR_LEVEL(/sea.level) :156.85
XLAMB(Km) :1005.38
YLAMB(Km) :151.98
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.): :890.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.): :1050.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.): :1500.0
STAGE_TEST. :MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.) :-
END_LEVEL(m/b.g.l.) :-
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.) :-
TEMP_TYPE :-
TEMP(oC) :-
KHDST(m2/s) :-
FLOW_RATE(m3/h) :0.02
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr) :-
PRESSURE(kg/cm2) :-

INDEX :9
BSS :198---
NUMBER :4541
NAME :SOULTZ SS FORETS
SURNAME :S4541
DATE :1950
STAGE :MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.) :950.0
GR_LEVEL(/sea.level) :150.0
XLAMB(Km) :1005.45
YLAMB(Km) :152.97
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.): :881.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.): :1080.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.): :1500.0
STAGE_TEST. :MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.) :-
END_LEVEL(m/b.g.l.) :-
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.) :-
TEMP_TYPE :-
TEMP(oC) :-
KHDST(m2/s) :-
FLOW_RATE(m3/h) :-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr) :-
PRESSURE(kg/cm2) :-

INDEX :10
 BSS :198-4-49
 NUMBER :4549
 NAME :SOULTZ SS FORETS
 SURNAME :S4549
 DATE :1950
 STAGE :MUSCHELKALK
 TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.) :894.0
 GR_LEVEL(/sea.level) :162.5
 XLAMB(Km) :1005.34
 YLAMB(Km) :151.87
 ZTOP_MUCH(m/b.g.l.): :883.0
 ZTOP_BUNT(m/b.g.l.): :1033.0
 ZTOP_BAS.(m/b.g.l.): :1483.0
 STAGE_TEST. :MUSCHELKALK
 BEG_LEVEL(m/b.g.l.) :889.5
 END_LEVEL(m/b.g.l.) :894.0
 TEMP_DEPTH(m/b.g.l.) :-
 TEMP_TYPE :-
 TEMP(oC) :-
 KHDST(m2/s) :-
 FLOW_RATE(m3/h) :1.0
 PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):-
 PRESSURE(kg/cm2) :-

INDEX :11
 BSS :198-4-50
 NUMBER :4550
 NAME :SOULTZ SS FORETS
 SURNAME :S4550
 DATE :-
 STAGE :BUNTSANDSTEIN
 TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.) :1050.0
 GR_LEVEL(/sea.level) :151.0
 XLAMB(Km) :1005.03
 YLAMB(Km) :152.31
 ZTOP_MUCH(m/b.g.l.): :854.0
 ZTOP_BUNT(m/b.g.l.): :955.0
 ZTOP_BAS.(m/b.g.l.): :1350.0
 STAGE_TEST. :BUNTSANDSTEIN
 BEG_LEVEL(m/b.g.l.) :982.0 1029.0
 END_LEVEL(m/b.g.l.) :987.0 1050.0
 TEMP_DEPTH(m/b.g.l.) :900.0 960.0 991.0 1000.0
 TEMP_TYPE :DST DST DST DST
 TEMP(oC) :83.0 93.0 93.0 108.0
 KHDST(m2/s) :-
 FLOW_RATE(m3/h) :- 0.15
 PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):987.0 1050.0
 PRESSURE(kg/cm2) :105.0 102.0

INDEX	:12
BSS	:198-4-84
NUMBER	:4554
NAME	:SOULTZ SS FORETS
SURNAME	:S4554
DATE	:1950
STAGE	:MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:878.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:156.0
XLAMB(Km)	:1005.13
YLAMB(Km)	:152.38
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:815.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:865.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1265.0
STAGE TEST.	:MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:857.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:857.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:857.0
TEMP_TYPE	:DST
TEMP(oC)	:110.0
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr)	:857.0
PRESSURE(kg/cm2)	:89.7

INDEX	:13
BSS	:198---
NUMBER	:4566
NAME	:SOULTZ SS FORETS
SURNAME	:S4566
DATE	:1950
STAGE	:MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:925.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:198.0
XLAMB(Km)	:1005.0
YLAMB(Km)	:151.08
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:904.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1100.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1550.0
STAGE TEST.	:MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:-
TEMP_TYPE	:-
TEMP(oC)	:-
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):	:-
PRESSURE(kg/cm2)	:-

INDEX	:14
BSS	:198-4-67
NUMBER	:4567
NAME	:SOULTZ SS FORETS
SURNAME	:S4567
DATE	:1951
STAGE	:MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:900.6
GR_LEVEL(/sea.level)	:146.0
XLAMB(Km)	:1005.23
YLAMB(Km)	:152.25
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:819.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:990.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1440.0
STAGE_TEST.	:MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:-
TEMP_TYPE	:-
TEMP(oC)	:-
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:1.6
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):	:-
PRESSURE(kg/cm2)	:-

INDEX	:15
BSS	:198-4-93
NUMBER	:4583
NAME	:SOULTZ SS FORETS
SURNAME	:S4583
DATE	:1951
STAGE	:BUNTSANDSTEIN
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:1049.3
GR_LEVEL(/sea.level)	:158.0
XLAMB(Km)	:1004.9
YLAMB(Km)	:152.38
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):F	:901.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:965.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1400.0
STAGE_TEST.	:BUNTSANDSTEIN
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:1011.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:1029.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:1029.0
TEMP_TYPE	:DST
TEMP(oC)	:111.0
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:- 1.8
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):	:1049.0 1011.0
PRESSURE(kg/cm2)	:98.0 105.3

INDEX :16
BSS :198-4-95
NUMBER :4585
NAME :SOULTZ SS FORETS
SURNAME :S4585
DATE :1950
STAGE :MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.) :939.4
GR_LEVEL(/sea.level) :168.0
XLAMB(Km) :1005.22
YLAMB(Km) :152.57
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):F :880.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.): :950.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.): :1420.0
STAGE_TEST. :-
BEG_LEVEL(m/b.g.l.) :-
END_LEVEL(m/b.g.l.) :-
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.) :-
TEMP_TYPE :-
TEMP(oC) :-
KHDST(m2/s) :-
FLOW_RATE(m3/h) :-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):-
PRESSURE(kg/cm2) :-

INDEX :17
BSS :198---
NUMBER :4472
NAME :SOULTZ SS FORETS
SURNAME :S4472
DATE :1948
STAGE :MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.) :854.0
GR_LEVEL(/sea.level) :170.0
XLAMB(Km) :1005.07
YLAMB(Km) :151.75
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.): :842.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.): :1012.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.): :1500.0
STAGE_TEST. :-
BEG_LEVEL(m/b.g.l.) :-
END_LEVEL(m/b.g.l.) :-
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.) :-
TEMP_TYPE :-
TEMP(oC) :-
KHDST(m2/s) :-
FLOW_RATE(m3/h) :-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):-
PRESSURE(kg/cm2) :-

INDEX	:18
BSS	:198-4-20
NUMBER	:4616
NAME	:SOULTZ SS FORETS
SURNAME	:S4616
DATE	:1950
STAGE	:GRANITE
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:1403.60
GR_LEVEL(/sea.level)	:157.0
XLAMB(Km)	:1004.52
YLAMB(Km)	:152.26
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:989.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):F	:1107.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1380.0
STAGE_TEST.	:BUNTSANDSTEIN
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:1115.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:1250.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:1403.0
TEMP_TYPE	:LOG
TEMP(oC)	:121.4
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:0.4 3.9 4.0 1.6
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr)	:1145.0 1196.0 1250.0 0.0
PRESSURE(kg/cm2)	:84.5 132.0 127.0 -

INDEX	:19
BSS	:198---
NUMBER	:4619
NAME	:SOULTZ SS FORETS
SURNAME	:S4619
DATE	:1953
STAGE	:MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:873.6
GR_LEVEL(/sea.level)	:151.0
XLAMB(Km)	:1005.01
YLAMB(Km)	:152.31
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:868.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:950.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1450.0
STAGE_TEST.	:MUSCHELKALK, LETTENKOHLE
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:873.6
TEMP_TYPE	:LOG
TEMP(oC)	:81.0
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):	:-
PRESSURE(kg/cm2)	:-

INDEX	:	20	
BSS	:	198---	
NUMBER	:	4620	
NAME	:	SOULTZ SS FORETS	
SURNAME	:	S4620	
DATE	:	1950	
STAGE	:	MUSCHELKALK	
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:	858.0	
GR_LEVEL(/sea.level)	:	150.0	
XLAMB(Km)	:	1004.95	
YLAMB(Km)	:	152.05	
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):FT	:	837.0	
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:	910.0	
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:	1370.0	
STAGE_TEST.	:	MUSCHELKALK	
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:	831.3	
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:	858.0	
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:	850.0	858.0
TEMP_TYPE	:	DST	DST
TEMP(°C)	:	97.0	100.0
KHDST(m ² /s)	:	-	
FLOW_RATE(m ³ /h)	:	-	
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr)	:	850.0	858.0
PRESSURE(kg/cm ²)	:	77.0	95.0

INDEX	:	21	
BSS	:	198---	
NUMBER	:	4642	
NAME	:	SOULTZ SS FORETS	
SURNAME	:	S4642	
DATE	:	1951	
STAGE	:	MUSCHELKALK	
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:	851.7	
GR_LEVEL(/sea.level)	:	156.0	
XLAMB(Km)	:	1004.95	
YLAMB(Km)	:	151.87	
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:	837.0	
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:	967.0	
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:	1357.0	
STAGE_TEST.	:	MUSCHELKALK	
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:	836.9	
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:	851.7	
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:	851.0	
TEMP_TYPE	:	DST	
TEMP(°C)	:	94.0	
KHDST(m ² /s)	:	-	
FLOW_RATE(m ³ /h)	:	0.3	
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr)	:	851.7	
PRESSURE(kg/cm ²)	:	63.0	

INDEX :22
 BSS :198-4-43
 NUMBER :4653
 NAME :SOULTZ SS FORETS
 SURNAME :S4653
 DATE :1951
 STAGE :MUSCHELKALK
 TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.) :843.0
 GR_LEVEL(/sea.level) :176.0
 XLAMB(Km) :1005.0
 YLAMB(Km) :151.66
 ZTOP_MUCH(m/b.g.l.): :843.0
 ZTOP_BUNT(m/b.g.l.): :1010.0
 ZTOP_BAS.(m/b.g.l.): :1500.0
 STAGE_TEST. :-
 BEG_LEVEL(m/b.g.l.) :-
 END_LEVEL(m/b.g.l.) :-
 TEMP_DEPTH(m/b.g.l.) :-
 TEMP_TYPE :-
 TEMP(oC) :-
 KHDST(m2/s) :-
 FLOW_RATE(m3/h) :-
 PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):-
 PRESSURE(kg/cm2) :-

INDEX :23
 BSS :198-6-22
 NUMBER :4687
 NAME :BERSTHEIM-OHLUNGEN
 SURNAME :B4687
 DATE :1951
 STAGE :PERMIEN
 TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.) :1556.90
 GR_LEVEL(/sea.level) :203.43
 XLAMB(Km) :992.56
 YLAMB(Km) :136.55
 ZTOP_MUCH(m/b.g.l.): :922.0
 ZTOP_BUNT(m/b.g.l.): :1030.0
 ZTOP_BAS.(m/b.g.l.): :1455.0
 STAGE_TEST. :MUSCH., BUNT., PERM.
 BEG_LEVEL(m/b.g.l.) :924.0
 END_LEVEL(m/b.g.l.) :1555.0
 TEMP_DEPTH(m/b.g.l.) :990.0 1555.0
 TEMP_TYPE :DST BHTC
 TEMP(oC) :67.0 111.0
 KHDST(m2/s) :-
 FLOW_RATE(m3/h) :5.4 7.1 5.8 6.6 0.0
 PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):1059.0 1093.0 1123.0 1157.0 1555.0
 PRESSURE(kg/cm2) :- 112.0 105.0 107.0 -

```

-----
INDEX                :24
BSS                  :199-6-51
NUMBER               :4749
NAME                 :ROESCHWOOG
SURNAME              :R01
DATE                 :1952
STAGE                :MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.) :2506.0
GR_LEVEL(/sea.level) :118.86
XLAMB(Km)            :1016.89
YLAMB(Km)            :139.97
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.): :2491.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.): :2625.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.): :3100.0
STAGE_TEST.          :MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.) :2491.0
END_LEVEL(m/b.g.l.) :2491.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.) :-
TEMP_TYPE            :-
TEMP(oC)             :-
KHDST(m2/s)          :-
FLOW_RATE(m3/h)      :0.3
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):-
PRESSURE(kg/cm2)     :-
-----
INDEX                :25
BSS                  :168-7-72
NUMBER               :1238
NAME                 :MARIENBRONN 102
SURNAME              :MAR102
DATE                 :1983
STAGE                :SOCLE DEVONO-DINANTIEN
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.) :789.0
GR_LEVEL(/sea.level) :261.7
XLAMB(Km)            :1001.21
YLAMB(Km)            :155.41
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.): FF:715.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.): FF:715.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.): FT:715.0
STAGE_TEST.          :SOCLE
BEG_LEVEL(m/b.g.l.) :742.0
END_LEVEL(m/b.g.l.) :742.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.) :742.0
TEMP_TYPE            :BHT
TEMP(oC)             :35.0
KHDST(m2/s)          :-
FLOW_RATE(m3/h)      :-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):-
PRESSURE(kg/cm2)     :-

```

INDEX	:26
BSS	:168-7-71
NUMBER	:1211
NAME	:MARIENBRONN 101
SURNAME	:MAR101
DATE	:1982
STAGE	:GRANITE
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:904.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:266.5
XLAMB(Km)	:1001.38
YLAMB(Km)	:155.48
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):FF	:784.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):FT	:784.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:901.0
STAGE_TEST.	:BUNTSANDSTEIN
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:842.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:878.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:904.0
TEMP_TYPE	:BHT
TEMP(°C)	:80.0
KHDST(m ² /s)	:-
FLOW_RATE(m ³ /h)	:-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr)	:-
PRESSURE(kg/cm ²)	:-

INDEX	:27
BSS	:199---
NUMBER	:1267
NAME	:OBERROEDERN
SURNAME	:OBR101
DATE	:1987
STAGE	:BUNTSANDSTEIN
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:1815.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:137.5
XLAMB(Km)	:1011.87
YLAMB(Km)	:151.07
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:1575.5
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1742.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:2200.0
STAGE_TEST.	:BUNTSANDSTEIN
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:1778.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:1815.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:1815.0
TEMP_TYPE	:BHTC
TEMP(°C)	:161.0
KHDST(m ² /s)	:-
FLOW_RATE(m ³ /h)	:0.0
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr)	:-
PRESSURE(kg/cm ²)	:-

INDEX	:28
BSS	:272-6-59
NUMBER	:1198
NAME	:BINNENWEG
SURNAME	:BWG1
DATE	:1979
STAGE	:BUNTSANDSTEIN
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:1822.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:152.0
XLAMB(Km)	:993.72
YLAMB(Km)	:96.16
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:1450.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1668.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:2000.0
STAGE_TEST.	:-
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:-
TEMP_TYPE	:-
TEMP(oC)	:-
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):	:-
PRESSURE(kg/cm2)	:-

INDEX	:29
BSS	:272-6-105
NUMBER	:1266D
NAME	:LIPSHEIM 2
SURNAME	:LIP2
DATE	:1986
STAGE	:BUNTSANDSTEIN
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:1815.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:148.9
XLAMB(Km)	:992.19
YLAMB(Km)	:101.67
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:1497.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1660.5
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:2000.0
STAGE_TEST.	:BUNTSANDSTEIN
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:1760.0
TEMP_TYPE	:DST
TEMP(oC)	:98.0
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):	:-
PRESSURE(kg/cm2)	:-

INDEX	:30
BSS	:234-6-100
NUMBER	:GCR1
NAME	:CRONENBOURG
SURNAME	:GCR1
DATE	:1980
STAGE	:PERMIEN
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:3200.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:143.4
XLAMB(Km)	:997.05
YLAMB(Km)	:114.25
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:2505.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:2701.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:3166.0
STAGE_TEST.	:MUCH,BUNT
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:2664.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:3050.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:2675.0 2749.0 3216.5 3220.0
TEMP_TYPE	:DST DST LOG BHTC
TEMP(oC)	:132.0 139.0 140.5 148.0
KHDST(m2/s)	:7.0E-06
FLOW_RATE(m3/h)	:1.4 0.0
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr)	:2677.0 2757.0
PRESSURE(kg/cm2)	:271.3 280.2

INDEX	:31
BSS	:198---
NUMBER	:GPK1
NAME	:SOULTZ SS FORETS
SURNAME	:GPK1
DATE	:1987
STAGE	:GRANITE
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:2000.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:150.0
XLAMB(Km)	:1004.69
YLAMB(Km)	:152.06
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:947.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1031.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1377.0
STAGE_TEST.	:BUNT-GRANITE
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:1375.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:1395.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:1360.9 1351.0
TEMP_TYPE	:BHTC LOG
TEMP(oC)	:106.0 110.0
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:0.0
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):	:-
PRESSURE(kg/cm2)	:-

INDEX	:32
BSS	:198-6-56
NUMBER	:4486
NAME	:BERSTHEIM
SURNAME	:B4486
DATE	:1949.0
STAGE	:MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:1060.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:215.0
XLAMB(Km)	:991.91
YLAMB(Km)	:136.45
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:1044.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1244.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1690.0
STAGE_TEST.	:LETTENKOHLE-MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:1010.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:1060.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:990.0
TEMP_TYPE	:DST
TEMP(oC)	:67.0
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:1.24
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):	:-
PRESSURE(kg/cm2)	:-

INDEX	:33
BSS	:198-3-28
NUMBER	:4036
NAME	:DIEFFENBACH
SURNAME	:D4036
DATE	:1939
STAGE	:BUNTSANDSTEIN
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:1309.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:163.0
XLAMB(Km)	:999.70
YLAMB(Km)	:151.75
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:1062.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	FT:1148.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1520.0
STAGE_TEST.	:BUNTSANDSTEIN
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:1209.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:1209.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:-
TEMP_TYPE	:-
TEMP(oC)	:-
KHDST(m2/s)	:3.0E-05
FLOW_RATE(m3/h)	:2.9
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):	:-
PRESSURE(kg/cm2)	:-

INDEX :34
BSS :198-3-26
NUMBER :1023.0
NAME :DIEFFENBACH 1
SURNAME :DIE1
DATE :1954
STAGE :BUNTSANDSTEIN
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.) :440.0
GR_LEVEL(/sea.level) :222.6
XLAMB(Km) :997.00
YLAMB(Km) :152.02
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):FT:361.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):FT:409.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.): :820.0
STAGE_TEST. :BUNTSANDSTEIN
BEG_LEVEL(m/b.g.l.) :400.0
END_LEVEL(m/b.g.l.) :431.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.) :431.0
TEMP_TYPE :BHT
TEMP(oC) :21.0
KHDST(m2/s) :-
FLOW_RATE(m3/h) :-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):-
PRESSURE(kg/cm2) :-

INDEX :35
BSS :198-3-27
NUMBER :1028.0
NAME :DIEFFENBACH 2
SURNAME :DIE2
DATE :1955
STAGE :MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.) :1035.0
GR_LEVEL(/sea.level) :237.92
XLAMB(Km) :998.30
YLAMB(Km) :151.86
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):FT:985.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):FT:1120.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.): :1460.0
STAGE_TEST. :MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.) :1008.0
END_LEVEL(m/b.g.l.) :1035.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.) :1030.0
TEMP_TYPE :BHT
TEMP(oC) :62.0
KHDST(m2/s) :-
FLOW_RATE(m3/h) :0.0
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):-
PRESSURE(kg/cm2) :-

INDEX	:36
BSS	:199-5-51
NUMBER	:4716
NAME	:DONAU
SURNAME	:D4716
DATE	:1951
STAGE	:BUNTSANDSTEIN
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:1890.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:131.2
XLAMB(Km)	:1013.90
YLAMB(Km)	:142.57
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:1668.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1834.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:2004.0
STAGE_TEST.	:MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:1660.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:1868.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:1723.0 1830.0 1890.0
TEMP_TYPE	:DSTC DSTC DSTC
TEMP(oC)	:106.0 126.0 136.0
KHDST(m2/s)	:1.0E-03
FLOW_RATE(m3/h)	:4.5 1.25 0.6 5.0 1.8
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr)	:1674.0 1710.0 1723.0 1868.0 1890.0
PRESSURE(kg/cm2)	:- - - - -

INDEX	:37
BSS	:199-5-52
NUMBER	:4742
NAME	:DONAU
SURNAME	:D4742
DATE	:1952
STAGE	:MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:1660.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:133.8
XLAMB(Km)	:1012.22
YLAMB(Km)	:142.92
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:1593.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1733.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:2100.0
STAGE_TEST.	:-
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:-
TEMP_TYPE	:-
TEMP(oC)	:-
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr)	:-
PRESSURE(kg/cm2)	:-

INDEX	:38
BSS	:199-5-57
NUMBER	:4762
NAME	:DONAU 5 BIS
SURNAME	:DON5B
DATE	:1952
STAGE	:MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:1616.7
GR_LEVEL(/sea.level)	:134.0
XLAMB(Km)	:1010.78
YLAMB(Km)	:142.8
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:1555.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1695.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:2065.0
STAGE_TEST.	:LETTENKOHLE-MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:1552.0
TEMP_TYPE	:DST
TEMP(oC)	:128.0
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):	:-
PRESSURE(kg/cm2)	:-

INDEX	:39
BSS	:272-7-7
NUMBER	:1032
NAME	:ESCHAU
SURNAME	:E1032
DATE	:1955
STAGE	:BUNTSANDSTEIN
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:1618.80
GR_LEVEL(/sea.level)	:144.30
XLAMB(Km)	:999.33
YLAMB(Km)	:102.06
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:1390.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1579.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1750.0
STAGE_TEST.	:BUNTSANDSTEIN
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:1556.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:1619.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:1619.0
TEMP_TYPE	:BHT
TEMP(oC)	:96.0
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:- 0.0 10.0
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):	:1556.0 1565.0 1619.0
PRESSURE(kg/cm2)	:169.0 - -

INDEX	:40
BSS	:198-4-22
NUMBER	:3956
NAME	:KUTZENHAUSEN
SURNAME	:K3956
DATE	:-
STAGE	:GRANITE
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:1573.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:178.0
XLAMB(Km)	:1003.35
YLAMB(Km)	:151.23
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):FT	:1561.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):FT	:1561.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1561.0
STAGE_TEST.	:-
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:-
TEMP_TYPE	:-
TEMP(°C)	:-
KHDST(m ² /s)	:-
FLOW_RATE(m ³ /h)	:-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr)	:-
PRESSURE(kg/cm ²)	:-

INDEX	:41
BSS	:198-4-46
NUMBER	:3976
NAME	:KUTZENHAUSEN
SURNAME	:K3976
DATE	:1939
STAGE	:MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:1030.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:170.0
XLAMB(Km)	:1003.67
YLAMB(Km)	:151.45
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):FT	:943.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1110.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1620.0
STAGE_TEST.	:MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:985.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:1030.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:-
TEMP_TYPE	:-
TEMP(°C)	:-
KHDST(m ² /s)	:1.0E-6
FLOW_RATE(m ³ /h)	:1.0
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr)	:-
PRESSURE(kg/cm ²)	:-

INDEX	:42
BSS	:198-3-6
NUMBER	:1266B
NAME	:LES HELIONS II
SURNAME	:H1266
DATE	:1971
STAGE	:BUNTSANDSTEIN
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:1146.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:161.0
XLAMB(Km)	:1001.54
YLAMB(Km)	:152.75
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:927.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1103.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1573.0
STAGE_TEST.	:LETTENKOHLE-MUSCHELKALK-BUNTSANDSTEIN
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:904.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:1145.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:1146.0
TEMP_TYPE	:BHTC
TEMP(oC)	:70.0
KHDST(m2/s)	:7.5E-5
FLOW_RATE(m3/h)	:22.0
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):-	
PRESSURE(kg/cm2)	:-

INDEX	:43
BSS	:198-4-59
NUMBER	:4609
NAME	:KUTZENHAUSEN
SURNAME	:K4609
DATE	:1950
STAGE	:BUNTSANDSTEIN
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:982.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:147.0
XLAMB(Km)	:1004.77
YLAMB(Km)	:151.95
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:865.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	FT:965.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1385.0
STAGE_TEST.	:BUNTSANDSTEIN
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:965
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:985
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:982.0
TEMP_TYPE	:BHTC
TEMP(oC)	:115.0
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:0.0
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):	965.0
PRESSURE(kg/cm2)	:88.0

INDEX :44
 BSS :197-8-100
 NUMBER :1044
 NAME :OBERMODERN
 SURNAME :OBM
 DATE :1955
 STAGE :PERMIEN-GRANITE
 TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.) :1367.0
 GR_LEVEL(/sea.level) :180.00
 XLAMB(Km) :980.6
 YLAMB(Km) :140.65
 ZTOP_MUCH(m/b.g.l.) :135.0
 ZTOP_BUNT(m/b.g.l.) :333.0
 ZTOP_BAS.(m/b.g.l.) :825.0
 STAGE_TEST. :MUSCHELKALK, BUNTSANDSTEIN, GRANITE
 BEG_LEVEL(m/b.g.l.) :324.0
 END_LEVEL(m/b.g.l.) :895.0
 TEMP_DEPTH(m/b.g.l.) :-
 TEMP_TYPE :-
 TEMP(oC) :-
 KHDST(m2/s) :-
 FLOW_RATE(m3/h) :1.8 3.4 6.0 0.0
 PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr) :345.0 571.0 895.0 1350.0
 PRESSURE(kg/cm2) :39.0 61.0 90.0 -

INDEX :45
 BSS :168-8-50
 NUMBER :4795
 NAME :SCHOENENBOURG1
 SURNAME :SCN1
 DATE :1955
 STAGE :MUSCHELKALK
 TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.) :1270.0
 GR_LEVEL(/sea.level) :195.58
 XLAMB(Km) :1008.12
 YLAMB(Km) :155.34
 ZTOP_MUCH(m/b.g.l.) :1206.0
 ZTOP_BUNT(m/b.g.l.) :1350.0
 ZTOP_BAS.(m/b.g.l.) :1800.0
 STAGE_TEST. :LETTENKOHLE, MUSCHELKALK
 BEG_LEVEL(m/b.g.l.) :1169.0
 END_LEVEL(m/b.g.l.) :1270.0
 TEMP_DEPTH(m/b.g.l.) :1205.0 1260.0 1270.0
 TEMP_TYPE :DST DST DST
 TEMP(oC) :110.0 115.0 115.0
 KHDST(m2/s) :-
 FLOW_RATE(m3/h) :-
 PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr) :1260.0
 PRESSURE(kg/cm2) :151.0

INDEX	:46
BSS	:169-7-67
NUMBER	:1127
NAME	:SCHEIBENHARD
SURNAME	:SCB102
DATE	:1959
STAGE	:BUNTSANDSTEIN
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:2294.4
GR_LEVEL(/sea.level)	:140.3
XLAMB(Km)	:1022.64
YLAMB(Km)	:156.97
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:2027.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:2199.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:2650.0
STAGE_TEST.	:MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:1999.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:2272.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:2070.0 2229.0
TEMP_TYPE	:DST DST
TEMP(oC)	:126.0 147.0
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:1.0 1.5 0.6
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr)	:2033.0 2090.0 2272.0
PRESSURE(kg/cm2)	:195.0 185.0 210.0

INDEX	:47
BSS	:198---
NUMBER	:1268
NAME	:SCHWEIGHOUSE-SUR-MODER
SURNAME	:SHM1D
DATE	:1987
STAGE	:BUNTSANDSTEIN
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:1146.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:147.3
XLAMB(Km)	:996.54
YLAMB(Km)	:139.09
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:965.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1050.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1500.0
STAGE_TEST.	:BUNTSANDSTEIN
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:1100.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:1146.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:1146.0
TEMP_TYPE	:BHT
TEMP(oC)	:84.0
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr)	:1100.0 1110.0
PRESSURE(kg/cm2)	:118.9 120.6

INDEX :48
BSS :272-5-43
NUMBER :1190
NAME :MEISTRATZHEIM 2
SURNAME :MEI2
DATE :1974
STAGE :BUNTSANDSTEIN
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.) :1708.4
GR_LEVEL(/sea.level) :153.0
XLAMB(Km) :986.45
YLAMB(Km) :96.91
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.): :1146.5
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.): :1336.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.): :1666.0
STAGE_TEST :BUNTSANDSTEIN
BEG_LEVEL(m/b.g.l.) :1338.0
END_LEVEL(m/b.g.l.) :1437.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.) :1650.0
TEMP_TYPE :DST
TEMP(oC) :82.0
KHDST(m2/s) :-
FLOW_RATE(m3/h) :4.7
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):1400.0
PRESSURE(kg/cm2) :146.0

INDEX :49
BSS :198-4-89
NUMBER :4689
NAME :KUTZENHAUSEN
SURNAME :K4689
DATE :1951
STAGE :MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.) :977.1
GR_LEVEL(/sea.level) :152.05
XLAMB(Km) :1004.51
YLAMB(Km) :152.15
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.): :811.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):F :960.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.): :1400.0
STAGE_TEST :MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.) :811.0
END_LEVEL(m/b.g.l.) :977.1
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.) :-
TEMP_TYPE :-
TEMP(oC) :-
KHDST(m2/s) :-
FLOW_RATE(m3/h) :0.0
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):-
PRESSURE(kg/cm2) :-

INDEX	:50
BSS	:198-4-58
NUMBER	:4658
NAME	:KUTZENHAUSEN
SURNAME	:K4658
DATE	:1951
STAGE	:BUNTSANDSTEIN
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:1154.1
GR_LEVEL(/sea.level)	:164.1
XLAMB(Km)	:1003.48
YLAMB(Km)	:151.03
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):FT	:970.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1107.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1167.0
STAGE_TEST.	:BUNTSANDSTEIN
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:1139.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:1154.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:1154.0
TEMP_TYPE	:BHTC
TEMP(°C)	:119.0
KHDST(m ² /s)	:-
FLOW_RATE(m ³ /h)	:3.0
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr)	:-
PRESSURE(kg/cm ²)	:-

INDEX	:51
BSS	:198-3-22
NUMBER	:BE152
NAME	:MORSBRONN 1
SURNAME	:BE152
DATE	:1904
STAGE	:BUNTSANDSTEIN
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:593.4
GR_LEVEL(/sea.level)	:187.9
XLAMB(Km)	:995.65
YLAMB(Km)	:147.92
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:310.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:487.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:970.0
STAGE_TEST.	:MUSCHELKALK-BUNTSANDSTEIN
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:401.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:545.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:401.0 545.0
TEMP_TYPE	:DST DST
TEMP(°C)	:30.0 45.0
KHDST(m ² /s)	:-
FLOW_RATE(m ³ /h)	:40.0 120.0
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr)	:401.0 545.0
PRESSURE(kg/cm ²)	:-

INDEX	:52		
BSS	:198-3-23		
NUMBER	:4804		
NAME	:MORSBRONN 2		
SURNAME	:M4804		
DATE	:1955		
STAGE	:BUNTSANDSTEIN		
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:575.0		
GR_LEVEL(/sea.level)	:190.5		
XLAMB(Km)	:995.59		
YLAMB(Km)	:147.90		
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:310.0		
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:481.0		
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:990.0		
STAGE TEST.	:MUSCHELKALK, BUNTSANSTEIN		
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:376.0		
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:575.0		
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:376.0	476.0	575.0
TEMP_TYPE	:DST	DST	BHT
TEMP(°C)	:37.0	42.5	41.0
KHDST(m2/s)	:-		
FLOW_RATE(m3/h)	:6.0		
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr)	:575.0		
PRESSURE(kg/cm2)	:-		

INDEX	:53		
BSS	:198-3-20		
NUMBER	:MOR3A		
NAME	:MORSBRONN 3 A CUIRASSIERS		
SURNAME	:MOR3A		
DATE	:1962		
STAGE	:MUSCHELKALK		
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:400.3		
GR_LEVEL(/sea.level)	:185.1		
XLAMB(Km)	:995.71		
YLAMB(Km)	:147.95		
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:304.0		
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:475.0		
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:975.0		
STAGE TEST.	:MUSCHELKALK		
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:305.5		
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:400.3		
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:318.9	400.3	
TEMP_TYPE	:DST	DST	
TEMP(°C)	:27.0	38.0	
KHDST(m2/s)	:-		
FLOW_RATE(m3/h)	:1.6	90.0	
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr)	:318.9	400.3	
PRESSURE(kg/cm2)	:-	-	

INDEX	:54			
BSS	:198-3-21			
NUMBER	:MOR3B			
NAME	:MORSBRONN 3 B ARBOGAST			
SURNAME	:MOR3B			
DATE	:1963			
STAGE	:BUNTSANDSTEIN			
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:680.1			
GR_LEVEL(/sea.level)	:182.5			
XLAMB(Km)	:995.77			
YLAMB(Km)	:147.98			
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:299.0			
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:457.0			
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:957.0			
STAGE_TEST.	:BUNTSANDSTEIN			
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:630.0			
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:680.0			
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:630.0	646.0	664.0	680.0
TEMP_TYPE	:DST	DST	DST	DST
TEMP(oC)	:40.0	40.9	41.2	42.0
KHDST(m2/s)	:-			
FLOW_RATE(m3/h)	:41.0			
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr)	:680.0			
PRESSURE(kg/cm2)	:-			

INDEX	:55			
BSS	:198-3-64			
NUMBER	:4724			
NAME	:MERKWILLER PECHELBRONN LAMPERSLOCH			
SURNAME	:M4724			
DATE	:1952			
STAGE	:MUSCHELKALK			
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:874.0			
GR_LEVEL(/sea.level)	:188.0			
XLAMB(Km)	:1001.17			
YLAMB(Km)	:153.29			
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:868.0			
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1040.0			
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1530.0			
STAGE_TEST.	:MUSCHELKALK			
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:863.0			
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:874.0			
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:-			
TEMP_TYPE	:-			
TEMP(oC)	:-			
KHDST(m2/s)	:-			
FLOW_RATE(m3/h)	:7.6			
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr)	:-			
PRESSURE(kg/cm2)	:-			

INDEX	:56
BSS	:198-6-87
NUMBER	:4487
NAME	:OHLUNGEN
SURNAME	:04487
DATE	:1949
STAGE	:MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:778.3
GR_LEVEL(/sea.level)	:175.0
XLAMB(Km)	:992.86
YLAMB(Km)	:136.67
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):FT	:720.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1000.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1440.0
STAGE_TEST.	:MUSCHELKALK-LETTENKOHLE
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:750.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:750.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:750.0
TEMP_TYPE	:BHTC
TEMP(oC)	:64.0
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:1.5
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):	:-
PRESSURE(kg/cm2)	:-

INDEX	:57
BSS	:199-1-56
NUMBER	:4712
NAME	:RITTERSHOFFEN
SURNAME	:R4712
DATE	:1951
STAGE	:BUNTSANDSTEIN
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:1853.45
GR_LEVEL(/sea.level)	:175.8
XLAMB(Km)	:1010.64
YLAMB(Km)	:149.25
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):FT	:1653.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1830.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:2330.0
STAGE_TEST.	:BUNTSANDSTEIN-MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:1658.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:1852.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:1850.0
TEMP_TYPE	:BHT
TEMP(oC)	:157.0
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:2.8 1.5 3.0
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):	:1680.0 1776.0 1852.0
PRESSURE(kg/cm2)	:- - -

INDEX :58
BSS :198-6-57
NUMBER :4547
NAME :OHLUNGEN
SURNAME :04547
DATE :1957
STAGE :BUNTSANDSTEIN
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.) :876.0
GR_LEVEL(/sea.level) :193.0
XLAMB(Km) :992.87
YLAMB(Km) :136.88
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):FT :820.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.): :852.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.): :1350.0
STAGE_TEST. :MUSCHELKALK-BUNTSANDSTEIN
BEG_LEVEL(m/b.g.l.) :728.0
END_LEVEL(m/b.g.l.) :876.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.) :-
TEMP_TYPE :-
TEMP(oC) :-
KHDST(m2/s) :-
FLOW_RATE(m3/h) :0.4
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):-
PRESSURE(kg/cm2) :-

INDEX :59
BSS :199-1-57
NUMBER :4747
NAME :RITTERSHOFFEN
SURNAME :R4747
DATE :1952
STAGE :MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.) :1655.0
GR_LEVEL(/sea.level) :157.8
XLAMB(Km) :1010.9
YLAMB(Km) :149.75
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.): :1629.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.): :1806.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.): :2306.0
STAGE_TEST. :MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.) :1611.0
END_LEVEL(m/b.g.l.) :1635.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.) :-
TEMP_TYPE :-
TEMP(oC) :-
KHDST(m2/s) :-
FLOW_RATE(m3/h) :0.0
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):-
PRESSURE(kg/cm2) :-

INDEX	:60
BSS	:199-1-58
NUMBER	:4776
NAME	:RITTERSHOFFEN
SURNAME	:R4776
DATE	:1954
STAGE	:MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:1692.1
GR_LEVEL(/sea.level)	:137.3
XLAMB(Km)	:1011.0
YLAMB(Km)	:154.62
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:1545.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1725.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:2325.0
STAGE_TEST.	:LETTENKOHLE-MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:1530.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:1691.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:1530.0 1691.0
TEMP_TYPE	:DST DST
TEMP(°C)	:124.0 140.0
KHDST(m ² /s)	:-
FLOW_RATE(m ³ /h)	:9.0
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr)	:1592.0
PRESSURE(kg/cm ²)	:-

INDEX	:61
BSS	:198-8-30
NUMBER	:4770
NAME	:SCHIRRHEIN
SURNAME	:S4770
DATE	:1952
STAGE	:MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:1830.5
GR_LEVEL(/sea.level)	:120.92
XLAMB(Km)	:1007.87
YLAMB(Km)	:137.21
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:1819.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:2000.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:2500.0
STAGE_TEST.	:-
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:1551.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:1551.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:1551.0
TEMP_TYPE	:DST
TEMP(°C)	:88.0
KHDST(m ² /s)	:-
FLOW_RATE(m ³ /h)	:-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr)	:-
PRESSURE(kg/cm ²)	:-

INDEX	:62
BSS	:198-4-40
NUMBER	:4500
NAME	:SOULTZ SS FORETS
SURNAME	:S4500
DATE	:1949
STAGE	:MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:971.5
GR_LEVEL(/sea.level)	:149.0
XLAMB(Km)	:1005.61
YLAMB(Km)	:152.71
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:918.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1100.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1560.0
STAGE_TEST.	:LETTENKOHLE-MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:911.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:970.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:911.0
TEMP_TYPE	:BHTC
TEMP(oC)	:130.0
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:0.5
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr)	:970.0
PRESSURE(kg/cm2)	:-

INDEX	:63
BSS	:198-4-36
NUMBER	:4516
NAME	:SOULTZ SS FORETS
SURNAME	:S4516
DATE	:1949
STAGE	:MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:930.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:186.9
XLAMB(Km)	:1005.24
YLAMB(Km)	:151.3
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:910.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1100.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1580.0
STAGE_TEST.	:MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:910.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:930.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:-
TEMP_TYPE	:-
TEMP(oC)	:-
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:0.0
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr)	:-
PRESSURE(kg/cm2)	:-

INDEX	:64
BSS	:198-4-85
NUMBER	:4555
NAME	:SOULTZ SS FORETS
SURNAME	:S4555
DATE	:1950
STAGE	:MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:873.5
GR_LEVEL(/sea.level)	:150.0
XLAMB(Km)	:1004.97
YLAMB(Km)	:151.97
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):FT	:835.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:950.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1430.0
STAGE_TEST.	:MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:859.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:873.5
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:873.0
TEMP_TYPE	:DST
TEMP(oC)	:116.0
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:10.0
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr)	:873.5
PRESSURE(kg/cm2)	:100.0

INDEX	:65
BSS	:198-4-96
NUMBER	:4556
NAME	:SOULTZ SS FORETS
SURNAME	:S4556
DATE	:1950
STAGE	:MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:925.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:198.0
XLAMB(Km)	:1005.0
YLAMB(Km)	:151.63
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:921.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1150.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1550.0
STAGE_TEST.	:LETTENKOHLE-MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:915.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:925.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:-
TEMP_TYPE	:-
TEMP(oC)	:-
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:1.0
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr)	:-
PRESSURE(kg/cm2)	:-

```

-----
INDEX                :66
BSS                  :199-5-52
NUMBER               :4742
NAME                 :SOUFFLENHEIM
SURNAME              :S4742
DATE                 :1952
STAGE                :MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.) :1660.00
GR_LEVEL(/sea.level) :133.8
XLAMB(Km)           :1012.22
YLAMB(Km)           :142.92
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.): :1593.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.): :1730.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.): :2080.0
STAGE_TEST.         :-
BEG_LEVEL(m/b.g.l.) :-
END_LEVEL(m/b.g.l.) :-
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.) :-
TEMP_TYPE           :-
TEMP(oC)            :-
KHDST(m2/s)         :-
FLOW_RATE(m3/h)     :-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):-
PRESSURE(kg/cm2)    :-
-----
INDEX                :67
BSS                  :198-4-90
NUMBER               :4590
NAME                 :SOULTZ SS FORETS
SURNAME              :S4590
DATE                 :1950
STAGE                :BUNTSANDSTEIN
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.) :1049.5
GR_LEVEL(/sea.level) :178.0
XLAMB(Km)           :1005.1
YLAMB(Km)           :152.63
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):FT:972.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.): :1000.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):F :1400.0
STAGE_TEST.         :MUSCHELKALK, BUNTSANDSTEIN
BEG_LEVEL(m/b.g.l.) :975.0
END_LEVEL(m/b.g.l.) :1050.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.) :1030.0
TEMP_TYPE           :DST
TEMP(oC)            :88.9
KHDST(m2/s)         :-
FLOW_RATE(m3/h)     :0.0    0.0    6.7    2.4
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):997.0  1020.0  1035.0  1050.0
PRESSURE(kg/cm2)    :-

```

INDEX	:68
BSS	:198-3-51
NUMBER	:4411
NAME	:BIBLISHEIM
SURNAME	:S4411
DATE	:1946
STAGE	:MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:1300.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:155.0
XLAMB(Km)	:998.94
YLAMB(Km)	:147.74
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:1280.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1530.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1830.0
STAGE_TEST.	:MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:1255.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:1300.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:-
TEMP_TYPE	:-
TEMP(oC)	:-
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:1.85
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):	:-
PRESSURE(kg/cm2)	:-

INDEX	:69
BSS	:198-4-53
NUMBER	:4593
NAME	:KUTZENHAUSEN
SURNAME	:K4593
DATE	:1940
STAGE	:BUNTSANDSTEIN
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:1142.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:167.0
XLAMB(Km)	:1001.69
YLAMB(Km)	:153.32
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:940.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1125.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1625.0
STAGE_TEST.	:-
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:-
TEMP_TYPE	:-
TEMP(oC)	:-
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):	:-
PRESSURE(kg/cm2)	:-

INDEX	:70
BSS	:198-4-69
NUMBER	:4689
NAME	:KUTZENHAUSEN
SURNAME	:K4689
DATE	:1951
STAGE	:MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:977.1
GR_LEVEL(/sea.level)	:152.05
XLAMB(Km)	:1004.51
YLAMB(Km)	:152.15
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:900.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1090.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1490.0
STAGE TEST.	:MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:-
TEMP_TYPE	:-
TEMP(oC)	:-
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:0.0
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):	:-
PRESSURE(kg/cm2)	:-

INDEX	:71
BSS	:198-3-64
NUMBER	:4724
NAME	:LAMPERSLOCH
SURNAME	:L4724
DATE	:1952
STAGE	:MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:874.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:183.8
XLAMB(Km)	:1001.17
YLAMB(Km)	:153.29
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:868.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1050.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1520.0
STAGE TEST.	:MUSCHELKALK, LETTENKOHLE
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:838.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:874.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:-
TEMP_TYPE	:-
TEMP(oC)	:-
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:4.8 7.6
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):	:863.0 874.0
PRESSURE(kg/cm2)	:- -

INDEX	:72
BSS	:198---
NUMBER	:4220
NAME	:KUTZENHAUSEN
SURNAME	:K4220
DATE	:19--
STAGE	:MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:966.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:183.0
XLAMB(Km)	:1003.92
YLAMB(Km)	:152.47
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:996.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1170.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1630.0
STAGE_TEST.	:-
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:-
TEMP_TYPE	:-
TEMP(oC)	:-
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):	:-
PRESSURE(kg/cm2)	:-

INDEX	:73
BSS	:198---
NUMBER	:4601
NAME	:KUTZENHAUSEN
SURNAME	:K4601
DATE	:19--
STAGE	:MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:1110.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:170.0
XLAMB(Km)	:1003.52
YLAMB(Km)	:151.45
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:948.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1110.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1600.0
STAGE_TEST.	:MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:960.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:1005.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:960.0 1005.0
TEMP_TYPE	:DST DST
TEMP(oC)	:109.0 99.0
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):	:-
PRESSURE(kg/cm2)	:-

INDEX	:74
BSS	:198---
NUMBER	:4602
NAME	:KUTZENHAUSEN
SURNAME	:K4602
DATE	:19--
STAGE	:MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:1066.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:184.0
XLAMB(Km)	:1003.87
YLAMB(Km)	:152.26
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:998.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1180.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):F	:1630.0
STAGE_TEST.	:MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:1010.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:1066.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:1010.0 1066.0
TEMP_TYPE	:DST DST
TEMP(°C)	:88.0 95.0
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr)	:-
PRESSURE(kg/cm2)	:-

INDEX	:75
BSS	:198---
NUMBER	:4636
NAME	:SOULTZ SS FORETS
SURNAME	:S4636
DATE	:19--
STAGE	:MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:914.1
GR_LEVEL(/sea.level)	:150.0
XLAMB(Km)	:1004.81
YLAMB(Km)	:152.12
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):FT	:855.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:930.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1430.0
STAGE_TEST.	:MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:910.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:910.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:910.0
TEMP_TYPE	:DST
TEMP(°C)	:90.0
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr)	:-
PRESSURE(kg/cm2)	:-

INDEX :76
BSS :198---
NUMBER :4639
NAME :SOULTZ SS FORETS 18
SURNAME :S4639
DATE :19--
STAGE :MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.) :830.0
GR_LEVEL(/sea.level) :175.0
XLAMB(Km) :1004.98
YLAMB(Km) :151.75
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.): :826.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.): :960.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.): :1430.0
STAGE_TEST. :MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.) :830.0
END_LEVEL(m/b.g.l.) :830.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.) :830.0
TEMP_TYPE :DST
TEMP(oC) :89.0
KHDST(m2/s) :-
FLOW_RATE(m3/h) :-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):-
PRESSURE(kg/cm2) :-

INDEX :77
BSS :198---
NUMBER :4433
NAME :SOULTZ SS FORETS
SURNAME :S4433
DATE :19--
STAGE :MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.) :900.0
GR_LEVEL(/sea.level) :181.0
XLAMB(Km) :1005.1
YLAMB(Km) :151.64
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.): :860.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.): :1050.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.): :1550.0
STAGE_TEST. :-
BEG_LEVEL(m/b.g.l.) :-
END_LEVEL(m/b.g.l.) :-
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.) :-
TEMP_TYPE :-
TEMP(oC) :-
KHDST(m2/s) :-
FLOW_RATE(m3/h) :-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):-
PRESSURE(kg/cm2) :-

INDEX :78
BSS :198---
NUMBER :4546
NAME :SOULTZ SS FORETS
SURNAME :S4546
DATE :19--
STAGE :MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.) :913.0
GR_LEVEL(/sea.level) :181.0
XLAMB(Km) :1005.13
YLAMB(Km) :151.4
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):FT:901.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):F :1030.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):F :1520.0
STAGE_TEST. :-
BEG_LEVEL(m/b.g.l.) :-
END_LEVEL(m/b.g.l.) :-
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.) :-
TEMP_TYPE :-
TEMP(oC) :-
KHDST(m2/s) :-
FLOW_RATE(m3/h) :-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):-
PRESSURE(kg/cm2) :-

INDEX :79
BSS :198---
NUMBER :4560
NAME :SOULTZ SS FORETS
SURNAME :S4560
DATE :19--
STAGE :MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.) :830.0
GR_LEVEL(/sea.level) :157.0
XLAMB(Km) :1005.21
YLAMB(Km) :152.38
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.): :825.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):F :1000.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):F :1450.0
STAGE_TEST. :-
BEG_LEVEL(m/b.g.l.) :-
END_LEVEL(m/b.g.l.) :-
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.) :-
TEMP_TYPE :-
TEMP(oC) :-
KHDST(m2/s) :-
FLOW_RATE(m3/h) :-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):-
PRESSURE(kg/cm2) :-

INDEX	:80
BSS	:198---
NUMBER	:4579
NAME	:SOULTZ SS FORETS
SURNAME	:S4579
DATE	:19--
STAGE	:MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:1000.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:167.0
XLAMB(Km)	:1005.62
YLAMB(Km)	:153.23
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:963.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1130.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1620.0
STAGE_TEST.	:MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:987.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:987.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:987.0
TEMP_TYPE	:DST
TEMP(oC)	:90.0
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):	:-
PRESSURE(kg/cm2)	:-

INDEX	:81
BSS	:198---
NUMBER	:4613
NAME	:SOULTZ SS FORETS
SURNAME	:S4613
DATE	:19--
STAGE	:MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:1050.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:161.0
XLAMB(Km)	:1004.62
YLAMB(Km)	:151.31
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:980.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):F	:1140.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):F	:1440.0
STAGE_TEST.	:MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:1025.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:1025.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:1025.0
TEMP_TYPE	:DST
TEMP(oC)	:115.5
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):	:-
PRESSURE(kg/cm2)	:-

INDEX	:82
BSS	:198---
NUMBER	:4623
NAME	:SOULTZ SS FORETS
SURNAME	:S4623
DATE	:19--
STAGE	:MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:870.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:170.0
XLAMB(Km)	:1005.21
YLAMB(Km)	:151.91
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:867.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1037.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1537.0
STAGE_TEST.	:-
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:-
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:-
TEMP_TYPE	:-
TEMP(oC)	:-
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):	:-
PRESSURE(kg/cm2)	:-

INDEX	:83
BSS	:198---
NUMBER	:4626
NAME	:SOULTZ SS FORETS
SURNAME	:S4626
DATE	:19--
STAGE	:MUSCHELKALK
TOTAL_DEPTH(m/b.g.l.)	:890.0
GR_LEVEL(/sea.level)	:189.0
XLAMB(Km)	:1004.88
YLAMB(Km)	:151.17
ZTOP_MUCH(m/b.g.l.):	:885.0
ZTOP_BUNT(m/b.g.l.):	:1010.0
ZTOP_BAS.(m/b.g.l.):	:1460.0
STAGE_TEST.	:MUSCHELKALK
BEG_LEVEL(m/b.g.l.)	:885.0
END_LEVEL(m/b.g.l.)	:885.0
TEMP_DEPTH(m/b.g.l.)	:885.0
TEMP_TYPE	:DST
TEMP(oC)	:102.0
KHDST(m2/s)	:-
FLOW_RATE(m3/h)	:-
PRESS_MEAS_DEPTH(m/gr):	:-
PRESSURE(kg/cm2)	:-

ANNEXE 3

ENTRAINEMENT DU LITHIUM LORS DE LA PRECIPITATION D'ALUMINIUM : COMPOSITION CHIMIQUE DES FLUIDES

EAU DE TYPE CRONENBOURG

Ajout de 10,71g de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ par litre

$Al/Li=1,4$

T=20°C échantillon	temps min	pH	Li mol/l
init+NH3	0	6,43	0,0317
1141	30	6,32	0,0274
1142	95	6,2	0,0259
1143	115	6,13	0,0259
1144	205	6,07	0,0245
1145	305	5,91	0,0245
1146	1275	4,69	0,0202

Ajout de 13,01g de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ par litre

$Al/Li=1,7$

T=20°C échantillon	temps min	pH	Li mol/l
init+NH3	0	6,64	0,0317
1171	30	6,57	0,0238
1172	95	6,17	0,0216
1173	115	5,91	0,0202
1174	205	5,66	0,0187
1175	305	5,38	0,018
1176	1275	4,19	0,0101

Ajout de 18,37g de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ par litre

$Al/Li=2,4$

T=20°C échantillon	temps min	pH	Li mol/l
init+NH3	0	6,6	0,0317
1241	30	6,44	0,0209
1242	95	6	0,0187
1243	115	5,72	0,0166
1244	205	5,39	0,0151
1245	305	4,97	0,0137
1246	1275	4,03	

Ajout de 39,03g de AlCl₃.6H₂O pas litre

Al/Li=5,1

T=20°C échantillon	temps min	pH	Li mol/l
init+NH ₃	0	5,75	0,0317
1511	30	6,67	0,0079
1512	95	6,02	0,0021
1513	115	5,76	0,0014
1514	205	5,55	0,001
1515	305	5,35	0,007
1516	1275	4,72	0,0043

Ajout de 18,37g de AlCl₃.6H₂O par litre

Al/Li=2,4

T=50°C échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Al mmol/l	Qads mol/g
init+KOH	0	7,73	0,0324		
5240	5	6,9	0,0091	0,0819	0,0111
5241	20	6,6	0,0058	0,0018	0,0127
5242	35	6,6	0,0050	0,0031	0,0131
5243	65	6,57	0,0047	0,0051	0,0132
5244	95	6,56	0,0043	0,0035	0,0134
5245	155	6,64	0,0038	0,0025	0,0137
5246	275	6,64	0,0040	0,0031	0,0136
5247	395	6,75	0,0038	0,0035	0,0136

T=50°C échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Al mmol/l	Qads mol/g
init+KOH	0	6,83	0,0324		
6240	5	6,13	0,0221	0,0096	0,004
6241	20	5,33	0,0155	0,0040	0,0080
6242	35	5,06	0,0134	0,0085	0,0090
6243	65	4,57	0,0116	0,4447	0,0098
6244	95	4,21	0,0097	0,7412	0,0108
6245	155	3,81	0,0079	1,2971	0,0117
6246	275	3,68	0,0065	1,9643	0,0123
6247	395	3,69	0,0064	2,0384	0,0124

Ajout de 15,3g de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ par litre

Al/Li=2

T=50°C échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Al mmol/l	Qads mol/g
init+KOH	0	7,5	0,0324		
5200	5	6,43	0,0184	0,0103	0,0079
5201	20	5,82	0,0138	0,0051	0,0106
5202	35	5,72	0,0122	0,0055	0,0115
5203	65	5,73	0,0116	0,0037	0,0118
5204	95	5,61	0,0112	0,0027	0,0121
5205	155	5,58	0,0072	0,0022	0,0144

T=50°C échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Al mmol/l	Qads mol/g
init+KOH	0	6,5	0,0324		
6200	5	6,02	0,0283	0,0037	0,0021
6201	20	5,52	0,0234	0,0037	0,0049
6202	35	5,23	0,0214	0,0063	0,0061
6203	65	4,81	0,0194	0,4076	0,0073
6204	95	4,38	0,0178	0,9821	0,0082
6205	155	3,87	0,0149	1,7604	0,0099
6206	275	3,76	0,0119	3,0020	0,0117
6207	395	3,77	0,0118	3,4097	0,0117

Ajout de 26,79g de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ par litre

Al/Li=3,5

T=50°C échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Al mmol/l	Qads mol/g
init+KOH	0	7,45	0,0309		
5350	5	6,6	0,0096	0,0050	0,0071
5351	20	5,84	0,0043	0,0016	0,0088
5352	35	5,71	0,0033	0,0020	0,0092
5353	65	5,6	0,0023	0,0003	0,0095
5354	95	5,45	0,0021	0,0037	0,0096
5355	155	5,37	0,0015	0,0114	0,0098
5356	275	5,32	0,0012	0,0227	0,0099
5357	395	5,28	0,0011	0,0704	0,0099

T=50°C					
échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Al mmol/l	Qads mol/g
init+KOH	0	6,45	0,0324		
6350	5	5,87	0,0259	0,0024	0,0024
6351	20	5,64	0,0216	0,0064	0,0036
6352	35	5,28	0,0191	0,0153	0,0044
6353	65	4,89	0,0159	0,3254	0,0054
6354	95	4,6	0,0139	0,9858	0,0061
6355	155	4,04	0,0102	2,5202	0,0074
6356	275	3,7	0,0067	5,0034	0,0085
6357	395	3,64	0,0051	7,4124	0,0090

Ajout de 18,37g de AlCl₃.6H₂O par litre

Al/Li=2,4

T=80°C					
échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Al mmol/l	Qads mol/g
init+KOH	0	7,5	0,0317	76,088	0
2240	10	7,53	0,0059	0,0061	0,0125
2241	20	7,53	0,0057	0,0083	0,0126
2242	39	7,5	0,0058	0,0734	0,0126
2243	69	7,44	0,0059	0,0070	0,0125
2244	99	7,49	0,0054	0,0081	0,0128
2245	196	7,48	0,0054	0,0037	0,0127
2246	275	7,49	0,0055	0,0018	0,0127
2247	395	7,49	0,0056	0,0033	0,0126

T=80°C					
échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Al mmol/l	Qads mol/g
init+KOH	0	6,46	0,0317	76,088	0
3240	5	6,43	0,0109	0,0068	0,0101
3241	20	6,47	0,0090	0,0075	0,0110
3242	35	6,49	0,0088	0,0024	0,0111
3243	65	6,49	0,0081	0,0027	0,0114
3244	95	6,57	0,0080	0,0039	0,0115
3245	155	6,58	0,0072	0,0028	0,0119
3246	275	6,6	0,0069	0,0039	0,0120
3247	395	6,6	0,0070	0,0040	0,0120

T=80°C					
échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Al mmol/l	Qads mol/g
init+KOH	0	7,03	0,0317	76,088	0
4240	5	7,19	0,0059	0,0041	0,0125
4241	20	7,29	0,0057	0,0018	0,0126
4242	35	7,27	0,0054	0,0268	0,0127
4243	65	7,28	0,0055	0,0061	0,0127
4244	95	7,28	0,0054	0,0046	0,0127
4245	155	7,27	0,0057	0,0020	0,0126
4246	275	7,29	0,0056	0,0017	0,0126
4247	395	7,26	0,0055	0,0019	0,0127

Ajout de 26,79g de AlCl₃.6H₂O par litre

Al/Li=3,5

T=80°C					
échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Al mmol/l	Qads mol/g
init+KOH	0	7,88	0,0317	110,9	0
2350	5	7,83	0,0042	0,0936	0,0091
2351	20	7,84	0,0029	0,0101	0,0096
2352	35	7,86	0,0024		0,0097
2353	65	7,88	0,0017	0,0024	0,0100
2354	95	7,86	0,0016	0,0095	0,0100
2355	155	7,88	0,0013	0,0037	0,0101
2356	275	7,88	0,0013	0,0022	0,0101
2357	395	7,88	0,0015	0,0030	0,0100

T=80°C					
échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Al mmol/l	Qads mol/g
init+KOH	0	6,43	0,0317	110,9	0
3350	5	6,23	0,0063	0,0070	0,0084
3351	20	6,14	0,0044	0,0059	0,0091
3352	35	6,13	0,0034	0,0042	0,0094
3353	65	6,17	0,0032	0,0040	0,0094
3354	95	6,21	0,0034	0,0054	0,0094
3355	155	6,26	0,0026	0,0045	0,0097
3356	275	6,24	0,0023	0,0016	0,0098
3357	395	6,21	0,0021	0,0021	0,0098

T=80°C					
échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Al mmol/l	Qads mol/g
init+KOH	0	9,03	0,0317	110,9	0
4350	5	9,19	0,0012	0,1402	0,0101
4351	20	9,24	0,0011	0,3408	0,0102
4352	35	9,24	0,0010	0,0370	0,0102
4353	65	9,24	0,0010	0,0075	0,0102
4354	95	9,23	0,0010	0,0015	0,0102
4355	155	9,23	0,0014	0,0022	0,0100
4356	275	9,26	0,0016	0,0139	0,0100
4357	395	9,2	0,0018	0,0024	0,0099

T=80°C					
échantillon	temps mn	pH	Li mol/l	Al mmol/l	Qads mol/g
init+KOH	0	7,24	0,0302	110,9	0
7350	5	6,51	0,0047	0,0290	0,0085
7351	20	6,51	0,0030	0,0285	0,0090
7352	35	6,52	0,0027	0,0133	0,0091
7353	65	6,56	0,0025	0,0063	0,0092
7354	95	6,6	0,0023	0,0111	0,0093
7355	155	6,61	0,0023	0,0087	0,0093
7356	275	6,62	0,0020	0,0024	0,0094
7357	395	6,64	0,0018	0,0026	0,0094

Ajout de 39,03g de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ pas litre

Al/Li=5,1

T=80°C					
échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Al mmol/l	Qads mol/g
init+KOH	0	7,54	0,0317	161,7	0
2510	5	7,46	0,0016	0,0117	0,0068
2511	25	7,45	0,0010	0,0081	0,0070
2512	35	7,45	0,0007		0,0070
2513	65	7,48	0,0007	0,0023	0,0071
2514	95	7,42	0,0008	0,0009	0,0070
2515	155	7,41	0,0007	0,0013	0,0071
2516	275	7,41	0,0006	0,0012	0,0071
2517	395	7,41	0,0008	0,0007	0,0070

T=80°C					
échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Al mmol/l	Qads mol/g
init+KOH	0	6,52	0,0317	161,7	0
3510	5	6,22	0,0027	0,0079	0,0066
3511	20	6,03	0,0020	0,0074	0,0067
3512	35	5,99	0,0017	0,0023	0,0068
3513	65	5,98	0,0020	0,0022	0,0067
3514	95	6,01	0,0018	0,0022	0,0068
3515	155	5,99	0,0016	0,0011	0,0068
3516	275	6	0,0020	0,0002	0,0067
3517	395	6	0,0020	0	0,0067

T=80°C					
échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Al mmol/l	Qads mol/g
init+KOH	0	7,02	0,0317	161,7	0
4510	5	7,06	0,0014	0,0068	0,0069
4511	20	6,99	0,0009	0,0049	0,0070
4512	35	7,03	0,0009	0,0025	0,0070
4513	65	7,01	0,0009	0,0005	0,0070
4514	95	6,98	0,0010	0	0,0070
4515	155	6,95	0,0012	0	0,0069
4516	275	6,91	0,0012	0,0002	0,0069
4517	395	6,9	0,0015	0,0013	0,0069

Ajout de 15,31g de AlCl₃.6H₂O par litre

Al/Li=2

T=80°C					
échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Al mmol/l	Qads mol/g
init+KOH	0	8,51	0,0302	63,4	0
8200	5	8,61	0,0087	0,1178	0,0125
8201	20	8,61	0,0088	0,4773	0,0125
8202	35	8,56	0,0081	0,2145	0,0129
8203	65	8,64	0,0082	0,6248	0,0128
8204	95	8,61	0,0085	0,0711	0,0127
8205	155	8,58	0,0083	0,0322	0,0127
8206	275	8,52	0,0091	0,0240	0,0123
8207	395	8,47	0,0091	0,0407	0,0123

T=80°C échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Al mmol/l	Qads mol/g
init+KOH	0	7,04	0,0302	63,4	0
7200	5	6,2	0,0125	0,0077	0,0103
7201	20	6,2	0,0109	0,0063	0,0112
7202	35	6,24	0,0100	0,0038	0,0117
7203	65	6,31	0,0100	0,0037	0,0117
7204	95	6,33	0,0100	0,0022	0,0117
7205	155	6,43	0,0096	0,0018	0,0120
7206	275	6,5	0,0092	0,0024	0,0122
7207	395	6,5	0,0093	0,0012	0,0122

Ajout de 11,48g de AlCl₃.6H₂O par litre

Al/Li=1,5

T=80°C échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Al mmol/l	Qads mol/g
init+KOH	0	8,95	0,0317	47,57	
8150	5	9	0,0136	1,2249	0,0144
8152	35	9,09	0,0135	1,2397	0,0145
8153	65	9,16	0,0135	0,4317	0,0142
8154	95	9,12	0,0135	0,8524	0,0143
8155	155	9,06	0,0139	1,0036	0,0141
8156	275	8,94	0,0142	0,1778	0,0136
8157	395	8,89	0,0141	0,2168	0,0137

T=80°C échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Al mmol/l	Qads mol/g
init+KOH	0	6,94	0,0302	47,57	0
7150	5	5,8	0,0171	0,0081	0,0102
7151	20	5,71	0,0164	0,0064	0,0107
7152	35	5,85	0,0161	0,0046	0,0110
7153	65	6,01	0,0158	0,0022	0,0112
7154	95	6,17	0,0159	0,0014	0,0111
7155	155	6,14	0,0154	0,0018	0,0115
7156	275	6,14	0,0162	0,0024	0,0108
7157	395	6,16	0,0158	0,0114	0,0112

EAU DE TYPE CESANO

Ajout de 20g de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ par litre

Al/Li=1,6

T=20°C					
échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Al mol/l	Qads mol/g
init+NH3	0	6,01	0,0519		
160	5	6,04	0,0512	0,00008	0,0003
161	20	6,11	0,0519	0,00005	0
162	35	6,19	0,0519	0,00004	0
163	75	6,24	0,0504	0,00005	0,0006
164	105	6,28	0,0497	0,00005	0,0009
165	165	6,35	0,0513	0,00002	0,0002
166	225	6,4	0,0496	0,00003	0,0010

T=20°C					
échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Al mol/l	Qads mol/g
init+KOH	0		0,0519		
260	4	5,04	0,0463	0,0001	0,0025
261	19	5,15	0,045	0,00007	0,0030
262	34	5,16	0,0424	0,00002	0,0042
263	64	5,29	0,0418	0,00002	0,0045
264	94	5,31	0,0422	0,00002	0,0043
265	154	5,28	0,0424	0,00004	0,0042
266	274	5,3	0,0388	0,00003	0,0058
267	394	5,28	0,0405	0,00003	0,0051
268	1368	5,23	0,0486	0,00005	0,0014

T=20°C					
échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Al mol/l	Qads mol/g
init+KOH	0	7,02	0,049		
360	4	7	0,0415	0,0033	
361	19	6,92	0,0422	0,0030	
362	34	6,91	0,0418	0,0032	
363	64	6,89	0,0406	0,0037	
364	94	6,97	0,0406	0,0037	
365	154	7,01	0,0405	0,0038	
366	274	7,12	0,0454	0,0016	
367	394	7,18	0,0455	0,0015	
368	1429	7,33	0,0519	-0,0012	

Ajout de 40g de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ par litre

Al/Li=3,2

T=20°C				
échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Qads mol/g
init+NH3	0	5,98	0,0519	
1120	3	5,86	0,0398	0,0027
1121	18	5,76	0,0454	0,0014
1122	33	5,91	0,0425	0,0021
1123	63	5,8	0,0421	0,0021
1124	93	5,77	0,0439	0,0017
1125	153	5,81	0,0428	0,0020
1126	273	5,77	0,0473	0,0010
1127	393	5,8	0,0471	0,0010

T=20°C				
échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Qads mol/g
init+KOH	0		0,0519	
2120	4	5,04	0,0424	0,0021
2121	19	5,07	0,0401	0,0026
2122	34	5,22	0,0407	0,0025
2123	64	5,26	0,0418	0,0022
2124	94	5,25	0,0421	0,0021
2125	154	5,25	0,0428	0,0020
2126	274	5,26	0,0442	0,0017
2127	394	5,24	0,0428	0,0020
2128	1356	5,14	0,0448	

T=20°C				
échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Qads mol/g
init+KOH	0	7	0,049	
3120	4	6,98	0,0403	0,0019
3121	19	6,94	0,0416	0,0016
3122	34	6,96	0,0425	0,0014
3123	64	6,98	0,0442	0,0010
3124	94	7	0,0443	0,0010
3125	154	7,04	0,0449	0,0009
3126	274	7,06	0,0446	0,0009
3127	394	7,03	0,0442	0,0010
3128	1421	7,12	0,0385	0,0023

Ajout de 80g de AlCl₃.6H₂O par litre

Al/Li=6,4

T=20°C échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Qads mol/g
init+NH ₃	0		0,0519	
1240	6	7,2	0,0254	0,0029
1241	21	6,26	0,0307	0,0023
1242	36	6,51	0,0327	0,0021
1243	66	6,16	0,0344	0,0019
1244	96	6,29	0,0324	0,0021
1245	156	6,3	0,0333	0,0020
1246	276	6,48	0,0367	0,0017
1247	379	6,26	0,037	0,0016

T=20°C échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Qads mol/g
init+KOH	0		0,0519	
2240	4	4,99	0,0351	0,0018
2241	19	5,14	0,035	0,0018
2242	34	5,19	0,0359	0,0017
2243	64	5,24	0,0351	0,0018
2244	94	5,26	0,0357	0,0018
2245	154	5,23	0,0351	0,0018
2246	274	5,24	0,0359	0,0017
2247	394	5,22	0,0359	0,0017
2248	1347	5,16	0,0375	

T=20°C échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Qads mol/g
init+KOH	0	7,01	0,049	
3240	3	6,96		
3241	18	6,89	0,0373	0,0013
3242	33	6,87	0,0369	0,0013
3243	63	6,87	0,0365	0,0013
3244	93	6,87	0,0365	0,0013
3245	153	6,86	0,0365	0,0013
3246	273	6,89	0,0357	0,0014
3247	393	6,85	0,0356	0,0014
3248	1414	6,82	0,0336	0,0017

Ajout de 40g de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ par litre

$Al/Li=3,2$

T=50°C échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Qads mol/g
init+KOH	0		0,049	
5120	4	5,99	0,0418	0,0016
5121	19	5,9	0,0432	0,0012
5122	34	5,91	0,0404	0,0019
5123	64	5,93	0,0418	0,0016
5124	94	5,95	0,0418	0,0016
5125	154	5,94	0,0421	0,0015
5126	274	5,82	0,0421	0,0015
5127	394	5,29	0,036	0,0029

T=50°C échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Qads mol/g
init+KOH	0		0,049	
6120	3	7	0,0442	0,0010
6121	18	6,93	0,0428	0,0013
6122	33	6,93	0,0446	0,0009
6123	63	6,92	0,0401	0,0019
6124	93	6,86	0,0504	-0,0003
6125	153	6,69	0,0216	0,0061
6126	273	6,43	0,0079	0,0091
6127	393	6,36	0,0043	0,01

Ajout de 80g de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ par litre

$Al/Li=6,4$

T=50°C échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Qads mol/g
init+KOH	0		0,049	
5240	7	5,99	0,0284	0,0023
5241	22	5,93	0,0291	0,0022
5242	37	5,9	0,0281	0,0023
5243	67	5,88	0,0274	0,0024
5244	97	5,85	0,0252	0,0026
5245	157	5,8	0,0223	0,0029
5246	277	5,69	0,0166	0,0036
5247	397	5,55	0,0093	0,0044

T=50°C échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Qads mol/g
init+KOH	0		0,049	
6240	5	7	0,031	0,0020
6241	20	6,87	0,0306	0,0020
6242	35	6,79	0,0245	0,0027
6243	65	6,63	0,0136	0,0039
6244	95	6,5	0,0072	0,0046
6245	155	6,43	0,0027	0,0051
6246	275	5,36	0,0017	0,0052
6247	395	6,38	0,0016	0,0053

Ajout de 40g de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ par litre

Al/Li=3,2

T=80°C échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Qads mol/g
init+KOH	0		0,049	
7120	6	5,99	0,0404	0,0019
7121	21	5,59	0,0197	0,0065
7122	34	5,48	0,013	0,0080
7123	66	5,26	0,0079	0,0092
7124	96	5,32	0,0072	0,0093
7125	156	5,2	0,0061	0,0096
7126	276	5,02	0,0053	0,0097
7127	396	4,85	0,005	0,0098

T=80°C échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Qads mol/g
init+KOH	0		0,049	
8120	5	5,02	0,0411	0,0017
8121	20	4,87	0,0411	0,0017
8122	35	4,78	0,0381	0,0024
8123	65	4,45	0,031	0,0040
8124	95	3,97	0,0208	0,0063
8125	155	3,88	0,0187	0,0067
8126	275	3,85	0,018	0,0069
8127	395	3,88	0,018	0,0069

T=80°C échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Qads mol/g
init+KOH	0		0,0504	
9120	5	6,97	0,013	0,0083
9121	20	6,75	0,0036	0,0104
9122	35	6,72	0,0032	0,0105
9123	65	6,73	0,0032	0,0105
9124	95	6,71	0,0032	0,0105
9125	155	6,65	0,0032	0,0105
9126	275	6,67	0,0026	0,0107
9127	395	6,68	0,0022	0,0107

T=80°C échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Qads mol/g
init+KOH	0	7,89	0,0504	
10120	10	7,81	0,0176	0,0073
10121	25	7,66	0,0026	0,0107
10122	40	7,7	0,0017	0,0109
10123	70	7,7	0,0013	0,0109
10124	100	7,77	0,0013	0,0109
10125	160	7,73	0,0012	0,0110
10126	280	7,74	0,0011	0,0110
10127	400	7,75	0,0013	0,0109

T=80°C échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Qads mol/g
init+KOH	0		0,0504	
11120	4	7,21	0,0381	0,0027
11121	19	6,88	0,0086	0,0093
11122	34	6,87	0,0045	0,0102
11123	64	6,89	0,0029	0,0106
11124	94	6,84	0,0028	0,0106
11125	154	6,86	0,003	0,0105
11126	274	6,91	0,0022	0,0107
11127	394	7,02	0,0028	0,0106

Ajout de 80g de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ par litre

Al/Li=6,4

T=80°C échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Qads mol/g
init+KOH	0		0,049	
7240	9	6,1	0,0194	0,0033
7241	24	6,08	0,0094	0,0044
7242	39	6,08	0,0072	0,0046
7243	69	5,94	0,0058	0,0048
7244	99	5,91	0,0046	0,0049
7245	159	5,74	0,004	0,0050
7246	279	5,43	0,0036	0,0050
7247	399	5,16	0,0033	0,0051

T=80°C échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Qads mol/g
init+KOH	0		0,0504	
8240	5	4,98	0,031	0,0021
8241	20	4,84	0,0303	0,0022
8242	35	4,75	0,0295	0,0023
8243	65	4,62	0,0259	0,0027
8244	95	4,43	0,0219	0,0031
8245	155	4,14	0,0138	0,0040
8246	275	4,05	0,0122	0,0042
8247	395	4,01	0,0122	0,0042

T=80°C échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Qads mol/g
init+KOH	0		0,0504	
9240	7	7,02	0,0086	0,0046
9241	22	6,77	0,0036	0,0052
9242	37	6,72	0,0032	0,0052
9243	67	6,62	0,0029	0,0053
9244	97	6,54	0,0029	0,0053
9245	157	6,36	0,0029	0,0053
9246	277	5,98	0,0029	0,0053
9247	397	5,88	0,0029	0,0053

T=80°C				
échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Qads mol/g
init+KOH	0	7,92	0,0504	
10240	6	7,82	0,0104	0,0044
10241	21	7,7	0,0024	0,0053
10242	36	7,62	0,002	0,0054
10243	66	7,57	0,0018	0,0054
10244	96	7,48	0,0018	0,0054
10245	156	7,37	0,0017	0,0054
10246	276	7,28	0,0015	0,0054
10247	396	7,26	0,0015	0,0054

T=80°C				
échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Qads mol/g
init+KOH	0		0,0504	
11240	5	7,01	0,0176	0,0036
11241	20	7	0,0036	0,0052
11242	35	7	0,0035	0,0052
11243	65	6,89	0,0033	0,0052
11244	95	6,87	0,004	0,0051
11245	155	6,7	0,0036	0,0052
11246	275	6,48	0,0042	0,0051
11247	395	6,47	0,0033	0,0052

Ajout de 12,5g de AlCl₃.6H₂O par litre

Al/li=1

T=80°C					
échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Al mol/l	Qads mol/g
init+KOH	0	8,48	0,0468	0,0517	
13020	5	8,42	0,0252	0,0010	0,0154
13021	20	8,41	0,025	0,0008	0,0156
13022	50	8,37	0,0246	0,0008	0,0159
13023	65	8,38	0,0256	0,0007	0,0151
13024	95	8,38	0,0256	0,0007	0,0151
13025	155	8,34	0,026	0,0006	0,0149
13026	275	8,33	0,025	0,0005	0,0156
13027	395	8,33	0,0256	0,0006	0,0151

Ajout de 18,8g de AlCl₃.6H₂O par litre

Al/Li=1,5

T=80°C échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Al mol/l	Qads mol/g
init+KOH	0	8,5	0,0468	0,0778	
13030	5	8,39	0,016	0,0008	0,0146
13031	20	8,34	0,0151	0,0007	0,0151
13032	50	8,3	0,0138	0,0006	0,0157
13033	65	8,3	0,0144	0,0006	0,0154
13034	95	8,28	0,0137	0,0006	0,0157
13035	155	8,28			0,0222
13036	275	8,28	0,0141	0,0006	0,0155
13037	395	8,28	0,0133	0,0005	0,0159

Ajout de 31,26g de AlCl₃.6H₂O par litre

Al/Li=2,5

T=80°C échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Al mol/l	Qads mol/g
init+KOH	0	8,54	0,0468	0,1294	
13050	5	8,55	0,0016	0,0046	0,0129
13051	20	8,52	0,0007	0,0034	0,0132
13052	50	8,53	0,0005	0,002	0,0132
13053	65	8,5	0,0005	0,0022	0,0132
13054	95	8,48	0,0003	0,0017	0,0132
13055	155	8,48	0,0005	0,0017	0,0132
13056	275	8,48	0,0005	0,0015	0,0132
13057	395	8,48	0,0007	0,0013	0,0131

Ajout de 25,01g de AlCl₃.6H₂O par litre

Al/Li=2

T=80°C échantillon	temps min	pH	Li mol/l	Al mol/l	Qads mol/g
init+KOH	0	8,5	0,0468	0,1036	
14020	5	8,33	0,0126	0,0021	0,0122
14021	20	8,28	0,0063	0,0007	0,0144
14022	35	8,3	0,0056	0,0006	0,0147
14023	65	8,25	0,0052	0,0006	0,0148
14024	95	8,21	0,0050	0,0006	0,0149
14025	155	8,21	0,0051	0,0005	0,0149
14026	275	8,21	0,0050	0,0005	0,0149
14027	395	8,23	0,0048	0,0004	0,0149